

278047



24 SEP. 1962

278047

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 7 de Junio de 1962, con el número 278.047

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE UN HIDROCARBURO ALIFATICO NO SATURADO".-

Esta invención se refiere a un procedimiento para la separación de olefinas o diolefinas de mezclas de hidrocarburos que contienen las mismas, por medio de furfural como disolvente selectivo. Todavía más en particular se refiere a un método mejorado para la utilización de furfural como absorbente o disolvente selectivo para la separación de olefinas alifáticas o diolefinas conjugadas alifáticas de bajo punto de ebullición, especialmente aquellas que contienen 4 átomos de carbono en la molécula, a saber, los butenos normales o el butadieno.



27804

Los diversos procedimientos de conversión de hidrocarburos, tales como la deshidrogenación de parafinas u olefinas o mezclas de las mismas, el craquinc a baja presión y a temperatura elevada de hidrocarburos parafínicos de bajo punto de ebullición, aceites pesados, etc., producen mezclas de hidrocarburos complejas que contienen valiosas olefinas o diolefinas o ambas. Estas mezclas son valiosas fuentes de estas valiosas olefinas y diolefinas, cuando pueden separarse económicamente cantidades significativas de los materiales, en una forma adecuadamente pura. Esto es especialmente cierto para las diolefinas conjugadas alifáticas, tales como butadieno, que tienen usos importantes para la preparación de polímeros de alto peso molecular, tales como el caucho sintético.

La destilación fraccionada eficaz de estas mezclas complejas de hidrocarburos, da como resultado, de ordinario, la separación en porciones que consisten esencialmente en átomos de hidrocarburo, y que exhiben márgenes de ebullición de, por ejemplo, -12 a -12 C. Un fraccionamiento más preciso puede efectuar una separación apreciable de los componentes individuales, pero una separación final por este método es cara y generalmente impracticable debido a la proximidad de los puntos de ebullición y a la formación de mezclas de hidrocarburos de punto de ebullición constante, o azeótropos.

Por ejemplo, la separación perfecta de butadieno en mezcla con isobutileno o buteno-1 o con ambos, por destilación fraccionada, es prácticamente imposible debido a sus puntos de ebullición extremadamente próximos. La separación por destilación fraccionada de butadieno y butano

278047

24



normal, es de nuevo imposible debido a que estos dos componentes forman un azeótropo que contiene aproximadamente 80% de butadieno y 20% de butano normal, hirviendo entre la temperatura de ebullición del buteno-1 y del butadieno, de tal manera que es prácticamente inseparable del buteno-1 y del isobutileno.

En la técnica actual se ha desarrollado la práctica de separar butenos, especialmente butenos normales, y de butadieno desde corrientes de hidrocarburos C_4 que contienen los mismos, por medio de una extracción con disolvente selectivo, utilizando furfural. En la práctica preferida se emplea lo que se conoce ahora como "destilación extractiva", esto es, la extracción se combina con la destilación fraccionada o rectificación en una columna fraccionadora, suministrándose el furfural de una manera continua por la parte alta de la columna, por cuyo interior descende, y vaporizándose la alimentación de hidrocarburo en sentido ascendente y en contracorriente con el furfural, y disponiéndose una disposición de caldera en el fondo de la columna. La separación de butadieno de esta manera, se describe en las solicitudes U.S. número de serie 454.312 presentada en 10 de Agosto de 1942, y número de serie 438.844 presentada el 15 de Abril de 1942, y en la solicitud U.S. de F.D. Mayfield, número de serie 363.821 presentada el 17 de Marzo de 1941. La separación de butenos y butadienos de sus corrientes respectivas, de esta forma, se describe en la solicitud U.S. de Arnold número de serie 450.725 presentada el 13 de julio de 1942.

La temperatura en el fondo de la columna de extracción-rectificación es la temperatura de ebullición del lí-

278047



24

quido en este punto a la presión de operación de la columna. La presión de operación es suficientemente alta para permitir la condensación de una parte de los vapores de cabeza para reflujo. El líquido en el fondo de la columna de absorción está compuesto de furfural que lleva disueltos los hidrocarburos absorbidos selectivamente. El furfural disuelve las diolefinas con preferencia a las olefinas o parafinas más saturadas, disolviendo olefinas con preferencia a las parafinas. Se separa el líquido de colas y se introduce en otra columna cerca de la parte alta. En esta segunda columna se separan los hidrocarburos disueltos que salen por la parte alta mientras que el líquido de colas de furfural pobre se devuelve a la columna de absorción. La temperatura en el fondo de la columna de separación es, de nuevo, el punto de ebullición del líquido en la columna a la presión de operación.

Así, el furfural utilizado en un procedimiento del tipo expuesto arriba, está siendo continuamente sometido a una vaporización repetida a temperaturas relativamente altas, teniendo lugar la más elevada en la caldera de la columna de separación donde el producto de caldera es prácticamente furfural exento de hidrocarburos absorbidos.

El furfural empleado en el procedimiento descrito arriba, se degrada en presencia de butadieno, butenos e hidrocarburos no saturados semejantes, y bajo la influencia del calor y de la presión empleados. Esta degradación implica principalmente la formación de un material polímero pesado, originado por polimerización del furfural. La formación del polímero está acompañada, también, por un aumento de acidez del furfural, lo cual es perjudicial.

278047



Una parte menor de los ácidos formados son volátiles y el resto no volátiles. El mecanismo de la polimerización de furfural en las condiciones precedentes, no se conoce actualmente, y la invención no está limitada por ninguna teoría con respecto a ella. La formación de polímero, goma y otros materiales pesados de alto punto de ebullición, puede ser debida a la polimerización o condensación del furfural o de las diolefinas y/o de otros insaturados, o a la copolimerización o condensación del furfural con tales diolefinas u otros insaturados, o a otras reacciones de condensación o descomposición que tienen lugar en las condiciones de operación. De todos modos, se forma material polímero en cantidades sustanciales, lo que trae consigo varias desventajas.

