

268761

P.- 21.361

A 55.723
Case 5651 (JRH(AMS))



268761

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 3 de Julio de 1.961, con el Núm. 268.761

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE OLEFINAS
A PARTIR DE BUTANO NORMAL"

Esta invención se refiere a métodos para la separación y recuperación de hidrocarburos C_4 individuales, a partir de mezclas complejas de hidrocarburos que comprenden hidrocarburos normalmente gaseosos e hidrocarburos normalmente líquidos, de enlaces saturados e insaturados, y a un disolvente selectivo para efectuar tales separaciones. Un aspecto específico de la invención pertenece a un procedimiento para la deshidrogenación en dos etapas de n-butano a butadieno, incluyendo la recuperación del butadieno en un estado substancialmente puro.

10

268761



En un procedimiento comercial para la fabricación de butadieno, que incluye las siguientes operaciones (1) deshidrogenación de butanos a butenos, (2) recuperación o purificación de butenos, (3) deshidrogenación de butenos a butadieno, y (4) recuperación o purificación del butadieno, el empleo de furfural como disolvente selectivo en la destilación extractiva de butenos y butadieno, ha hecho que el proceso sea práctico y económico. El empleo de furfural permite las separaciones de hidrocarburos C_4 , que hasta ahora se habían considerado imposibles o impracticables en una escala comercial. De este tipo de separación depende la producción de butadieno de elevada pureza. Los absorbedores de furfural se emplean para separar el butano normal de los hidrocarburos C_4 no saturados (operación 2) y, también, para la separación de butadieno de los butenos, en la operación de purificación o recuperación del butadieno (operación 4). Estas columnas absorbedoras son del tipo de platos usuales de burbujeo y, en la modificación preferible, están construidas en dos secciones de 50 platos. La función de los absorbedores consiste en separar el producto de esta operación, del reciclo a la operación precedente, mientras que el resto de las columnas (fraccionadoras) funcionan siempre como columnas auxiliares para aumentar la pureza de la alimentación del absorbedor o para someter al proceso las corrientes de subproducto. Debido a que los butenos en el reciclo de butano normal a la deshidrogenación de la operación (1) y el butadieno en el reciclo de butenos, a la deshidrogenación de la operación (3), son parcialmente destruidos por los catalizadores, se padecen pérdidas

268761



substanciales cuando tiene lugar un trastorno o una operación inferior de los absorbedores. Además, el butano normal en el producto de la caldera toma un "recorrido libre" en la operación de deshidrogenación del buteno, actuando allí como un diluyente. También, los butenos en el producto de caldera de los absorbedores de la operación (4), recargan innecesariamente la columna de purificación de butadieno aguas abajo de los absorbedores.

Una de las más importantes causas de los trastornos de los absorbedores y de la ineficacia de la operación, ha sido la formación de espuma de furfural. La excesiva espumabilidad del disolvente furfural ha producido principalmente la obstrucción o el desbordamiento de la columna. Las velocidades de alimentación, temperatura de la alimentación de furfural y los contaminantes, son los principales factores que influyen en la tendencia a formar espuma y a la obstrucción del sistema de furfural. La tendencia a la obstrucción es proporcional a las velocidades de alimentación, es decir cuanto más alta sea la velocidad de alimentación mayor será la tendencia a obstruirse. Por lo tanto, durante los períodos de gran formación de espuma, se reduce substancialmente la capacidad de la columna. La alimentación de furfural frío crea un mayor reflujó interno y con ello incrementa la tendencia a la obstrucción. Los contaminantes, incluyendo el dímero de butadieno, aceites de hidrocarburos pesados, hidrocarburos disueltos y trazas de impurezas, han producido eficazmente esta espuma en el sistema de furfural. La formación de espuma no solamente reduce la capacidad de la columna, sino que provoca una separación

2887611



pobre; y la obstrucción da como resultado operaciones interrumpidas y un producto que se sale de las especificaciones.

5 Para combatir el problema de la espuma en los absorbedores de furfural, se ha encontrado que son esenciales un número de prácticas para la operación comercialmente económica de los absorbentes. Debido a que se ha encontrado que los aceites promueven la formación de espuma en el furfural, la alimentación a los absorbedores de la operación (2) ha sido desprovista de aceite por medio de una columna de burbujeo de 20 platos. Se ha previsto una unidad de lavado de butano para extraer los aceites de hidrocarburos (incluyendo el dímero de butadieno) del furfural pobre, antes de reciclar el mismo a los absorbedores. Esta unidad requiere un tratamiento adicional del furfural y trae consigo una pérdida apreciable de furfural en las operaciones subsiguientes de recuperación. Las investigaciones de laboratorio fracasaron al responder a muchas de las cuestiones básicas respecto de los contaminantes productores de espuma, debido a la complicación de las impurezas traza, ya que la espuma puede ser producida por contaminantes en concentraciones tan bajas como unas pocas partes por millón. Las investigaciones de laboratorio fueron obstaculizadas en la detección de estas impurezas, por las limitaciones de los procedimientos analíticos. Se sabe que los aceites de hidrocarburos pesados y el dímero de butadieno son activos agentes de formación de espuma, pero la adición de la unidad de lavado de butano, que controla las concentraciones de estos contaminantes, a pesar de que alivió la situa-

10

15

20

25

30

268761



ción, fracasó en la eliminación del problema de la formación de espuma. Ya que la formación de espuma continúa siendo un constante problema a pesar del control de estos contaminantes, se dirigió la investigación a los

5 inhibidores de espuma. Se ensayaron numerosos agentes inhibidores de espuma, haciendo burbujear un hidrocarburo C_4 a través de un furfural pobre que contenía el agente inhibidor de espuma que se estaba ensayando, y

10 midiendo la máxima altura alcanzada por la espuma, se comparó seguidamente con la altura máxima alcanzada por la espuma del furfural pobre desprovisto del agente inhibidor de espuma. Todos salvo uno de los tipos de

15 agentes inhibidores de espuma resultaron ineficaces para reducir las tendencias a la formación de espuma del furfural y para mejorar la eficacia del procedimiento del butadieno.

El principio del objeto de la invención es proporcionar un proceso altamente mejorado y más eficaz, para fabricar butadieno a partir de butano normal. Otro objeto

20 de la invención es proporcionar un disolvente selectivo mejorado para la destilación extractiva de las mezclas de hidrocarburos C_4 . Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la absorción selectiva de hidrocarburos C_4 menos saturados, de una mezcla de los mismos con hidro-

25 carburos C_4 más saturados. Otro objeto de la invención es proporcionar una separación más eficaz del buteno-1 y buteno-2, del n-butano, obtenido por deshidrogenación catalítica del n-butano. Otro objeto más de la invención es proporcionar una separación más eficaz del butadieno

30 de los butenos, producidos por deshidrogenación catalíti-



ca de butenos a butadieno. También es un objeto de la invención, aumentar la capacidad de producción de una planta de butadieno de una capacidad determinada. Un objeto más específico de la invención es proporcionar un método para la introducción de un agente específico inhibidor de la formación de espuma en un sistema de absorción con furfural. Otro objetos de la invención irán apareciendo en la explicación adjunta.

Se ha encontrado que ciertos compuestos polímeros de órgano-silicio, cuando se añaden a un sistema de furfural utilizado en la destilación extractiva de hidrocarburos C_4 , mejoran ampliamente la eficacia de la separación. También se ha encontrado que el empleo de un disolvente mixto consistente esencialmente en furfural e hidrocarburos C_5-C_{10} , principalmente dímero de butadieno, con cantidades menores de etil-benceno y xilenos, proporciona resultados inesperados y ventajosos en la práctica de la destilación extractiva con furfural. Aparentemente, el contenido en aceite del furfural origina un aumento en la solubilidad del hidrocarburo C_4 , provocando una separación mejor que la que puede conseguirse utilizando furfural solo. Los compuestos orgánicos de silicio hacen posible el funcionamiento de las columnas absorbedoras cuando se utiliza furfural que contiene más de un 15% de los aceites arrastrados gradualmente por el furfural en el proceso (principalmente dímero de butadieno). El dímero de butadieno comprende aproximadamente el 29% en peso del contenido en aceite, mientras que el etil-benceno y el p-xileno, son los principales constituyentes del resto.

268761



En la operación, antes de usar polidimetil-siloxanos en el disolvente furfural, se encontró ventajoso - mantener una concentración de agua de aproximadamente 5 a 6 ó 7% en peso, para rebajar las temperaturas de los rehervidores y rebajar la polimerización del furfural. Con concentraciones de aceites más elevadas en el disolvente, en combinación con polidimetil-siloxanos del tipo descrito, el procedimiento no es afectado materialmente por la presencia o ausencia de agua. Si el agua está presente en cantidades mayores que su solubilidad en el disolvente aceite-furfural, el exceso se separará como una fase separada en los tanques de impulsos.

En la práctica de la invención, los polímeros de órgano-silicio, son de simplemente dispersados en un adecuado agente dispersante, e introducidos en la conducción de furfural en algún punto conveniente, preferiblemente en la corriente de furfural pobre que se conduce al absorbedor. Se ha encontrado que las concentraciones de estos polímeros de órgano-silicio en el disolvente en el margen de 1 a 20 partes por millón, reducen eficazmente la formación de espuma en tal grado que mejoran grandemente la eficacia, obteniéndose la separación aún en presencia de más del 15% en peso de aceites productores de espuma en el furfural. De hecho, las concentraciones de aceite de hasta el 60% en peso del disolvente, pueden utilizarse en combinación con estas bajas concentraciones de polímeros de órgano-silicio (polidimetil-siloxanos), y se prefiere utilizar estos aceites en una concentración de 10 a 30% en peso de disolvente (mezcla de aceite-furfural).

26876 1 19 00



Una mayor concentración de aceite en el furfural, origina una separación más completa entre el furfural y los polímeros, rebajándose el contenido en furfural del polímero procedente de la unidad de reciclado, en más de un 3% en peso hasta menos de un 1%. Además, las conducciones que conectan diversos elementos del equipo de reciclado, resultan frecuentemente taponadas en la operación previa con concentración baja de aceite, mientras que la operación con una concentración de aceite elevada, queda completamente libre de este problema.

Como se ha subrayado anteriormente, el problema de la formación de espuma en la separación con furfural de hidrocarburos C_4 por destilación extractiva, ha sido dificultado durante un periodo de aproximadamente 10 años y, la única solución parcial y práctica, ha sido la separación continua de los aceites productores de espuma y de las impurezas traza del furfural a medida que se acumulaban gradualmente, para mantener su concentración suficientemente baja (inferior a aproximadamente 3% en peso), por lavado continuo con butano del furfural pobre, para por lo menos disminuir parcialmente la acumulación. Aún con la adición de la unidad de lavado con butano al sistema de furfural, la cual controla la concentración de los aceites pesados de hidrocarburos y, particularmente, el dímero de butadieno, los cuales son conocidos como activos agentes espumantes, la formación de espuma continuó siendo un constante problema, particularmente, durante los tiempos en que la demanda de butadieno era grande y la planta de butadieno funcionaba cerca del límite de su capacidad. Durante un periodo de años se ensaya-



ron un gran número de agentes inhibidores de espuma, desde el punto de vista de su utilización en el sistema de furfural. Los agentes inhibidores de espuma ensayados, incluyen Ocenol; lecitina; diversos compuestos orgánicos que incluyen el eugenol, isoengenol, guayacol, vainillina, éter monometílico de hidroquinona; Nalco 70 y 71; y diversos agentes Atlas, que incluyen Tween 80, Span 85, y NNO. En el ensayo de los diferentes materiales, se evaluó su actividad superficial determinando la tensión interfacial entre una solución de furfural pobre conteniendo un 0,1% en peso del agente tensioactivo y n-hexano. Para determinar la tensión interfacial del furfural pobre con los diversos aditivos, se empleó el método del peso de la gota. El procedimiento se basa sobre el peso de las gotas de un líquido, que caen lentamente del pico de una bureta substancial sumergida en un segundo líquido. Para los detalles completos del método se puede usar como referencia, Gucker and Meldrum, Physical Chemistry, American Book Company (1942), p. 134. Las reales características de formación de espuma de las diferentes soluciones de furfural pobre conteniendo los agentes tensioactivos, se determinaron por el procedimiento convencional de la piedra difusora. Los resultados de las tensiones interfaciales y de la altura de espuma, se registran en la Tabla I:

288761



Tabla I

Tensión interfacial de furfural pobre y agentes anti-es-
pumantes en n-hexano

	<u>Aditivo, 0,1% en peso</u>	<u>tensión interfacial, dinas/cm.</u>	<u>altura de espuma, cm.</u>
5	Furfural pobre (Control)	16,9	28
	Tween 80 (Atlas)	10,2	29,8
	Span 85 (Atlas)	12,4	32,4
10	Span 20 (Atlas)	13,1	37,8
	NNO (Atlas)	5,3	34,3
	Lecitina	4,0	26,7
	Nalco 71	4,0	29,8
	DC Antifoam A	2,4	17,8

15 En las emulsiones, una de las funciones de los agentes tensioactivos consiste en reducir la resistencia a mezclarse de dos líquidos inmiscibles. Teóricamente, cuanto más se aproximen a 0 los valores de la tensión interfacial, más baja será la resistencia y por lo tanto, más

20 eficaz es el agente. El valor de la tensión interfacial entre dos líquidos es una indicación de la facilidad con que producirán emulsiones, pero no es necesario una indicación de la estabilidad de la emulsión. Debido a que la

25 espuma no es más que la dispersión de un gas en un líquido, estas consideraciones pueden aplicarse posiblemente al sistema de furfural. Los resultados muestran que los agentes son tensioactivos porque la tensión interfacial

30 desciende en cada determinación, cuando se compara con la tensión interfacial del furfural pobre solo en n-hexano. De aquellos materiales o agentes que se muestran

268781



5 en la Tabla I, solamente uno, DC Antifoam A, tiene un marcado efecto en las cualidades de formación de espuma del furfural; mientras que los otros agentes tensio-activos producen real espuma, aunque la tensión inter-
facial disminuyó al añadir los inhibidores de espuma. Se ha encontrado que los "DC-200 Fluids" producen resultados similares a los del "DC Antifoam A".

10 La Patente USA 2.528.465, 31 de Octubre de 1.950, cedida a California Research Corporation, expone un número de compuestos alcoxi-fenol, que han resultado ser excelentes inhibidores de espuma añadidos a los agentes lubricantes. La patente es poco corriente en el registro de resultados de tantos ejemplos específicos de la clase reivindicada. De los inhibidores de espuma expues-
15 tos específicamente en la Patente, el éter monometílico de hidroquinona, eugenol, isoeugenol, guayacol, 2-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído, 2-metoxi-4-metilfenol, vainillina y vanillil-alcohol, se ensayaron como inhibidores de espuma en un sistema de furfural que contenía aceite de
20 turbina. Todos estos compuestos fueron obtenidos de la Eastman Kodak Company. Los dos únicos alcoxi-fenoles no ensayados, fueron el o-butoxifenol y la l-hidroxi-2-metoxi-antraquinona.

25 Todos los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente. Se introdujo una muestra pesada de furfural (aproximadamente 170 g.) en una probeta de 500 ml. Se utilizó n-butano Phillips, calidad pura, en calidad de agente espumante gaseoso. La velocidad del gas (n-butano) se ajustó para proporcionar una altura de espuma de 18
30 a 23 cm. en la muestra de furfural que no contenía inhi-

268761



bidor. Se anotó, la diferencia de altura del mercurio en el manómetro, realizándose todos los demás ensayos a esta lectura de manómetro. Después de que la altura de espuma alcanzó su máximo, se registró la altura de
5 espuma medida y el tiempo requerido por la espuma para desaparecer después de cerrar la corriente gaseosa. A continuación, se determinaron estas cantidades sobre muestras de furfural que contenían diversas cantidades de inhibidor. En los casos en que el inhibidor era líquido, se añadió el inhibidor por medio de un cuenta
10 gotas calibrado. Cuando el inhibidor era un sólido, se añadió directamente a la muestra una cantidad conocida. En todos los casos el inhibidor se disolvió inmediatamente.

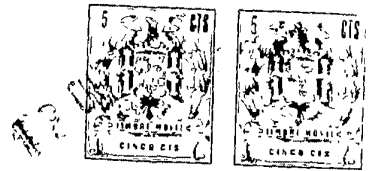
15 Los resultados se registran en las Tablas II y III. Estas muestran que a la temperatura ambiente, la adición de alcoxi-fenoles a furfural anhidro y puro que contiene un agente formador de espuma, no afecta las características de la formación de espuma. Esto presenta un marcado
20 contraste con su efecto sobre la formación de espuma de los aceites de hidrocarburos. Los ensayos con furfural pobre fueron enteramente semejantes, demostrando que la presencia de agua no altera la naturaleza de los resultados, y que los productores de espuma distintos del aceite de
25 turbina, que están presentes en el furfural pobre, no son ya fácilmente suprimidos.

30

l. oro destilado a vacío + 0,04 % de acei

ambiente)

<u>% de inhibidor</u>					
<u>0,04</u>	<u>0,05</u>	<u>0,06</u>	<u>0,07</u>	<u>0,10</u>	<u>0,2</u>
22,8	22,8	22,8	----	22,2	---
17,0	16,5	16,1	----	16,2	---
----	24,1	----	24,1	24,1	23,
----	17,2	----	17,2	17,5	16,
24,1	24,1	----	24,1	24,7	24,
17,0	17,0	----	17,0	18,0	17,
----	----	----	----	----	24,
----	----	----	----	----	17,
----	----	----	----	----	24,
----	----	----	----	----	17,



ce de turbina

) 0,30
- 22,2
- 16,8
- 24,1
- 17,5
- 24,1
- 17,2
- ----
- ----
- ----
- ----

288761

Característica de formación de espuma del fufure

(Temperatu

<u>Inhibidor</u>		<u>0,00</u>	<u>0,01</u>	<u>0,02</u>
Eugenol	{ cm (1)	19,0	19,0	----
	{ seg (2)	14,0	14,0	----
Isoeugenol	{ cm	18,4	----	18,4
	{ seg	13,6	----	13,6
Guayacol	{ cm	19,0	----	18,4
	{ seg	14,0	----	13,6
Ester monometílico de hidroquinona	{ cm	19,0	----	----
	{ seg	14,0	----	----
	{ cm	17,1	----	----
2-Metoxi-4-metilfenol	{ seg	12,0	----	----
	{ cm	16,5	----	----
2-Hidroxi-3-metoxi benzaldehído	{ seg	12,0	----	----
	{ cm	16,5	----	----
Vainillil-alcohol	{ seg	11,5	----	----

(1) Altura de espuma en cm.

(2) Tiempo en segundos que tarda en desaparecer la espu
después de cortar el gas de hidrocarburo C_n.

268761



Investigaciones más extensas necesitarían ensayos similares efectuados a temperaturas elevadas. Sin embargo, la experiencia indica que es improbable la aparición de cualquier efecto de inhibición. El trabajo con todos estos ejemplos de agentes inhibidores de espuma siendo uniformemente sin éxito, demuestran claramente el hecho de que son precisas en este sistema de furfural-C₄, propiedades únicas, no mostradas por muchos buenos agentes anti-espumantes.

10 Una desventaja se emplean compuestos orgánicos de silicio de la invención representados por "Antifoam A" y "DC-200 Fluid" de Dow Corning, reside en el hecho de que estos compuestos son relativamente no volátiles a la temperatura requerida en la destilación de furfural en la unidad de reciclado de furfural. Los agentes inhibidores de espuma de este tipo, se pierden en los productos de cola de la unidad de reciclado de furfural y en el lavado con butano (si se usa) y, aparentemente, no son recuperables. Esto requiere un considerable gasto para reemplazar la continua pérdida de agente inhibidores de espuma y, en vista del hecho de que estos compuestos de silicón cuestan aproximadamente 360 a 420 pesetas el medio kilo, se efectuó un intento de encontrar un fluido de silicón con punto de ebullición aproximado de 149° C, de manera que la silicón destile junto con el furfural. De acuerdo con esto, se obtuvo un fluido DC 500 de silicón que hervía a unos 149° C (p. eb. del furfural 161° C) y se ensayó en concentraciones comprendidas entre una concentración traza, a una concentración 6 volúmenes por 100 en furfural, que contenía las impurezas encontradas en el

26876



sistema de furfural de la planta de butadieno. En ningún caso se advirtió ninguna propiedad de supresión de espuma, aún en concentraciones por encima del límite de solubilidad de la silicona en furfural. (La solubilidad en furfural pobre a la temperatura ambiente, es aproximadamente de 1 1/2 volúmenes por 100). El ensayo se realizó con DC-500 solo, y, este material, por sí mismo, demostró propiedades de formación de espuma que pueden explicar su fracaso como supresión de espuma. La composición del "DC-500" no es conocida.