15 Aunque el empleo de cantidades menores de agua disueltas en el furfural, de acuerdo con la solicitud U.S. número de serie 438.844, arriba identificada, reduce sustancialmente la formación de polímero además de mejorar la selectividad del disolvente para los hidrocarburos ligeros no saturados, no elimina, de ningún modo, por completo la polimerización. El procedimiento de la presente invención es aplicable de igual manera, utilizando furfural anhidro o que contenga agua. En esta memoria, a menos que el texto requiera lo contrario, el término "furfural" debe considerarse como que comprende furfural anhidro o una solución de agua en furfural.

Entre las desventajas de la formación de polímero están la reducción del rendimiento de productos de hidrocarburos deseados, la destrucción de cantidades apreciables de furfural, lo que implica el gasto continuo de fur-

278047

24



fural de compensación, y la disminución de la eficacia del furfural como disolvente debida a la presencia de material pesado disuelto y suspendido. Además, el equipo de obstruye y se corroe por la acción del polímero y del ácido consiguiente, reduciéndose la capacidad y eficacia del equipo y necesitando frecuentes operaciones de desmontado para su limpieza.

El objeto principal de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado de separar olefinas o diolefinas de mezclas de hidrocarburos que contienen las mismas, por medio de furfural. Otro objeto es proporcionar un método mejorado de extraer butadieno por medio de furfural. Otro objeto es proporcionar un procedimiento mejorado para la "destilación extractiva" de una corriente de C_4 que contiene butadieno, con furfural. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para purificar el furfural utilizado y liberarlo de material polímero, goma, etc., volviéndolo a utilizar en el procedimiento de extracción. Otro objeto es efectuar la purificación del furfural usado, a una temperatura baja, de manera que se elimina o reduce la formación de polímero adicional durante la purificación. Otros numerosos objetos se harán evidentes en lo que sigue:

En los dibujos que se acompañan: la figura 1 proporciona dos curvas que muestran la variación de la concentración de polímero con el uso en la extracción de butadieno desde una corriente de C_4 por medio de furfural, e ilustra como se acentúa en gran manera la formación de polímero después que su concentración alcanza el 5%. La figura 2 es un diagrama esquemático de una instalación de



24

278047

equipo que se encuentra adecuada para realizar el procedimiento de la presente invención.

Se ha descubierto que en la destilación extractiva de olefinas y diolefinas alifáticas de bajo punto de ebullición desde corrientes de hidrocarburo, por medio de furfural como disolvente, se pueden obtener resultados grandemente mejorados si se elimina del sistema el furfural, bien periódicamente o de manera continua, y se trata para liberarlo del polímero, antes de volverlo a introducir en el sistema.

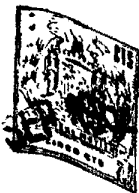
Por ejemplo, la corriente de furfural separado que contiene polímero que se retira de la columna de separación, puede ser pasada, en parte o en su totalidad, a una unidad de eliminación de polímero en la que se separa el furfural exento de polímero. Este furfural exento de polímero se recicla a la columna de rectificación-extracción.

La eliminación del polímero puede conseguirse de varias maneras, por ejemplo, por destilación del furfural para separarlo del polímero, preferiblemente con vapor, por ejemplo, por el método descrito en la solicitud U.S. de Buell y Cooper, número de serie 460.004 presentada el 28 de Septiembre de 1942, en la cual se recupera furfural mezclado con polímero, haciendo pasar la mezcla a través de una serie de sucesivas zonas de fraccionamiento mantenidas a temperaturas sucesivamente decrecientes, inyectándose vapor directamente en la zona final únicamente.

En lugar de la destilación preferida de furfural exento de polímero para separarlo del polímero, pueden utilizarse otros métodos de separar furfural de polímero. Así,

278047

24



se puede extraer el furfural de la solución o mezcla, polímero-furfural, por medio de un líquido que disuelva preferentemente el furfural y que no sea disolvente para el polímero. El disolvente preferido para esta finalidad es el agua. Por ejemplo, se puede mezclar la mezcla de polímero-furfural con una cantidad relativamente grande de agua para precipitar el polímero insoluble en agua que está disuelto en el furfural por disolución del furfural en el agua, después de lo cual se puede separar la solución acuosa de furfural desde el polímero por filtración, centrifugación, decantación, etc., y tratar la misma para recuperar furfural concentrado y volverlo a utilizar en la columna de extracción-destilación. Así, puede destilarse la fase agua-furfural para eliminar como cabezas un azeótropo de furfural y agua que puede ser condensado para formar dos capas, una capa de agua que contiene furfural en solución y que puede ser reciclada a la operación de precipitación de polímero, y la otra de furfural que contiene en solución una pequeña cantidad de agua y que puede ser reciclada a la columna de extracción.

Se puede facilitar la solución del furfural en agua utilizando una temperatura suficientemente alta para conseguir la miscibilidad, de manera que se emplee una cantidad de agua sustancialmente menor. Así, la mezcla de polímero-furfural puede ser mezclada con la cantidad de agua limitada, después de lo cual se calienta la mezcla hasta, por ejemplo, 135^o C bajo una presión de 2,8 kilos/cm² manométricos para conseguir la miscibilidad entre el agua y el furfural y la precipitación del polímero, el cual puede sedimentarse a continuación. La fase caliente furfural-agua



2450

278047

se separa, a continuación, y se enfría hasta, por ejemplo, 27° C, a cuya temperatura el agua no sigue siendo miscible con el furfural, formándose dos capas, una de agua que contiene cantidades limitadas de furfural en solución y que puede ser reciclada a la operación de precipitación, y la otra de furfural que contiene una cantidad limitada de agua y que está adaptada idealmente para ser reciclada a la columna de extracción-destilación.