Los supresores de espuma Nalco 70 y Nalco 71 se ensayaron en concentraciones de 2 a 100 partes por millón en furfural, y estos materiales se encontraron ineficaces como supresores de espuma. El Nalco 70 se recomienda para soluciones de espuma que contienen disolventes petrolíferos, mientras que el Nalco 71 se recomienda para soluciones acuosas. Se encontró que el Nalco posee aparentemente propiedades tensioactivas, pero ésto no proporciona ninguna característica inhibidora de espuma al disolvente furfural que contiene las impurezas usuales, cuando se hacen burbujear gases de hidrocarburos a su través. La composición exacta de los agentes Nalco no se puede conseguir, pero se sabe que contienen polialcoholeno-poliámidas.

Se ensayó otro grupo de agentes anti-espumantes, que incluyen Foamrex "E", Foamrex "XT-709-S", Foamrex XT-709-T, y Defoamer 4, para determinar sus características inhibidoras de espuma en furfural pobre, por los métodos descritos anteriormente y utilizando concentraciones en el margen de 0,1 a 0,75% de la solución. Todos

268761



5 estos agentes fracasan en demostrar cualquier reducción en las características de formación de espuma del furfural, y cuando se añaden a furfural con espuma, reducen la altura de la espuma solamente unos pocos centímetros y, después de un periodo de 30 segundos, retorna la altura de la espuma y algunas veces excede la altura de espuma original.

10 Los efectos de la adición al furfural pobre, antes de empezar la formación espuma, se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

Agentes inhibidores de espuma añadidos al furfural pobre antes de la formación de espuma

15	Concentración en el furfural	Altura máxima de la espuma Antes (cm.)	Altura máxima de la espuma Después cm.
	% en peso		
	Foamrex E { 0,1	25,4	27,9
	{ 0,5	25,4	29,2
	Foamrex XT-709-S { 0,1	25,4	25,4
20	{ 0,5	25,4	25,4
	Foamrex XT-709-T { 0,1	25,4	26,7
	{ 0,5	25,4	25,4
	Defoamer 4 { 0,75	25,4	26,7
	{ 0,50	25,4	25,4
	{ 0,25	25,4	25,4

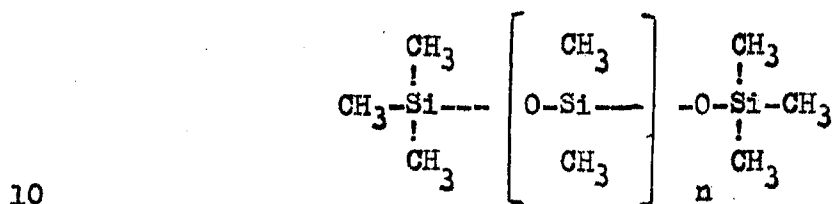
25 En contraste con el fracaso de los agentes inhibidores de espuma relacionados en la Tabla IV, los polidimetil-siloxanos, que tienen una viscosidad comprendida entre 100 y 1000 centistokes cuando se utilizan en una concentración de solamente 20 partes por millón en un sistema de furfural pobre, en el cual la altura de espuma es 30 de 32,4 cm. antes de su adición, reducen la altura de la

268761



espuma a solamente 14 cm. Cuando se utilizan en una concentración de 10 partes por millón, la altura de espuma es reducida a 21,6 cm.

5 La clase de los polímeros de órgano-silicio, que se han encontrado eficaces en el procedimiento de la invención, están representados por la fórmula empírica.



15 en la cual n es un entero que dé como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes y, preferiblemente, por lo menos de 100 c.s. a 25° C, y que puede ser clasificado como polidimetil-siloxano. Estos compuestos son líquidos incoloros, inodoros, e inertes, que varían en viscosidad aumentando desde aproximadamente 1 c.s. a 25° C, hasta aproximadamente un millón de centistokes. El "DC 200 Fluids", vendido por la
 20 Dow Corning Corporation en el margen de viscosidad de 100 a 1.000 c.s. a 25° C, se ha utilizado con éxito en un sistema de furfural, para reducir la formación de espuma y aumentar la eficacia del proceso de fabricación de butadieno. También se han encontrado muy eficaces para nuestro propósito, los polidimetil-siloxanos de consistencia
 25 semejante a la de la miel (viscosidad extremadamente elevada).

30 Los compuestos más viscosos de este tipo de siloxano, son más eficaces cuando contienen una dispersión de un agente humectante adecuado. Los agentes humectantes preferidos son las sales del ácido alcohilaril-sulfónico,

268761



tales como las sales de metal alcalino, amonio, etanol-
amina, guanidina, etc., denominadas generalmente sulfo-
natos. Los sulfonatos de petróleo, así como los sulfo-
natos sintéticos que producen emulsiones del tipo aceite
5 en agua, pueden utilizarse en el proceso con las órgano-
siliconas poliméricas. Los compuestos preferidos son los
bencenos monosulfonados, monoalcoholados, en los que el
grupo alcoholato contiene de 12 a 16 átomos de carbono, y
preferiblemente 14. El Nacconol NR y NRSF y Santomerse
10 N^o 1 D, son productos de esta clase de compuestos.

La cantidad de agente humectante puede estar com-
prendida entre 0,1 y 5,0% en peso del siloxano introduci-
do en el sistema de furfural.

También se ha encontrado ventajoso el empleo de una
15 mezcla de un polidimetil-siloxano de viscosidad relativa-
mente baja (40 a 1000 c.s., por ejemplo) y uno de estos
compuestos de consistencia parecida a la miel. Cuando se
mezclan, el siloxano menos viscoso dispersa fácilmente el
compuesto más viscoso y hace más sencilla su dispersión
20 en el sistema de furfural.

El tipo de compuesto más viscoso está representado
por el "DC Antifoam A", vendido por la Dow Corning Cor-
poration. Cuando se dispersó en las colas del desaceita-
dor, y se introdujo en el sistema de furfural descrito a
25 continuación, el "DC Antifoam A" produjo resultados excep-
cionales.

Para un más completo entendimiento de la invención,
puede hacerse referencia a los dibujos, que constituyen
una vista esquemática de una instalación de aparato y
30 circulación de los materiales de acuerdo con la inven-

268761



ción.

El butadieno se hace pasar a través de la tubería 1 al calentador A, donde es precalentado, seguidamente a través de la tubería 2 al deshidrogenador B, en el cual aproximadamente de un tercio a la mitad del butano es -
5 deshidrogenado a butenos. Los productos de reacción pasan a través de la conducción 3 al interior del sistema compresor C, donde son comprimidos y enfriados entre etapas de la manera convencional. El efluente de la deshidrogenación consiste principalmente en hidrógeno, buteno-1,
10 butenos-2 (ambos de punto de ebullición bajo y elevado) y butano normal. También se forman en la reacción pequeñas cantidades de gases ligeros distintos del hidrógeno (a saber metano, etileno, etano, propileno y propano). Tam-
15 bién aparecen en la corriente de salida del deshidrogenados, pequeñas cantidades de isobutano, isobutileno y butadieno. La cantidad de hidrocarburos que contienen 5 o más átomos de carbono, es extremadamente pequeña.

Los vapores de hidrocarburo procedentes del sistema de compresión C, se pasan a través de la tubería 4 al absorbedor de aceite pobre convencional D, en donde se separan como productos de cabeza los hidrocarburos C_3 y más ligeros. Los hidrocarburos separados procedentes del absorbedor D, se hacen pasar a través de la tubería 5 a la
20 columna fraccionadora E. El fraccionador E funciona de tal manera que separa el buteno-1 y, esencialmente, todo el - butadieno e hidrocarburos más ligeros, como un producto de cabeza, el cual se hace pasar a través de la tubería 6, a un segundo fraccionador R que funciona como un despropanizador. Los hidrocarburos C_3 y más ligeros no sepa-
25
30

268761



5 rados en el absorbedor D, son separados del sistema como un producto de cabeza a través de la tubería 7. El producto de caldera del fraccionador E, que contiene n-butano, butenos-2 e hidrocarburos más pesados, se saca del fraccionador E y se pasa a través de la tubería 8, al interior del desaceitador o fraccionador S. Los hidrocarburos C₅ y más pesados, se sacan del fraccionador S a través de la línea 9. El butano y buteno-2 se separan del fraccionador S como producto de cabeza a través de la tubería 10, y entran en el absorbedor F donde se realiza la separación del n-butano y buteno-2, por medio de un contacto vapor-líquido del hidrocarburo y el disolvente selectivo de la invención que contiene furfural, descrito aquí. Los hidrocarburos no absorbidos, consistentes principalmente en n-butano, salen del absorbedor F como un producto de cabeza a través de la tubería 11, y son reciclados al calentador A a través de la tubería 1. El disolvente enriquecido, conteniendo principalmente buteno-2 pasa del absorbedor F como un producto de caldera a través de la tubería 12, al interior del separador de disolvente G, donde el disolvente separado se extrae como un producto de caldera y se devuelve a través de la tubería 35 al absorbedor F. El buteno-2 se separa como un producto de cabeza y pasa a través de la tubería 13 a la tubería 14, para ser utilizado como alimentación en la deshidrogenación de butenos, para producir butadieno, que se describirá a continuación.