Otro método de eliminar el polímero consiste en someter la mezcla de furfural-polímero a contacto con un medio de adsorción tal como carbón vegetal, carbón activo, arcilla activada, gel de sílice, alúmina activada, etc., con lo cual se adsorbe selectivamente el material polimérico de alto peso molecular. Para realizar la invención en sus aspectos más amplios, se pueden utilizar todavía otros métodos de eliminación de polímero actualmente conocidos por la técnica o descubiertos después, aunque se prefiere destilar el furfural del polímero en condiciones que evitan una posterior polimerización del furfural. Hasta donde se conoce, esta solicitud es la primera en sugerir cualquier forma de eliminación del polímero desde el furfural, así como su separación por destilación del furfural.

La separación de furfural de su polímero y de otras impurezas que se han acumulado en él, ha sido conseguida de acuerdo con la presente invención por destilación del furfural desde la solución de furfural en polímero, dejando así el polímero y otras impurezas como producto de colas. La temperatura de destilación para la eliminación del furfural desde soluciones de furfural-polímero aumenta muy rápidamente al aumentar el porcentaje de polímero, goma y

278047

24



otras impurezas. Debido a que la formación de polímero, go-
ma y coque en las soluciones, aumenta muy marcadamente con
la elevación de la temperatura, es conveniente realizar las
operaciones de purificación que implican calentamiento del
5 furfural, o sus soluciones a una temperatura tan baja como
sea posible. Como se señala en lo que sigue, se ha encon-
trado además que la velocidad de formación de polímero se
acelera mucho después de alcanzar una cierta concentración
de polímero, por lo general aproximadamente el 5%, por lo
10 que se prefiere realizar la extracción-rectificación del
buteno o del butadieno, la separación y las operaciones de
purificación del furfural para concentraciones en polímero
por debajo de este punto, y tan bajas como sea posible, a
fin de evitar este efecto indeseable. A las concentracio-
15 nes de polímero por encima del punto a que se ha hecho re-
ferencia, acompañan otras desventajas. Por ejemplo, si se
realiza la purificación de furfural por destilación desde
una solución que contiene inicialmente polímero algo en
exceso del 5%, bajo las condiciones de operación usuales,
20 el calentamiento de la solución está acompañado por más
formación de polímero y una considerable formación de co-
que. Este polímero y/o coque se deposita sobre las espi-
rales de caldeo actuando como aislante del calor y redu-
ciendo la velocidad de, y eventualmente evitando, la des-
25 tilación del furfural. Los depósitos de polímero pueden
ser convertidos en coque. Además, el sobrecalentamiento
local debido a la formación inicial de coque, juntamente
con un efecto aparentemente catalítico del coque inicial
formado, acelera mucho la velocidad de carbonización del
30 furfural. Otra desventaja de este tipo de operación, es



78047

la naturaleza corrosiva de los productos de descomposi-
 ción del furfural, la cual, juntamente con el sobrecal-
 lentamiento localizado, da como resultado una corrosión
 excesiva. Esta desventaja unida a la acción auto-catalí-
 5 tica de la goma o polímero cuando la concentración de
 polímero excede del 5%, hace que la operación a concen-
 traciones de polímero por encima del 5% sea excesivamen-
 te desfavorable.

Se ha encontrado que si la solución de furfural
 10 que se está purificando contiene inicialmente menos de
 un 5% en peso del polímero, la purificación transcurre,
 aún por destilación directa del furfural, a una tempera-
 tura no muy por encima del punto de ebullición del fur-
 fural puro, y a esta temperatura relativamente baja la
 15 destilación de purificación transcurre sin depósito de
 coque sobre el equipo y sin una formación excesiva de
 polímero y goma. Como resultado de esto, no se encuen-
 tran las dificultades arriba mencionadas, y la destila-
 ción de purificación produce un destilado de furfural
 20 exento de goma y unas colas residuales de líquido visco-
 so o sólido gomoso, exentas esencialmente de coque y con
 sólo una pérdida mínima de furfural para formar produc-
 tos indeseables.

Cuando la destilación de furfural se conduce de la
 25 manera precedente, a saber, por medio de vapor, se con-
 siguen igualmente grandes ventajas. En un procedimiento
 de recuperación de furfural como éste, las cabezas con-
 sisten en furfural y agua, dando por condensación dos ca-
 pas, una de furfural saturado con agua y adecuado para vol-
 30 ver a utilizarlo en el procedimiento de extracción, y la

278047

24



otra de agua saturada con furfural. Si se utiliza la destilación con vapor para separar el furfural del polímero, la temperatura está sustancialmente por debajo del punto de ebullición del furfural puro, y puede variar de 95 a 150
5 20C., dependiendo de la presión mantenida y de la temperatura, presión y grado de sobrecalentamiento si lo hay, del vapor introducido. Como resultado de esta temperatura más baja y de la presencia de agua, la velocidad de formación de polímero y de coque en la unidad de destilación, es notablemente reducida.
10

La figura 1 de los dibujos que se acompañan, muestra los datos experimentales de la variación de la concentración de polímero en furfural con la duración de uso durante dos experimentos de extracción de furfural separados y
15 distintos, en los que se vaporiza una corriente de C_4 que contiene butadieno, en contracorriente con el furfural, de la manera expuesta con detalle arriba. El porcentaje de polímero en el furfural está representado como abscisas, frente a la alimentación acumulativa de hidrocarburo como
20 ordenadas. El punto de inflexión de la curva que representa el primer ensayo, es debido a la adición de furfural de compensación que tiene el efecto de diluir el polímero, retrasando así algo los efectos perjudiciales del polímero en exceso.

25 La siguiente tabla de cálculos efectuados a partir de las curvas de la figura 1, muestra la velocidad de formación de polímero en relación con el porcentaje de polímero ya existente en el furfural. La velocidad de formación de polímero puede considerarse que es la velocidad de
30 cambio de pendiente de la curva de concentración de polí-

278047 243



mero representada frente al tiempo o duración de uso, o alimentación acumulativa tratada.

5	Tanto por ciento en peso del polímero en furfural.	Velocidad de formación de polímero, % formado por cada 3800 litros que han pasado	
		Primer experimento	Segundo experimento
	0.....	0.040
	2.....	0.061
10	4.....	0.097	0.090
	6.....	0.20	0.19
	8.....	0.44	0.38
	10.....	1.0

15

De esta tabulación se deducirá que la velocidad de formación de goma o polímero, aumenta rápidamente al aumentar el contenido en polímero de furfural por encima de aproximadamente 5% en peso. Así, el mantenimiento de una concentración de polímero relativamente baja por medio de la reutilización de una cantidad adecuada del furfural, reduce la pérdida de furfural por polimerización.

Con referencia a la figura 2 de los dibujos, la alimentación de hidrocarburo C₄ que contiene butadieno, entra en el sistema y pasa a través de la conducción 1a a la columna de extracción-destilación 2, que es suministrada por su parte alta con furfural introducido a través de la conducción 3. La torre 2 está equipada con el serpentín de re-ebullición 4 y con medios (no mostrados) para refluir una parte adecuada de los vapores de cabeza. Los vapores sepa-

30

278047

24 SEP



5 rados exentos de butadieno salen a través de la conducción 5. El furfural rico en butadieno pasa a través de la conducción 6 a la columna separadora 7, donde se le desprovee de butadieno de la manera conocida, aplicándose se calor cerca de la base por medio del serpentín 8. El butadieno sale como cabeza a través de la conducción 9. Por lo general, se dispone de nuevo de medios (no mostrados) para refluir una parte adecuada de las cabezas.

10 El furfural separado abandona la torre 7 a través de la conducción 10. Este furfural contiene polímero en la misma proporción con respecto al furfural en que está presente en las columnas 2 y 7. Parte o todo de este furfural que contiene polímero, dependiendo de las condiciones y de los deseos del operador, pasa a través de la conducción 11 a las operaciones de eliminación de polímero que se van a describir ahora. Cualquier resto es reciclado a la torre 2 a través de las conducciones 12 y 3.

15 La eliminación de polímero se muestra como efectuada por destilación con vapor en la torre o destilador 13, por cuya base se admite vapor a través de la conducción 14. La unidad 13 puede comprender una serie de unidades o zonas de evaporación como se describe en la solicitud de Buell y Cooper arriba indicada. El furfural puro y el agua exenta de polímero, pasan como cabezas a través de la conducción 15. El polímero, juntamente con pequeñas cantidades de agua y con o sin pequeñas cantidades de furfural residual, sale como colas a través de la conducción 16.

20 Como a la temperatura ambiente el polímero es denso y tan viscoso que no fluye fácilmente, es conveniente 25 retener una pequeña cantidad de furfural en el polímero 30

278047 24 Sep.



para mantenerlo suficientemente fluído de modo que permita su fácil eliminación desde el destilador y evite el sobrecalentamiento local y la consiguiente formación de coque sobre los elementos de caldeo del destilador 13.

5 Los vapores de cabeza del furfural puro y agua, fluyen a través de la conducción 15 hasta el condensador 17, donde se condensan en líquido que fluye a través de la conducción 18 hasta la unidad de separación 19, en la cual se efectúa una separación en capas por densidad. La capa superior de agua sale a través de la conducción 20 mientras que la capa inferior de furfural sale a través de la línea 21 y es reciclada al recipiente de almacenamiento de furfural 22, o a través de la conducción 23 hasta la conducción 3. Se puede introducir furfural de compensación a través de la conducción 24 directamente en el tanque de almacenamiento 22 o a través de la conducción 25, hasta la conducción 3.

15 De acuerdo con la presente invención, se elimina suficiente polímero del furfural, para mantener la concentración de polímero en el furfural en el sistema, es decir, por lo menos en las unidades de extracción y de separación, en cualquiera de los tanques de almacenamiento de furfural y en las conducciones asociadas y en otras partes del equipo, en una cifra que no exceda aquella para la cual la relación de formación de polímero es muy acelerada, o en otras palabras, en el punto para el cual la velocidad de variación de la pendiente de la curva de concentración de polímero se desvía de la lineal en el sentido de aumentar desproporcionadamente la formación de polímero. En las aplicaciones prácticas de la invención, tanto en operaciones de instalaciones comerciales como en traba-

278047 24 SEP.



jos experimentales, este límite superior de operación ha
sido la cifra del 5% de polímero en furfural mencionada
arriba. Aunque se concibe que bajo circunstancias excep-
cionales pueda encontrarse una cifra diferente, la cifra
5 del 5% puede ser tomada como el límite superior para una
operación satisfactoria en las condiciones más ordinarias.

De la práctica de la invención se deriva un gran nú-
mero de ventajas. Las principales de entre ellas son que
se reduce la pérdida de furfural manteniendo baja la con-
10 centración de polímero en el sistema, y que se evita la
obstrucción y coquificación del equipo. Otras ventajas
son la mayor fluidez y el punto de ebullición más bajo
del furfural que contiene menos del 5% de polímero en pe-
so, permitiendo así una absorción y separación más eficaz
15 y a una temperatura más baja. Otra ventaja es que el fur-
fural de bajo contenido en polímero posee una selectivi-
dad más acusada para los hidrocarburos no saturados que
están siendo extraídos.