30 La alimentación de hidrocarburos, consistente esencialmente en butenos, pasa al calentador H a través de la tubería 14, donde los hidrocarburos son calentados a una

268761



temperatura de deshidrogenación y se hacen pasar a través de la tubería 15, a la unidad de deshidrogenación catalítica 1, donde se produce butadieno-1,3 principalmente. El efluente de reacción procedente de la unidad
5 de deshidrogenación 1, que consiste principalmente en butadieno, isobutileno, buteno-1, n-butano y butenos, se hace pasar a través de la tubería 16, a un sistema de compresión J y el efluente comprimido pasa, a continuación a través de la tubería 17 a un sistema convencional
10 de absorción de aceite pobre, en el cual se separan los hidrocarburos C_3 y más ligeros, como un producto de cabeza. Los hidrocarburos C_4 y más pesados, y los hidrocarburos C_3 absorbidos, pasan al fraccionador L a través de la tubería 18. Los hidrocarburos C_3 y más ligeros restantes,
15 son separados como producto de cabeza del fraccionados L, y el producto de caldera, consistente principalmente en hidrocarburos C_4 y más pesados, pasa al fraccionador M a través de la tubería 19. El producto de caldera procedente del fraccionador R, pasa a través de la tubería
20 20, se combina con los hidrocarburos en la tubería 19, y pasa también al fraccionador M. En el fraccionador M la mayor parte del buteno-2 de elevada temperatura de ebullición, así como parte del buteno-2 de baja temperatura de ebullición y acetilenos C_4 , son separados como productos
25 de colas a través de la tubería 21, y pasan al separador de aceites o fraccionador X, donde se separan los hidrocarburos C_4 como productos de cabeza, y éstos son devueltos a través de la tubería 22, a la tubería 14. El
30 producto de cabeza procedente del fraccionador M, consistente en substancialmente todo el butadieno producido en

288761



los deshidrogenadores H e I y los hidrocarburos más volátiles, se separan a través de la tubería 23 y se pasan al absorbedor N, donde se separa el buteno-1 del butadieno, empleando un disolvente selectivo de la invención. La separación se efectúa para separar el isobutileno como cabeza junto con el buteno-1, mientras que el butadieno absorbido en el disolvente se saca de la caldera a través de la tubería 24. El producto de cabeza procedente del absorbedor N, pasa a través de la tubería 25, se junta a la tubería 13 y se reúne con la alimentación del calentador H en la tubería 14. El disolvente enriquecido que contiene butadieno, buteno-2 y cantidades inferiores de otros hidrocarburos, pasa de la caldera del absorbedor N a través de la tubería 24 al separador O, donde se separan los hidrocarburos del disolvente y se sacan como producto de cabeza a través de la tubería 26, a través de la cual pasan a la columna fraccionadora de 120 platos P, en la cual se separa el butadieno aproximadamente en el plato nº 101, como producto del proceso a través de la tubería 31. Los acetilenos e hidrocarburos más ligeros se sacan como un producto de cabeza, a través de la tubería 27. El producto de la caldera del fraccionador P, pasa a través de la tubería 28 a la columna separadora de aceite o fraccionadora Y, donde se separan los hidrocarburos C₅ y más pesados como un producto de caldera a través de la tubería 29, y los hidrocarburos C₄ y más ligeros son separados a través de la tubería 30 y pasan a la tubería 19 como alimentación del fraccionador M para recuperar el butadieno residual. El furfural pobre o separado, es devuelto desde el separador O al absorbedor N, a través de la -

288761 1927



tubería 39. En el dibujo no se indican los cambiadores de calor, condensadores, bombas, válvulas ni reflujo, pero se entiende que son utilizados como en las operaciones convencionales.

5 Los polidimetil-siloxanos se añaden al sistema de furfural, incluyendo los absorbedores y separadores F, G, N, y O. El agente inhibidor de espuma puede dispersarse en el furfural por cualquier medio adecuado. El método preferido de añadir el agente inhibidor de espuma es disolviendo 1,8 kg del material en 170 litros de
10 colas de la caldera del desaceitador, tal como los producidos en los fraccionadores S, X e Y. El agente inhibidor de espuma dispersado, puede ser añadido en cualquier punto convencional del sistema de circulación del
15 furfural. Se ha encontrado conveniente añadir el agente inhibidor de espuma dispersado, en la corriente de furfural pobre que entra en el absorbedor de furfural F. El furfural pobre pasa de los absorbedores de la etapa (2) y etapa (4), a un tanque común de agitación, donde se dispersa el agente anti-espuma por todo el sistema de furfural.
20 furfural.

 El disolvente de la invención que consiste esencialmente en furfural, hidrocarburos C_5-C_{10} (principalmente dímero de butadieno) producidos en los deshidrogenadores
25 y acumulados gradualmente en el sistema de furfural, y el agente inhibidor de espuma, se mantiene dentro del margen adecuado de constituyentes, pasando colas del desaceitador procedentes de la tubería 9 a través de la tubería
33, a un tanque de mezclado o depósito U, mezclando los
30 hidrocarburos con el agente inhibidor de espuma admitido a

268761



través de la tubería 34 para formar una dispersión uni-
forme, e introduciendo la dispersión en el reciclo de di-
solvente de la tubería 35 a través de la tubería 36. El
furfural de compensación es introducido en el sistema a
5 través de la tubería 37, que conduce a la tubería 35 de
reciclo de disolvente a través de la tubería 36, pero pue-
de ser introducido en otros puntos adecuados. Las colas
del desaceitador procedentes de los separadores de aceite
o fraccionadores X e Y, pueden también utilizarse también
10 como fuente de hidrocarburos para la dispersión del agen-
te inhibidor de espuma en el tanque U. La velocidad de
inyección de la dispersión en el sistema y la concentración
del agente inhibidor de formación de espuma, son controla-
dos allí para mantener la cantidad deseada de agente in-
15 hidor de espuma en el disolvente. La inyección en el sis-
tema de los hidrocarburos C_5-C_{10} que contienen el agente
inhibidor de espuma dispersado, puede efectuarse en la
tubería 39 que conduce a los absorbedores de la etapa
4, así como en la tubería de la etapa 2 del sistema de
20 furfural.

Las diversas corrientes descritas no están extric-
tamente limitados a los constituyentes enumerados, y de-
be entenderse que la separación completa de un hidrocar-
buro C_4 de otro, y de hidrocarburos C_{10} y más pesados,
25 de los hidrocarburos C_4 , no es efectuada. Por ejemplo, la
corriente de n-butano y buteno-2 en la tubería 8 que va
del fraccionador E al fraccionador S, contiene, además de
los constituyentes enumerados, una menor cantidad de hi-
drocarburos C_5 y más pesados, e incluso después de la se-
30 paración en el fraccionador S, la corriente resultante -

268761



5 contiene todavía una cantidad muy pequeña de hidrocarburos C_5 y más pesados, que pasan al absorbedor F. Es este hidrocarbudo residual C_5 y más pesados, contiene principalmente dímero de butadieno con cantidades más
10 pequeñas de etil-benceno y xilenos, el que se acumula gradualmente en el sistema de furfural y el que ha originado hasta que el desbordamiento u obstrucción suficiente para que fuese necesario instalar una unidad de lavado de butano en la tubería de furfural pobre, a fin
15 de mantener este contenido en aceite por debajo de aproximadamente 3% en peso del disolvente furfural. Se ha encontrado ahora que estos aceites mejoran el disolvente cuando se deja que permanezcan en el furfural, y ésto ha llevado al desarrollo de una nueva fase de destilación extractiva con furfural.

El primer ensayo de escala industrial de un polidimetil-siloxano, se efectuó utilizando "DC Antifoam A" en una instalación que producía aproximadamente 5.000 ton. de butadieno al mes. Esta instalación utiliza dos absorbedores en ambas separaciones de las etapas (2) y (4), y sigue la disposición general que se muestra en el dibujo. La concentración del DC-A en el furfural pobre se varió de 0,4 a 10,7 partes por millón, basadas en el peso de furfural pobre. La inyección de DC-A en el sistema de
20 furfural se realizó bombeando una suspensión del inhibidor de espuma dispersado en un producto de caldera de desaceitador, en la tubería de furfural pobre que conduce a la sección alta del absorbedor de furfural núm. 1 en la etapa 2. La dispersión fué bombeada desde un depósito
25 de succión de un tanque abierto con una capacidad de 210
30

268761



litros en la tubería de furfural pobre a la velocidad de 190 litros por día. La velocidad de inyección de DC-A se controló por la concentración de la papilla. La agitación necesaria para conservar la espuma en suspensión, 5
fué proporcionada por medio de burbujeo de aire a través de la papilla. Las observaciones del funcionamiento de la columna se realizaron diariamente por medio de una 10
caja de observación, situada en el plato 65º (a contar desde el fondo de la comuna) del absorbedor núm. 1 de furfural en la etapa 2, durante un periodo de aproximadamente un mes, antes de iniciar la inyección de inhibidor de espuma. El nivel del líquido en el plato fué 15
estimado con referencia a un perno con ojo situado en el centro del plato, el cual sobresalía 9,5 cm. por encima del plato de barboteo. Las velocidades de alimentación y temperaturas, condiciones de la columna, niveles de líquido y el aspecto del furfural, y funcionamiento del plato, se registraron en cada observación, para proporcionar un punto de comparación para el ensayo siguiente. Al cabo de los 10 minutos de haber empezado la inyección de DC-A, el nivel de líquido en el plato 65º del absorbedor núm. 1 empezó a descender. Al cabo de una hora el nivel era aproximadamente 5 cm. más bajo que antes del ensayo. El color de la espuma del furfural cambió 20
de un blanco cremoso a un color amarillo sucio, indicando menos espuma que antes de la inyección. 25

Después de un corto periodo de funcionamiento con el inhibidor de espuma en el furfural, la unidad de lavado con butano fué cerrada y, cuando creció la concentración de aceite en el furfural, no se experimentaron dificultades. 30

268761



des debidas a la formación de espuma. Mientras funcionó el lavado con butano, se mantuvo en el sistema una concentración de aproximadamente tres partes por millón, por medio de la inyección de 2,3 kg. de inhibidor de espuma por día. La velocidad de inyección del inhibidor de espuma se redujo a 1,8 kg. por día, no advirtiéndose una diferencia significativa en el nivel de líquido en los platos, ni ningún cambio en el funcionamiento de la columna. Como resultado de la disminuída formación de polímero de furfural durante el ensayo, la velocidad de alimentación de furfural, de reciclo, se redujo de 19.000 a 15.200 litros por hora, y ésto tuvo el efecto de incrementar la concentración de DC-A en el sistema de furfural.