En una operación continua en la cual la mezcla de
20 polímero-furfural pasa continuamente a través del desti-
lador de furfural, una ventaja más y notable, es que la
longitud de tiempo durante el cual el polímero está ex-
puesto a la temperatura de destilación, es mínima.

Una ventaja adicional muy importante de esta inven-
25 ción, es que la mayor parte de los ácidos que se forman
en el furfural en las columnas de extracción y de sepa-
ración, aparentemente concordante con la pérdida de fur-
fural por polimerización, y que aparece en el furfural
pobre representativo extraído del separados, se eliminan
30 junto con el polímero en la operación de eliminación de



24

278047

polímero. Así, la acidez del furfural en el sistema de mantiene a un nivel bajo adecuado. En una operación típica de reutilización, la acidez del furfural, calculada como ácido acético, se redujo desde 0,292% hasta 0,040%.

5 Como la proporción más grande de los ácidos se concentra con el polímero en la eliminación de polímero por destilación, la acción de los ácidos de acelerar la corrosión del equipo, la formación de polímero y otros efectos indeseables, se supera en su mayor parte por esta invención.

10 De lo anterior es evidente que se puede eliminar, bien de manera continua o discontinua, toda o parte de la mezcla de furfural-polímero, y que de ésta se puede destilar el furfural bien de manera discontinua o continua, prefiriéndose que todo el sistema funcione de manera continua.

15 Por lo general, se extrae y se vuelve a introducir sólo una parte del furfural suficiente para evitar que la concentración de polímero en las unidades de extracción-rectificación y de separación, exceda de la cifra crítica expuesta arriba.

20 El siguiente ejemplo, que no limita, ilustra una realización específica de la práctica de esta invención, aplicada a la separación de butadieno desde una corriente de C₄ por medio de furfural.

EJEMPLO

25 Utilizando el aparato representado en la figura 2, se alimentó una alimentación líquida de C₄ esencialmente, que consistía en

	Partes en peso
Propano.	3
30 Butadieno.	63



278047

Partes en peso

	Buteno-1.	13
	Isobutileno	5
	Buteno-2.	13
5	Butano.	3
	Vinil acetileno	trazas

a través de la conducción 1 hasta el absorbedor 2, en el cual se introdujo furfural pobre a través de la conducción 3.

10 De la parte baja del absorbedor 2, se extrajo furfural rico que contenía todo el butadieno y algo del buteno-2 (ambos de punto de ebullición alto y bajo) en las proporciones relativas en peso de 4 partes de butadieno y 0,3 partes de buteno-2, a través de la conducción 6 hasta el separador 7. El absorbedor 2 funcionó a una presión absoluta de 4,5 kilos/cm², a una relación de reflujo de 16,6 a 1, a una temperatura de la parte alta de 492°C y a una temperatura de la parte baja de 115°C.

20 El separador 7 funcionó a 4,5 kilos/cm² absoluta, a una relación de reflujo 1:1, a una temperatura de la parte alta de 392°C y a una temperatura de la parte baja de 149°C. El producto de cabezas que consistía esencialmente en 93 partes de butadieno y 7 partes de buteno-2, junto con trazas de furfural, fué separado a través de la conducción 9 y pasó a una operación de fraccionamiento (no mostrada) en la cual se separó butadieno puro del 98,5%.

25 De la parte baja del separador 7, a través de la conducción 10, se separó furfural pobre que contenía solamente trazas de hidrocarburos C₄ y una pequeña cantidad de polímero, junto con agua.



278047

Este se analizó dando aproximadamente los siguientes resultados:

	Tanto por ciento en peso
Furfural.	94,8
5 Polímero.	1,4
Agua.	3,8

El 80% de este furfural pobre se recicló directamente a la parte alta de la torre 2, a través de las conducciones 12 y 13. El resto, un 20%, se hizo pasar de manera

10 continúa a través de la conducción 11, hasta la unidad 13 de repetición del tratamiento del furfural o para la eliminación de polímero, donde se destiló con vapor en 3 secciones dispuestas en serie, admitiéndose vapor solamente

15 en la última sección, y haciéndose pasar el líquido en cada sección a la sección siguiente mientras el furfural vaporizado y el agua de cada zona después de la primera

20 se hace pasar a la zona precedente. Los vapores de furfural y agua que abandonan la primera zona, están exentos de polímero y se pasan a través de la conducción 15 hasta el condensador 17, donde se condensan, y después, a través de la conducción 18 hasta el separador 19 en el cual se realiza la separación en capas. La capa inferior se recicla continuamente a través de las conducciones 21 y conducciones 23 hasta la conducción 3 para volver a utilizarla

25 en la torre 2. Se añade furfural de compensación a la conducción 3, según se necesite para compensar las pérdidas del sistema.

Desde la zona final en el destilador de furfural 13, se elimina a través de la conducción 16, una mezcla de polímero, agua y 3% de furfural en peso.

30



24 SEP

278047

Procediendo de la manera indicada por este ejemplo, la concentración de polímero en las zonas de extracción y de separación se mantiene sustancialmente en la cifra de 1,4% en peso de la mezcla de furfural-agua-polímero.

5 Como se utiliza aquí, la referencia al tanto por ciento de polímero en furfural, significa el tanto por ciento en peso del polímero basado en el peso de furfural y polímero y cualquier cantidad de agua presente en el furfural.

10 Aunque la exposición anterior indica el 5% como límite superior de concentración de polímero para las operaciones ordinarias, en la operación de una instalación real se prefiere emplear un límite superior de 2%, o incluso inferior.