15 Como resultado del empleo de DC Antifoam A en la instalación descrita, se obtuvo un funcionamiento más suave y una producción mayor incluso durante los meses fríos de año, que es cuando siempre tenían lugar las mayores dificultades de obstrucciones debidas a la formación de espuma. Antes de la inyección de DC-A en el sistema de furfural de la instalación, las velocidades de alimentación de hidrocarburo de 38.000 litros por hora al absorbedor núm. 1 de la etapa 2, y de 49.500 litros por hora al absorbedor núm. 2 de la etapa 2, eran aproximadamente todo lo altas que se podrían mantener durante cualquier periodo de tiempo, sin que ocurriera una obstrucción excesiva (sin adición del inhibidor de espuma al furfural). Durante la inyección continua de inhibidor de espuma, se mantuvieron velocidades de alimentación de 45.500 litros por hora al absorbedor núm. 1 y 59.000 litros por hora al absorbedor núm. 2, sin dificultades par-

208761



ticulares debidas a obstrucciones. Se obtuvieron ventajas comparables en los absorbedores de la etapa 4.

5 El empleo de DC Antifoam A, juntamente con el uso de un disolvente de furfural conteniendo una cantidad apreciable de hidrocarburos C₅ a C₁₀ (principalmente dí-
mero de butadieno, etil-benceno y para xileno), dió co-
mo resultado la obtención de un producto de pureza supe-
rior. Los absorbedores efectúan las separaciones fundamen-
tales de cada etapa de purificación, y cualquier factor
10 que inflencie estas separaciones, es reflejado en las eficaces a lo largo de la instalación entera. Por esta razón, el beneficio indirecto más importante de la in-
vención, es la separación aumentada de los componentes fundamentales, experimentada en las etapas de purifica-
15 ción. En la operación de la etapa 2 la separación aumentada no es tan pronunciada como en la etapa 4, pero se efectúa un incremento substancialmente en la eficacia de separación. Una ventaja particular tuvo lugar en la dis-
minución de pérdidas de butadieno en la cabeza de los ab-
20 sorbedores. En la etapa 4 la concentración de butadieno en la cabeza del absorbedor, descendió de un primero de 1,9% a 0,8% en peso, debido al empleo del inhibidor de espuma y del disolvente mejorado de furfural, aceite. Debido a que aproximadamente el 40% de cualquier buta-
25 dieno presente en la alimentación de la etapa 3, es destruido allí por encima del catalizador y a que el 100% del butadieno vendido en los butilenos, constituye una pérdida de producción, ésta disminución de la concentra-
ción en butadieno desde 1,9% a 0,8%, resultó en el ahorro
30 de aproximadamente 108 ton. de butadieno por semana.

268761



Realizando una mejor separación en los absorbedores de la etapa 4, se introduce menos buteno-1 en la columna de butadieno. Debido a que el buteno-1 no puede ser adecuadamente separado del butadieno, una disminución de este componente en la alimentación de la columna de butadieno, reduce la dificultad de producir butadieno ajustado a la especificación. Los absorbedores de furfural de la etapa 4 son controlados por la fracción molar de buteno-1 en el plato 26^o. Antes de emplear el DC-A ésta era del orden de 15 a 15,5 moles por ciento, mientras que el valor, cuando se usó inhibidor de espuma, fué del orden de 3 a 6%. Reduciendo el buteno-1 en la alimentación de la columna de butadieno, se consiguió una mejor separación entre buteno-2 y butadieno. Esto tuvo como resultado la presencia de menos butadieno en el producto de cola. El análisis del plato 5^o de la columna de butadieno, mostró una disminución de un 60 a, aproximadamente, un 35% de butadieno. Esto permitió una reducción sustancialmente del reciclo de la etapa 4, ya que este producto de cola es reciclado a través de la etapa 4 completa. Se produjo un efecto de "avalancha", ya que la reducción del reciclo de butadieno significa menos butadieno en la alimentación de los absorbedores. Esto hace posible una separación todavía mejor en los absorbedores, lo cual a su vez hace posible una mejor separación en la columna de butadieno. De ésto se desprende que, una vez obtenida una mejor separación en cualquier punto clave de la etapa 4, el efecto de "avalancha" produce una separación cada vez mejor. Como resultado, se obtuvo un aumento de capacidad demostrado, del 16,7% en la etapa 4. Antes de la -

268761



inyección de DC Antifoam A, la pérdida media de butadieno en las cabezas era de 1,6, mientras que utilizando el inhibidor de espuma la pérdida media fué solamente de 0,7. Esto representa una disminución en la pérdida de butadieno en las cabezas, de un 56%. Estos datos se obtuvieron comparando los promedios de cuatro meses antes de el empleo del inhibidor de espuma, con un promedio de tres meses utilizando inhibidor de espuma. Los datos de las páginas precedentes, comparan los constituyentes de butadieno en las cabezas del absorbedor para el último mes, en el que solamente se utilizó inhibidor de espuma, con los encontrados en las cabezas en un mes siguiente típico, durante el cual no se empleó inhibidor de espuma.

Desde la iniciación de la inyección continua de inhibidor de espuma, tuvo lugar una disminución substancial en la pérdida de furfural. Esta disminución es debida, principalmente, a una reducción en el tratamiento en las unidades de lavado con butano y unidades de reciclado, formación de polímero reducida, y mayor dilución con aceites. Estos factores están más o menos relacionados entre sí, ya que una reducción en las relaciones de reciclado requiere someter a proceso menor cantidad de furfural, y contribuye a una reducción de las pérdidas de furfural. Otra ventaja se encontró en la reducción de la polimerización y de la corrosión. El elevado contenido en aceite del furfural permitido por el empleo del inhibidor de espuma, ha reducido materialmente las temperaturas de los rehidradores en los absorbedores de la etapa 2. Ya que la plimerización es una función de la temperatura, esto

268761



explica la disminución de la cantidad de polimerización.

Una reducción de la formación de polímero ha sido responsable, en una considerable extensión, de los valores de pH incrementados del sistema de furfural. Debido a que el pH es un índice de la cantidad de ácidos presentes, es también un índice de las características de corrosión de la solución. Un determinado porcentaje de los polímeros formados en el sistema de furfural, son ácidos superiores, por lo tanto se encontró menos corrosión con una reducción en la formación de polímeros. El cierre de la unidad de lavado con butano, contribuyó - también a un aumento del pH, permitiendo la formación de una mayor cantidad residual de sales de trietanolamina (TEA) en el furfural, al no separar del sistema las sales adicionadas. El pH medio del sistema de furfural antes de la inyección de DC-A, era aproximadamente de 5,0 y aumentó a más de 6, llegando a ser tan elevado como 6,6, durante el empleo del inhibidor de espuma sin el tratamiento de lavado con butano. Se ha recurrido a la inyección de TEA en el sistema de furfural, para llevar el pH del sistema de furfural hasta un punto en el cual las cantidades debidas a la corrosión, quedaron substancialmente reducidas. Antes del empleo de DC Antifoam A, la velocidad de inyección de TEA era tan elevada como 175 litros por día, mientras que durante el empleo de inhibidor de espuma la velocidad de inyección fué recudida hasta un valor tan bajo como 84 litros por día, aún cuando la instalación producía considerablemente más butadieno y sometía a proceso más hidrocarburos. Y a pesar de la disminuída velocidad de inyección, se incrementó apreciablemente

268761



el pH del sistema de furfural hasta $7 \pm 0,2$. Es también factible mantener este pH, añadiendo 9 kg. de cáustico y 9 kg. de TEA por día al furfural.

5 Otra ventaja del empleo de los inhibidores de espuma específicos de la invención, y particularmente del DC-A, reside en el aumento en la vida de servicio de los instrumentos. El equipo espectral en los instrumentos utilizados para analizar las muestras de control procedentes de los absorbedores de furfural, fué sometido a
10 una contaminación considerablemente menor y, por lo tanto, el factor de servicio de estos instrumentos fué aumentado materialmente.

Probablemente el resultado más importante y sorprendente del empleo de agente inhibidor de espuma del tipo de siloxano en el proceso de la instalación, ha sido el
15 incremento en la producción de butadieno de grado de especificación. Antes de la inyección del DC-A en el sistema de furfural de la instalación, la producción media de butadieno por mes era inferior a 5.000 ton., mientras que
20 con el empleo continuo del inhibidor de espuma, la producción de butadieno se mantuvo a un promedio de, por lo menos, 6.000 ton. por mes, durante un periodo de varios meses.

El procedimiento y el disolvente de la invención,
25 son aplicables a la separación de los hidrocarburos C_4 procedentes de fuentes distintas de la deshidrogenación de n-butano y buteno. Otras fracciones C_4 tales como las procedentes de las corrientes de refinería, son susceptibles de separación por el procedimiento de la invención.
30

268761



El empleo de DC Antifoam A en la producción real a escala industrial de butadieno, ha demostrado concluyentemente las siguientes ventajas:

- 5 (1) Reducción de obstrucciones y funcionamiento más suave de la instalación.
- (2) Aumento material en la capacidad de los absorbedores.
- (3) Eliminación de la operación de lavado con butano.
- (4) Incremento en el factor de servicio de los instrumentos de control.
- 10 (5) Incremento en la eficacia de los absorbedores como consecuencia de pérdidas de cabecera inferiores, mejor separación en la columna de butadieno, capacidad incrementada y disolvente mejor (incluyendo los aceites formados en el procedimiento).
- 15 (6) Una reducción de un 56% en las pérdidas de butadieno de cabeza.
- (7) Disminución en las proporciones de inyección de TEA.
- (8) Velocidades substancialmente menores de reciclo.
- (9) Formación de polímero disminuida.
- 20 (10) Corrosión de equipo disminuida.
- (11) Pérdidas de furfural disminuidas.
- (12) Disminución de los teponamientos de las líneas de reciclo.
- (13) Un incremento de por lo menos un 20% en la producción de butadieno con el mismo equipo de fabricación, y un incremento en la pureza del butadieno.
- 25

Los detalles explicativos expuestos aquí, no deben considerarse que imponen limitaciones innecesarias a la invención, cuyo objeto se expone en las reivindicaciones.