15

N O T A

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

20 1a. - Procedimiento para la separación de un hidrocarburo alifático no saturado por medio de las operaciones que comprenden extraer dicho hidrocarburo de una corriente que lo contiene por medio de furfural en una zona de absorción, introducir el furfural rico en dicho hidrocarburo en una zona de separación separando allí dicho hidrocarburo de dicho furfural rico, sacar furfural pobre de dicha zona de separación y reciclarlo a dicha operación de extracción, empleándose en dichas operaciones de extracción

30



278047

24 SEP

5 y de separación temperaturas y presiones elevadas con el resultado de que en las condiciones que reinan allí se convierte el furfural en polímero, caracterizado por la mejora que comprende separar polímero del furfural en el sistema hasta un grado tal que la concentración de polímero en dicho furfural en el sistema no exceda del punto en el cual tiene lugar un aumento de la concentración de polímero en exceso del lineal.

10 22. - Procedimiento para la separación de un hidrocarburo alifático no saturado por medio de las operaciones que comprenden extraer dicho hidrocarburo de una corriente que lo contiene por medio de furfural en una zona de absorción, introducir el furfural rico en dicho hidrocarburo en una zona de separación y separar en ella dicho hidrocarburo de dicho furfural rico, sacar furfural pobre de dicha zona de separación y reciclarlo a dicha operación de extracción, empleándose en dichas operaciones de extracción y separación temperaturas y presiones elevadas con el resultado de que en las condiciones que allí reinan el furfural se convierte en polímero, caracterizado por la mejora que comprende eliminar polímero desde el furfural en el sistema, hasta un grado tal que la concentración de polímero en dicho furfural en el sistema no exceda del 5% en peso basado en el peso de furfural, polímero y cualquier cantidad de agua disueltos en el furfural.

30 23. - Procedimiento para la separación de un hidrocarburo alifático no saturado por medio de las operaciones que comprenden extraer dicho hidrocarburo de una corriente que lo contiene, por medio de furfural en una zo-



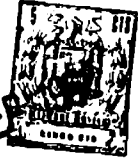
278047

na de absorción, introducir el furfural rico en dicho hidrocarburo en una zona de separación y separar en ella dicho hidrocarburo de dicho furfural rico, sacar furfural pobre de dicha zona de separación y reciclarlo a la operación de extracción, empleándose en dichas operaciones de extracción y separación temperaturas y presiones elevadas con el resultado de que en las condiciones que allí reinan el furfural se convierte en polímero, caracterizado por la mejora que comprende efectuar la eliminación de dicho polímero por un tratamiento suficiente de dicho furfural pobre retirado, para eliminar de él suficiente cantidad de polímero antes de reciclarlo a dicha operación de extracción para mantener la concentración de polímero en furfural en dichas operaciones de extracción y de separación a un nivel inferior a aquél para el cual la velocidad de formación de polímero se desvía de la lineal en dirección a la formación de polímero aumentada, y reciclar el furfural resultante exento de polímero a dicha operación de extracción.

42. - Procedimiento para la separación de un hidrocarburo alifático no saturado por medio de las operaciones que comprenden extraer dicho hidrocarburo de una corriente que lo contiene por medio de furfural en una zona de absorción, introducir el furfural rico en dicho hidrocarburo en una zona de separación y separar en ella dicho hidrocarburo de dicho furfural rico, sacar furfural pobre de dicha zona de separación y reciclarlo a dicha operación de extracción, empleándose en dichas operaciones de extracción y de separación temperaturas y presiones elevadas con el resultado de que en las condicio-

278047

24 SEP



nes que allí reinan el furfural se convierte en polí-
ro, caracterizado por la mejora que comprende efectuar
la eliminación de dicho polímero por tratamiento sufi-
ciente de dicho furfural pobre retirado para eliminar de
5 él suficiente cantidad de polímero antes de reciclarlo pa-
ra mantener la concentración de polímero en furfural en
dichas operaciones de extracción y de separación, en una
cifra que no exceda del 5% en peso basado en el peso de
furfural, polímero y cualquier cantidad de agua disuelta
10 en el furfural, y reciclar el furfural resultante exento
de polímero a dicha operación de extracción.

52. - Procedimiento para la separación de un hi-
drocarburo alifático no saturado por medio de las opera-
ciones que comprenden extraer dicho hidrocarburo de una
15 corriente que lo contiene por medio de furfural en una
zona de absorción, introducir el furfural rico en dicho
hidrocarburo en una zona de separación y separar en ella
dicho hidrocarburo de dicho furfural rico, sacar furfu-
ral pobre de dicha zona de separación y reciclarlo a di-
20 cha operación de extracción, empleándose en dichas ope-
raciones de extracción y de separación temperaturas y
presiones elevadas con el resultado de que en las condi-
ciones que allí reinan el furfural se convierte en polí-
mero, caracterizado por la mejora que comprende efectuar
25 la eliminación de dicho polímero, destilando con vapor
una parte suficiente de dicho furfural pobre retirado,
antes de reciclarlo para eliminar suficiente cantidad de
polímero para mantener la concentración de polímero en
furfural en las operaciones de extracción y de separación
30 en una cifra que no exceda del 5% en peso basado en el pe-

24 SEP 1954

278047

so de furfural, polímero y cualquier cantidad de agua presente en el furfural, y reciclar el furfural resultante exento de polímero a dicha operación de extracción.

5 6a. - Un procedimiento para la separación de un hidrocarburo alifático no saturado por medio de las operaciones que comprenden extraer dicho hidrocarburo de una corriente que lo contiene, por medio de furfural en una zona de absorción, introducir el furfural rico en dicho hidrocarburo en una zona de separación y separar allí dicho hidrocarburo de dicho furfural rico, sacar furfural pobre de dicha zona de separación y reciclarlo a dicha operación de extracción, empleándose en dichas operaciones de extracción y de separación temperaturas y presiones elevadas con el resultado de que en las condiciones que allí reinan el furfural se convierte en polímero, caracterizado por la mejora que comprende efectuar la eliminación de dicho polímero destilando con vapor una parte suficiente de dicho furfural pobre retirado antes de reciclarlo para eliminar suficiente polímero para mantener la concentración de polímero en furfural en las operaciones de extracción y separación, en una cifra que no excede del 2% en peso basado en el peso de furfural, polímero y cualquier cantidad de agua presente en el furfural, y reciclar el furfural resultante exento de polímero a dicha operación de extracción.

7a. - Procedimiento para la separación de un hidrocarburo alifático no saturado por medio de las operaciones que comprenden extraer dicho hidrocarburo de una corriente que lo contiene, por medio de furfural en una zo-

24 SEP 1964

278047

na de absorción, introducir el furfural rico en dicho hidrocarburo en una zona de separación y separar en ella dicho hidrocarburo de dicho furfural rico, sacar furfural pobre de dicha zona de separación y reciclarlo a dicha operación de extracción, empleando en dichas operaciones de extracción y de separación temperaturas y presiones elevadas, con el resultado de que en las condiciones que reinan allí, el furfural se convierte en polímero, caracterizado por la mejora que comprende efectuar la eliminación de dicho polímero destilando con vapor una parte suficiente de dicho furfural pobre retirado antes de reciclarlo, para eliminar suficiente polímero del sistema para mantener la concentración de polímero en furfural en las operaciones de extracción y de separación, en una cifra que no exceda del 5% en peso basado en el peso de furfural, polímero y cualquier cantidad de agua presente en el furfural, condensar las cabezas de la operación de destilación con vapor, separar la fase de furfural condensado de la fase de agua condensada, y reciclar dicha fase de furfural a dicha operación de extracción.

82. - Procedimiento para la separación de hidrocarburos alifáticos no saturados desde mezclas de hidrocarburos que los contienen, en el cual la corriente de hidrocarburos se introduce en un punto intermedio en una columna de extracción y rectificación combinadas, se mantiene dicha columna a presión superior a la atmosférica y suficientemente alta para permitir la condensación de los vapores de cabeza, se introduce furfural al lado de la parte alta de dicha columna, se introduce calor en la parte baja de dicha columna para provocar la ebullición del pro-



278047

ducto de colas bajo la presión mantenida allí, se separa desde la parte alta de dicha columna un producto de cabeza que comprende hidrocarburos más saturados, se condensa una parte de dichas cabezas y se devuelve a dicha columna como reflujo, para ella, se separa por la parte baja de dicha columna un producto de colas que comprende dichos hidrocarburos no saturados disueltos en dicho furfural, se introduce dicho producto de colas separado en una columna separadora, manteniéndose dicha columna separadora bajo presión superior a la atmosférica y suficientemente alta para permitir la condensación de los vapores de cabeza, se introduce calor en la parte baja de dicha columna separadora para provocar la ebullición del producto de colas bajo la presión mantenida allí, se separa de la columna separadora un producto de cabeza que comprende dichos hidrocarburos no saturados, se condensa una parte de dichas cabezas últimamente mencionadas y se devuelve a dicha columna separadora como reflujo para ella, y se separa de la columna separadora un producto de colas que comprende furfural y polímero, caracterizado por la mejora que comprende destilar con vapor por lo menos una parte de dicho producto de colas separado del separador para separar vapor de cabeza que comprende agua y furfural exento de polímero, condensar dicho vapor, separar la fase de furfural del condensado desde la fase de agua, y reciclar dicha fase de furfural a la parte alta de dicha columna combinada, siendo tal la cantidad de polímero así separado en dicha operación de destilación con vapor que mantenga la concentración del polímero en furfural en dicha columna combinada y en dicha columna separadora, en

24 SEP 1962
CINCO CTS

278047

una cifra que no exceda del 5% en peso basado en el peso de furfural, polímero y cualquier cantidad de agua disuelta en el furfural.

5 9ª. - Un procedimiento como se indica en el punto 8, en el cual el hidrocarburo no saturado es butadieno y la mezcla de hidrocarburos es una corriente de C_4 que lo contiene.

10 10ª. - Procedimiento para la separación de un hidrocarburo alifático no saturado.

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.

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

Madrid, 24 SEP 1962

P.A.
Alberio de Elizaburu
Paseo Fuera
[Handwritten Signature]