30

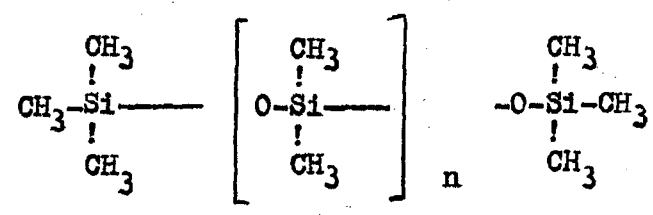
268761



- N O T A -

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

10 19. - Un procedimiento para la fabricación de olefinas a partir de butano normal, que comprende deshidrogenar catalíticamente butano normal hasta dichas olefinas, someter el contenido en hidrocarburos C₄ del efluente de la reacción a destilación fraccionada de modo que se elimine su contenido en buteno-1 como producto de cabecera y se obtenga un producto de colas que contiene -
15 principalmente el butano normal y el buteno-2 contenidos en el mismo, someter la mezcla resultante de n-butano y buteno-2 a destilación extractiva con un disolvente que comprende esencialmente una mezcla de furfural, 1 a 60% en peso de hidrocarburos C₅-C₁₀ formados en dicho proceso y comprendiendo principalmente dímero de butadieno y siloxano polidimetílico líquido de la fórmula
20



25 donde n es un entero, dando como resultado un compuesto con una viscosidad con por lo menos 40 centistokes a 25^o C en una concentración efectiva para reducir la altura de la espuma del sistema de furfural de manera que se disuelva selectivamente el buteno-2 y separar el buteno-2 disuelto del disolvente rico.
30

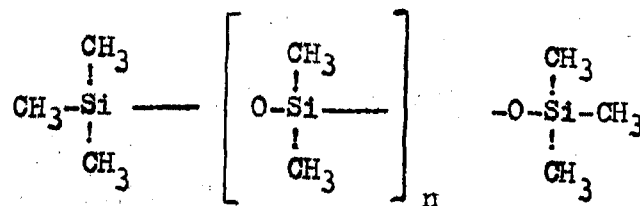


2º. - El procedimiento del punto 1º, en el cual la cantidad de hidrocarburos C₅-C₁₀ está en la gama de 10 a 30% en peso de furfural-disolvente hidrocarbonado.

3º. - El procedimiento del punto 1º, en el cual la concentración del siloxano está en la gama de 1 a 20 partes por millón referida al peso del disolvente.

4º. - El procedimiento del punto 3º, en el cual se incorpora un agente humectante del tipo de sulfonato en el siloxano en una cantidad en la gama de 0,1 a 5% en peso del siloxano.

5º. - Un procedimiento para la fabricación de butadieno a partir de butano normal, que comprende deshidrogenar catalíticamente butano normal a butenos normales en una primera etapa de deshidrogenación, someter el contenido en hidrocarburos C₄ del efluente de la reacción a destilación fraccionada de modo que se elimine su contenido en buteno-1 como producto de cabecera y se produzca un producto de colas que contiene principalmente su contenido de butano normal y de buteno-2, someter la mezcla resultante de butano normal y buteno-2 a una destilación extractiva con un disolvente que comprende en esencia una mezcla de furfural, 1 a 60% en peso de hidrocarburos C₅-C₁₀ formados en dicho proceso y comprendiendo principalmente dímico de butadieno, y polidimetil siloxano líquido de la fórmula



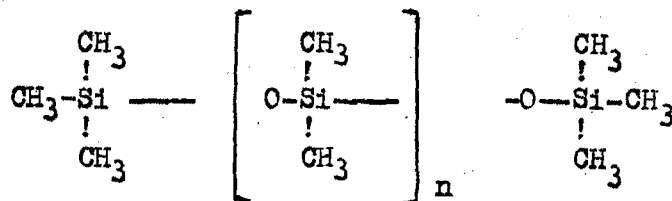
donde n es un entero, dando como resultado un compuesto

268761



con una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a
 25° C en una concentración en la gama de 1 a 20 partes
 por millón, de manera que se disuelva selectivamente el
 buteno-2, separar del disolvente rico el buteno-2 disuel-
 5 to, combinar el buteno-1 separado por dicha operación de
 destilación fraccionada con el buteno-2 separado por di-
 chas operaciones de destilación extractiva y de separa-
 ción, para formar una alimentación de deshidrogenación
 para la segunda fase, deshidrogenar catalíticamente di-
 10 cha alimentación para obtener butadieno y recuperarlo
 del efluente de la reacción.

6°. - Un procedimiento para la fabricación de buta-
 dieno a partir de butano normal, que comprende deshidro-
 genar catalíticamente butano normal a butenos normales
 15 en una primera etapa de deshidrogenación, someter el -
 contenido de hidrocarburos C₄ del efluente de reacción
 a destilación fraccionada, de manera que se elimine su
 contenido en buteno-1 como producto de cabecera y se pro-
 duzca un producto de colas que contiene principalmente
 20 su contenido de butano normal y de buteno-2, someter la
 mezcla resultante de butano normal y buteno-2 a destila-
 ción extractiva con un disolvente que comprende esencial-
 mente una mezcla de furfural, la 60% en peso de hidrocar-
 buros C₅-C₁₀ formados en dicho procedimiento y compren-
 25 diendo principalmente dímero de butadieno y polidimetil
 siloxano líquido de la fórmula



30

268761



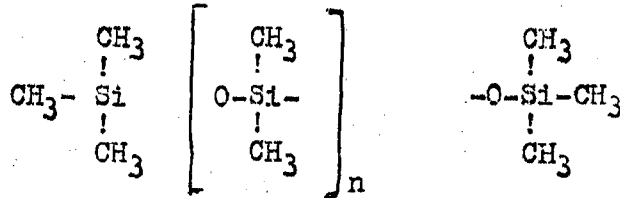
5 donde n es un entero dando como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C en una concentración en la gama de 1 a 20 partes por millón para disolver selectivamente buteno-2, separar, el buteno-2 disuelto del disolvente rico, combinar el buteno-1 separado por dicha operación de destilación fraccionada con el buteno-2 separado por dichas operaciones de destilación extractiva y de separación para formar una alimentación de la deshidrogenación de segunda fase, deshidrogenar catalíticamente dicha alimentación a butadieno, recuperar la fracción C₄ del efluente de la deshidrogenación de segunda fase, someter la fracción C₄ así recuperada a destilación extractiva con dicho disolvente para disolver selectivamente una primera fracción que contiene en esencia todo su contenido de butadieno y algo del contenido en buteno-2 y dejar que pase sin disolver una segunda fracción que contiene principalmente su contenido en isobutileno, buteno-1 y butano normal, separar dicha primera fracción del disolvente rico y -
15 destilar fraccionadamente la primera fracción separada para recuperar una fracción de cabecera que consiste esencialmente en butadieno puro.

25 7°. - Un procedimiento para la fabricación de butadieno a partir de butenos normales, que comprende la deshidrogenación catalítica de butenos normales para obtener butadieno, recuperando la fracción C₄ del efluente de - reacción, sometiendo la fracción C₄ así recuperada a una destilación extractiva con un disolvente que comprende esencialmente furfural, consistiendo el 1 al 60% en peso de los hidrocarburos C₅-C₁₀ formados en dicho procedimien-
30

268761



to, principalmente, un dímero de butadieno, y siloxano polidimetílico líquido de la fórmula



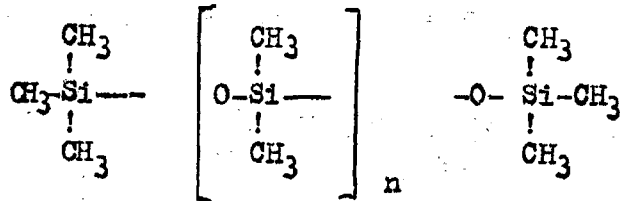
en la cual n es un número entero dando como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C en una concentración en la gama de 1 a 20 partes por millón para disolver selectivamente una primera fracción que contiene sustancialmente todo el contenido de butadieno de este y algo del contenido en buteno-2 y dejar pasar sin disolver una segunda fracción conteniendo principalmente el contenido en isobutileno y buteno-1 de éste, separar dicha primera fracción del disolvente rico y destilar fraccionadamente la fracción separada para recuperar una fracción de cabecera que consiste esencialmente en butadieno puro.

8°. - Un procedimiento para la fabricación de olefinas a partir de butano normal, que comprende deshidrogenar catalíticamente el butano normal a dichas olefinas sometiendo el contenido en hidrocarburos C₄ del efluente de la reacción a una destilación fraccionada para separar el contenido en buteno-1 de ésta como un producto de cabecera y un producto de colas que contiene principalmente n-butano, buteno-2, y una menor cantidad de C₅ de hidrocarburos más pesados, someter dichos productos de cola a una destilación fraccionada para separar el contenido en n-butano y buteno-2 de éstos como una fracción de cabecera y un producto de la cola que contiene hidrocarburos

268761



C₅ y de mayor peso, formar una dispersión de polidimetil siloxano líquido de la fórmula



5

10

15

en la cual n es un entero dando como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C en la fracción C₅ a C₁₀ de dicho producto de cola C₅ y más pesado, mezclar dicha dispersión con furfural que contiene de 1 a 60% en peso de hidrocarburos C₅-C₁₀ para formar un disolvente selectivo para la destilación extractiva de hidrocarburos C₄ que contienen de 1 a 20 partes por millón de dicho siloxano, someter la fracción de cabecera de n-butano y buteno-2 procedente de la anterior destilación, a la acción de dicho disolvente, para disolver selectivamente su contenido en buteno-2, y separar el buteno-2 disuelto del disolvente rico.

20

25

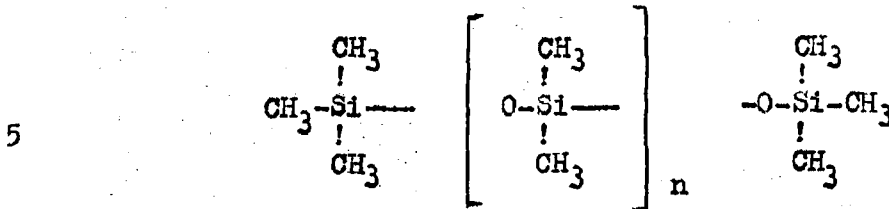
30

9°. - Un procedimiento para la fabricación de butadieno a partir de butano normal, que comprende deshidrogenar catalíticamente el butano normal a butenos normales en una deshidrogenación de primera fase, someter el contenido en hidrocarburos C₄ del efluente de la reacción a una destilación fraccionada para separar su contenido en buteno-1 como producto de cabeza y un producto de cola que contiene principalmente su contenido en n-butano y buteno-2, someter la mezcla resultante de n-butano y buteno-2 a una destilación extractiva con un disolvente consistente esencialmente en furfural, 1 a 60% en peso de los hidrocarburos C₅-C₁₀ formados en dicho proceso y compren-

268761



diendo principalmente dímero de butadieno, y polidimetil siloxano líquido de la fórmula



10 en la cual n es un entero dando como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C en una concentración efectiva para reducir la altura de espuma del sistema de furfural para disolver selectivamente el buteno-2, separar el buteno-2 disuelto del disolvente rico, combinar el buteno-1 separado por dicha operación de destilación fraccionada con el buteno-2 separado por dichas operaciones de destilación extractiva y de separación para formar una alimentación de deshidrogenación para una segunda etapa, deshidrogenar catalíticamente dicha alimentación para dar butadieno, recuperar una fracción del efluente procedente de la deshidrogenación de segunda etapa que consiste -

20 esencialmente en hidrocarburos C₄ y de mayor peso, someter dicha fracción de C₄ y más pesados a una destilación fraccionada para recuperar una fracción de cabeza que contiene principalmente hidrocarburos C₄ y un producto de cola consistente en C₅ y más pesados, formar una dispersión de dicho siloxano y dicha fracción de hidrocarburos C₅ y más pesados, mezclar dicha dispersión con furfural que -

25 contiene de 1 a 60% en peso de hidrocarburos C₅-C₁₀ conteniendo principalmente dímero de butadieno para formar un disolvente de la composición del disolvente anteriormente dicho, someter la fracción de cabeza de C₄ proce-

30

268761



5 dente de la anterior operación de destilación, a una destilación extractiva con dicho disolvente para disolver selectivamente una primera fracción que contiene sustancialmente todo su contenido en butadieno, y algo del contenido en buteno-2 y dejar pasar sin disolver una segunda fracción que contiene principalmente su contenido en isobutileno, buteno-1 y n-butano, separar dicha primera fracción del disolvente rico y destilar fraccionadamente la primera fracción separada para recuperar una fracción de cabeza que consiste esencialmente en butadieno puro.

10 10°. - El procedimiento del punto 8°, en el cual la concentración de siloxano está comprendida en el intervalo de 1 a 20 partes por millón basada en el peso del disolvente.

15 11°. - El procedimiento del punto 8°, en el cual se utiliza como polidimetilsiloxano, una mezcla de un siloxano de baja viscosidad y de un siloxano de elevada viscosidad de consistencia semejante a la de la miel.

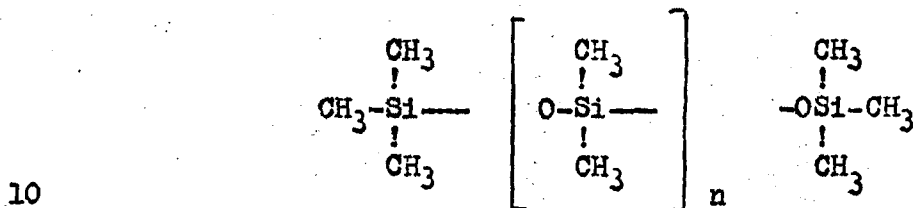
20 12°. - El procedimiento del punto 10°, en el cual se incorpora un agente humectante a la mezcla de siloxanos, en una cantidad comprendida en el intervalo de 0,1 a 5% en peso de la mezcla de siloxanos.

25 13°. - Un procedimiento para la fabricación de olefinas a partir de butano normal, que comprende deshidrogenar catalíticamente butano normal para obtener dichas olefinas, someter el contenido en hidrocarburos C₄ del efluente de la reacción a una destilación fraccionada para recuperar su contenido en buteno-1 como producto de cabeza y un producto de cola que contiene principalmente
30 n-butano, buteno-2, y una cantidad menor de hidrocarburos

268761



C₅ y más pesados, someter dicho producto de cola a desti-
 lación fraccionada para separar su contenido en n-butano
 y buteno-2 como una fracción de cabeza y un producto de
 cola que contiene hidrocarburos C₅ y más pesados, formar
 5 una dispersión de polidimetil siloxano líquido de la fór-
 mula



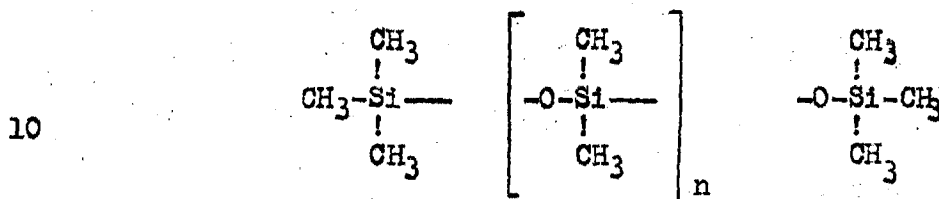
en la cual n es un entero, dando como resultado un com-
 puesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 cen-
 tistokes a 25° C en un medio dispersante líquido inerte
 en el procedimiento, mezclar dicha dispersión con furfu-
 15 ral que contiene de 1 a 60% en peso de hidrocarburos C₅-
 C₁₀ que contienen principalmente dímero de butadieno pa-
 ra formar un disolvente selectivo para la destilación ex-
 tractiva de hidrocarburos C₄ conteniendo de 1 a 20 partes
 por millón de dicho siloxano, someter la fracción de ca-
 20 beza de n-butano y buteno-2 procedente de la anterior des-
 tilación a una destilación extractiva con dicho disolven-
 te para disolver selectivamente su contenido en buteno-2,
 y separar del disolvente rico el buteno-2 disuelto.

25 14°. - Un procedimiento para la fabricación de bu-
 tadieno a partir de butano normal, que comprende deshidro-
 genar catalíticamente el butano normal para obtener bute-
 nos normales en deshidrogenación de primera etapa, some-
 ter el contenido en hidrocarburos C₄ del efluente de la
 reacción a una destilación fraccionada para separar su
 30 contenido en buteno-1 como producto de cabeza y un pro-

268761



ducto de cola que contiene principalmente su contenido en n-butano y buteno-2, someter la mezcla resultante de n-butano y buteno-2 a una destilación extractiva con un disolvente que comprende esencialmente furfural, de 1 a 5 60% en peso de hidrocarburos C₅-C₁₀ formados en dicho procedimiento y que comprenden principalmente dímero de butadieno, y polidimetilsiloxano líquido de la fórmula



en la cual n es un entero, dando como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C en una concentración en la gama de 1 a 15 20 partes por millón para disolver selectivamente el buteno-2, separar el buteno-2 disuelto del disolvente rico, combinar el buteno-1 separado por dicha operación de destilación fraccionada con el buteno-2 separado por dichas 20 operaciones de destilación extractiva y de separación para formar una alimentación para la deshidrogenación en la segunda etapa, deshidrogenar catalíticamente dicha alimentación para obtener butadieno, recuperar una fracción procedente del efluente de la deshidrogenación de segunda etapa que consiste esencialmente en hidrocarburos C₄ y más 25 pesados, someter dicha fracción de hidrocarburos C₄ y más pesados a una destilación fraccionada para recuperar una fracción de cabeza que contiene principalmente hidrocarburos C₄ y un producto de cola constituido por hidrocarburos C₅ y más pesados, formar una dispersión de dicho silo- 30

268761



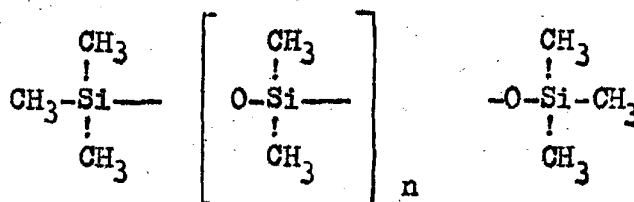
xano en un medio dispersante inerte, mezclar dicha dispersión con furfural que contiene de 1 a 15% en peso de hidrocarburos C_5-C_{10} que contienen principalmente dimero de butadieno, para formar un disolvente de la composición del disolvente anteriormente mencionado, someter la fracción de cabeza C_4 procedente de la operación de destilación anterior a una destilación extractiva con dicho disolvente para disolver selectivamente una primera fracción que contiene sustancialmente todo su contenido en butadieno y algo del contenido en buteno-2 y dejar pasar sin disolver una segunda fracción que contiene principalmente su contenido en isobutileno, buteno-1 y n-butano, separar dicha primera fracción del disolvente rico y destilar fraccionadamente la primera fracción separada para recuperar una fracción de cabeza que consiste sustancialmente en butadieno puro.

15^o. - Un procedimiento para la fabricación de butadieno a partir de butano normal, que comprende deshidrogenar catalíticamente butano normal para obtener butenos normales en una deshidrogenación de primera etapa, someter el contenido en hidrocarburos C_4 del efluente de la reacción a una destilación fraccionada para separar su contenido en buteno-1 como un producto de cabeza y producir un producto de colas que contiene principalmente su contenido en n-butano y buteno-2, someter la mezcla resultante de n-butano y buteno-2 a una destilación extractiva con el disolvente preparado como se describe luego para disolver selectivamente el buteno-2, separar el buteno-2 disuelto del disolvente rico, combinar el buteno-1 separado por dicha operación de destilación fraccionada con el

268761



buteno-2 separado por dichas operaciones de destilación
 extractiva y de separación para formar una alimentación
 de la deshidrogenación de segunda etapa, deshidrogenar
 catalíticamente dicha alimentación para obtener butadie-
 5 no, recuperar la fracción de C₄ y más pesados del efluen-
 te de la deshidrogenación de segunda etapa, someter dicha
 fracción últimamente citada a una destilación fracciona-
 da para recuperar los hidrocarburos C₄ como una fracción
 de cabeza y los hidrocarburos C₅ y más pesados como pro-
 10 ducto de colas, formar una dispersión de polidimetilsiloxano líquido de la fórmula



15

en la cual n es un entero, dando como resultado un com-
 puesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centis-
 tokes a 25° C en un medio dispersante inerte y mezclar
 dicha dispersión con furfural para formar un disolvente
 20 que consiste esencialmente en furfural, 1 a 60% en peso
 de hidrocarburos C₅-C₁₀ formados en dicho procedimiento,
 y 1 a 20 partes por millón de dicho siloxano, someter la
 fracción de cabeza de C₄ a una destilación extractiva con
 dicho disolvente para disolver selectivamente una primera
 25 fracción que contiene sustancialmente todo su contenido
 en butadieno y algo del contenido en buteno-2 y dejar
 pasar sin disolver una segunda fracción que contiene prin-
 cipalmente isobutileno, buteno-1 y n-butano, separar dicha
 primera fracción del disolvente rico y destilar fraccionada-
 30 mente la primera fracción separada para recuperar una frac-

268761



ción de cabeza que consiste esencialmente en butadieno puro.