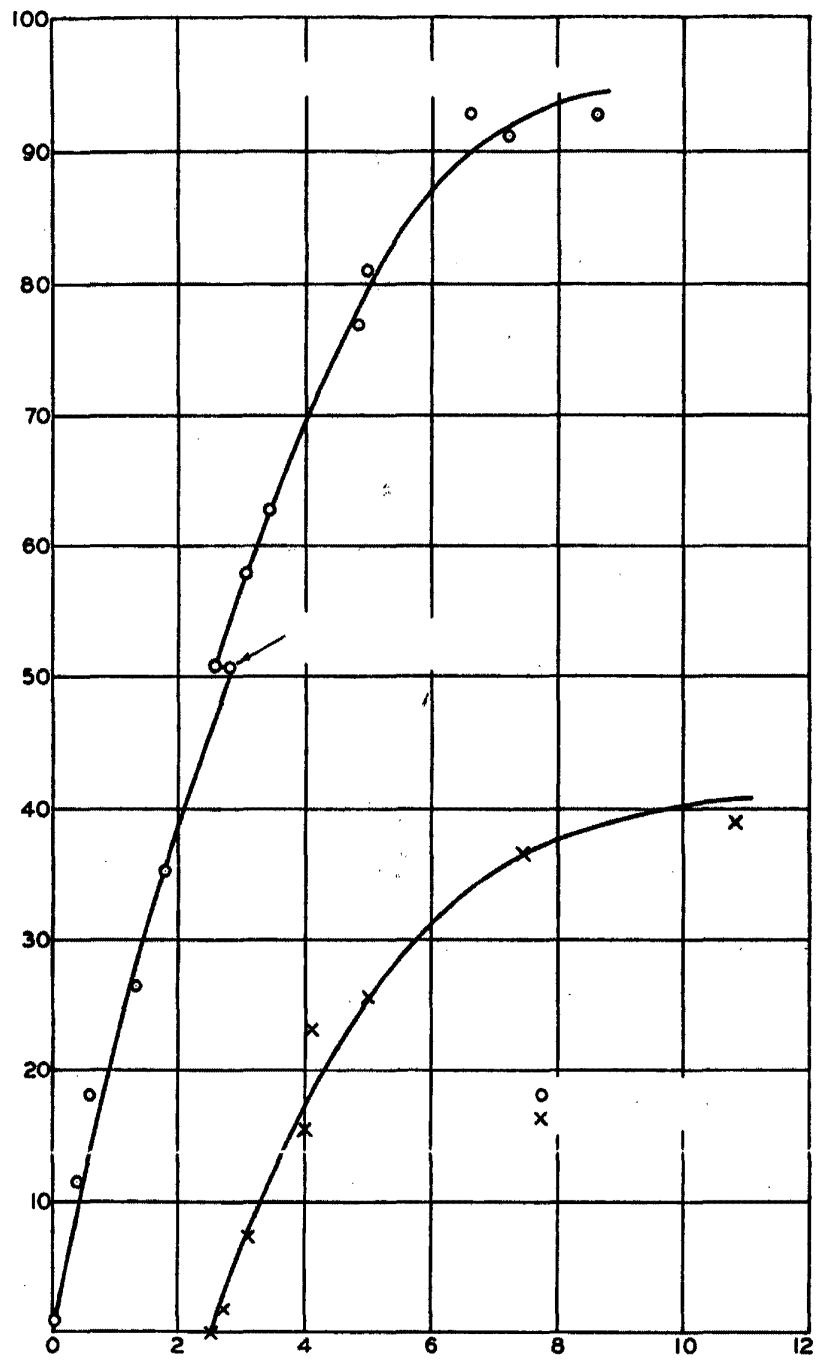
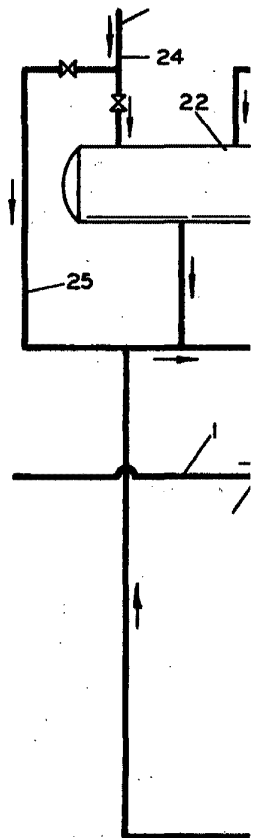


FIG. 1





270347

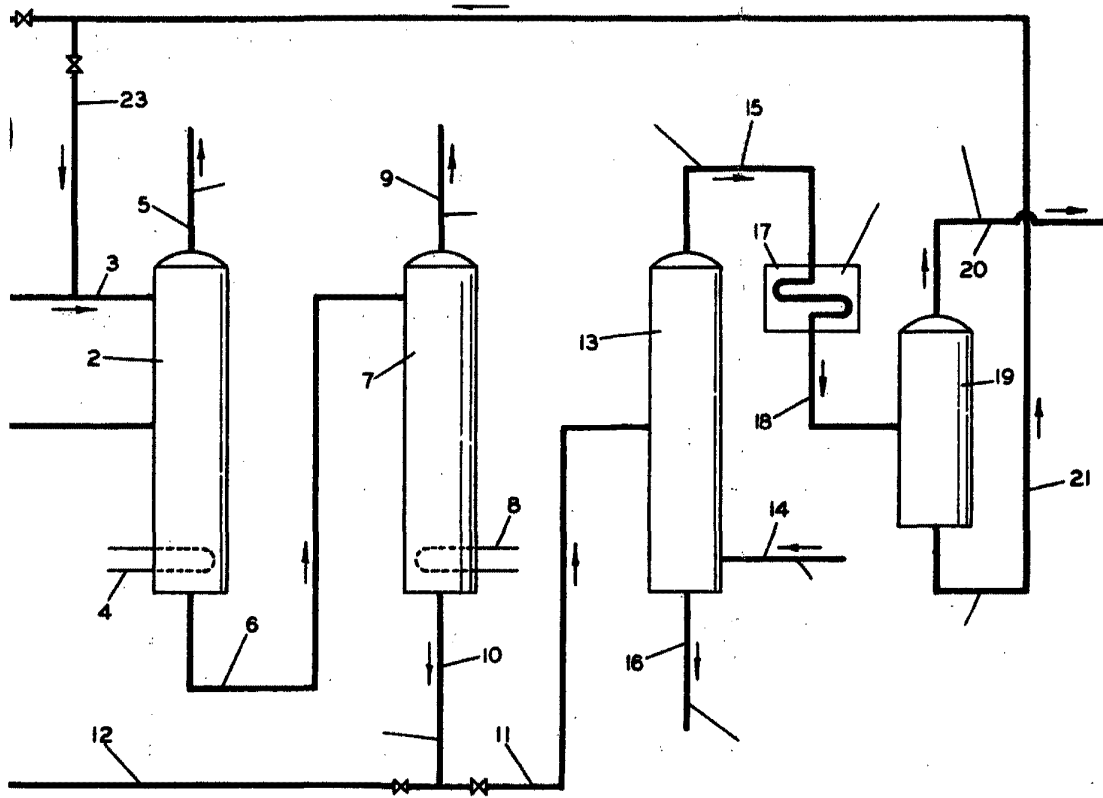


FIG. 2

Alberto de Elizabari
For Foma