5 16°. - El procedimiento del punto 15°, en el cual dicho medio dispersante inerte comprende dicho producto de colas.

17°. - El procedimiento del punto 15°, en el cual la concentración de dicho siloxano en dicho producto de colas, está comprendida en el intervalo de 1 a 10% en peso de dicha dispersión.

10 18°. - El procedimiento del punto 8°, en el cual la concentración de dicho siloxano en dicha fracción de C_5 a C_{10} está comprendida en el intervalo de 1 a 10% en peso de la dispersión.

15 19°. - El procedimiento del punto 9°, en el cual la concentración de dicho siloxano en dicha fracción de C_5 y más pesada está en el intervalo de 1 a 10% en peso de la dispersión.

20 20°. - Procedimiento para la separación de una mezcla de hidrocarburos C_4 y una cantidad menor de hidrocarburos C_5-C_{10} que resulta de la deshidrogenación catalítica de n-butano y n-butenos, con eliminación de la operación de lavado con furfural en el cual se pone en contacto una corriente de los hidrocarburos mezclados con furfural como disolvente en una operación de destilación extractiva para disolver selectivamente uno de los hidrocarburos en el furfural, a continuación se pasa el furfural rico a través de una zona de separación para separar de él el hidrocarburo absorbido, el furfural pobre se pasa de nuevo a la zona de absorción para contacto con hidrocarburos C_4 mezclados adicionales, en el cual el disolven-

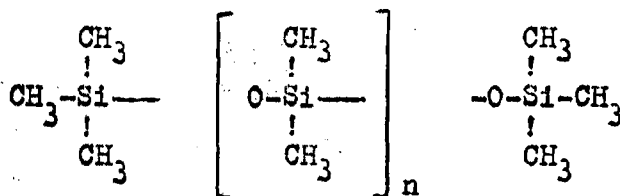
25

30

268761



5 te furfural absorbe gradualmente las impurezas proceden-
 tes del procedimiento que comprenden principalmente hi-
 drocarburos C_5-C_{10} , cuyo constituyente principal es dí-
 mero de butadieno en una concentración substancialmente
 por encima de 3% en peso de disolvente, y en el cual la
 10 mezcla de furfural e hidrocarburos C_5-C_{10} se lava periód-
 icamente con un agente de lavado que reduce la concen-
 tración de los hidrocarburos C_5-C_{10} a menos de un 3% -
 aproximadamente en peso de furfural, el cual método com-
 15 prende mantener en la corriente de furfural una concen-
 tración de polidimetil-siloxano líquido de la fórmula

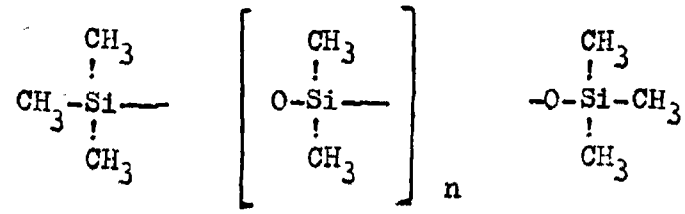


15 en la cual n es un entero, dando como resultado un compues-
 to que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centisto-
 kes a 25°C en la gama de 1 a 20 partes por millón, para
 permitir el uso de un disolvente mixto de furfural que
 20 contiene sustancialmente más de un 3% en peso de los hi-
 drocarburos C_5-C_{10} formados en el procedimiento.

21a. - Un procedimiento para separar un hidrocarbu-
 ro C_4 menos saturado de un hidrocarbuo C_4 más saturado
 que comprende someter una mezcla de estos hidrocarburos
 25 a una destilación extractiva con un disolvente que compren-
 de esencialmente una mezcla de furfural, de 1 a 60% en peso
 de hidrocarburos C_5-C_{10} y por lo menos 1 parte por millón
 de polidimetilsiloxano líquido de la fórmula

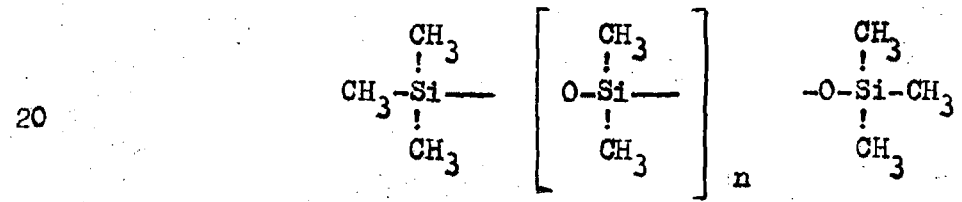
30

268761



5 en la cual n es un entero, dando como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C.

22°. - Un procedimiento para separar una mezcla de hidrocarburos C₄ que comprende principalmente n-butano, buteno-1 y buteno-2, el cual comprende separar el contenido en buteno-1 de dicha mezcla como un producto de cabeza por destilación fraccionada, someter la mezcla resultante de n-butano y buteno-2 a una destilación extractiva con un disolvente que comprende esencialmente una
 10 mezcla de furfural, por lo menos un 3% en peso de hidrocarburos C₅-C₁₀ y por lo menos una parte por millón de polidimetilsiloxano líquido de la fórmula



20 en la cual n es un entero, dando como resultado un compuesto que contiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C.

23°. - El procedimiento del punto 22°, en el cual los hidrocarburos C₅-C₁₀ están en el intervalo de 10 a 30% en peso de dicho disolvente.

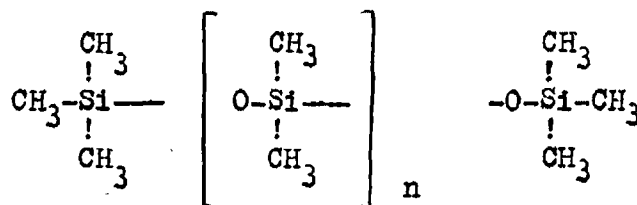
24°. - Un procedimiento para separar una mezcla de hidrocarburos C₄ que comprende principalmente butadieno, buteno-1, buteno-2 e isobutileno, el cual comprende some-
 30

268761



ter dicha mezcla a destilación extractiva con un disolvente que comprende esencialmente furfural, por lo menos 3% en peso de hidrocarburos C_5-C_{10} y polidimetilsiloxano líquido de la fórmula

5



10 en la cual n es un entero, dando como resultado un compuesto que tiene una viscosidad de por lo menos 40 centistokes a 25° C. en una concentración en la gama de 1 a 20 partes por millón para disolver selectivamente una primera fracción que contiene sustancialmente todo su contenido en butadieno y algo del contenido en buteno-2 y dejar

15 pasar sin disolver una segunda fracción que contiene - principalmente su contenido en isobutileno y buteno-1, separar dicha primera fracción del disolvente rico y destilar fraccionadamente la fracción separada para recuperar una fracción de cabeza que consiste esencialmente en

20 butadieno puro.

25 25°. - El procedimiento del punto 24°, en el cual los hidrocarburos C_5-C_{10} están en el intervalo de 10 a 30% en peso de dicho disolvente.

26°. - Un procedimiento para la fabricación de olefinas a partir de butano normal.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

30

268761



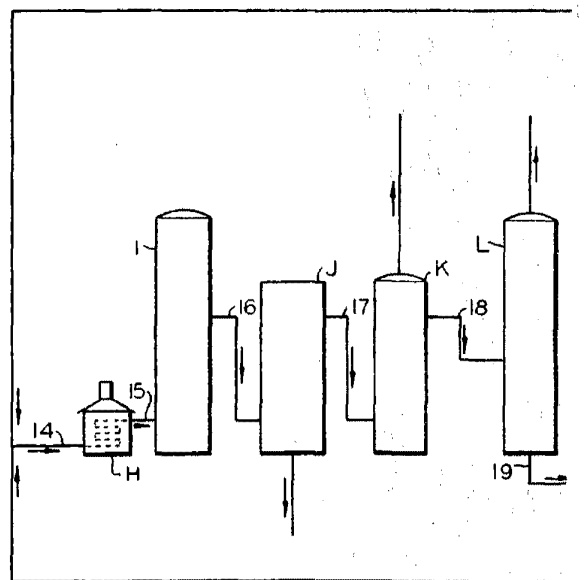
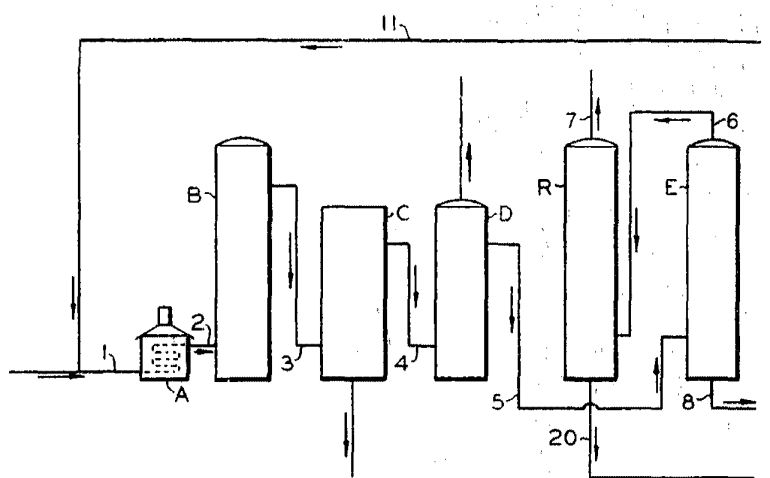
Esta Memoria consta de cincuenta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 10 de Julio de 1951

P. A.

Attestado por el Secretario
[Handwritten signature]

MIG/RA





203731

