



305223

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad Holandesa, establecida en 30, Carel van Bulandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE ALQUINOS DESDE
MEZCLAS HIDROCARBONADAS QUE CONTIENEN ALCADIENOS"

=====

La invención se refiere a un procedimiento para
separar alquinos de mezclas hidrocarburos que contienen
alcadienos, por medio de destilación extractiva.

5 Los alcadienos tales como butadieno e isopreno,
son materiales de partida importantes para la industria
química. En su mayor parte se obtienen por deshidrogena-
ción de hidrocarburos correspondientes más saturados. El
butadieno, por ejemplo, puede ser preparado partiendo de
butenos obtenidos de procedimientos de cracking o por
10 deshidrogenación de butano, utilizando el catalizador



denominado de Houdry. Se conocen un gran número de otros catalizadores para la deshidrogenación de los butenos, por ejemplo el óxido de hierro con óxido de potasio, y el fosfato de níquel y calcio con óxido crómico. Además, los alcadienos pueden ser fabricados por deshidrogenación iodante, por ejemplo haciendo reaccionar el alcano y/o alqueno correspondientes con iodo y/o compuestos de iodo.

Se acostumbra a separar los alcadienos de los productos obtenidos por los procedimientos mencionados arriba, utilizando la destilación extractiva con un disolvente polar, tal como acetonitrilo, acetona, furfural, dimetilformamida, dioxano, fenol y N-metilpirrolidona.

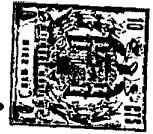
En las operaciones habituales para destilar extractivamente productos de deshidrogenación como se ha indicado arriba, se alimenta una corriente que contiene alcadieno, por ejemplo, una corriente que contiene butadieno, obtenida por destilación fraccionada de una corriente de C_4 deshidrogenado, a una columna de destilación extractiva equipada con condensador, rehervidor y medios para devolver parte del vapor condensado como reflujo a la parte alta de la columna. En presencia de un disolvente polar adecuado, por ejemplo acetonitrilo, que se suministra en un punto algo por debajo de la parte alta de la columna, aumenta la volatilidad de los hidrocarburos parafínicos y olefínicos C_4 en relación con el butadieno, de tal manera que éstos se separan y se eliminan en el producto de cabeza, mientras que se obtiene como corriente de producto por la base de la columna una mezcla de butadieno de elevada concentración y acetonitrilo. Este produc-



de cola se alimenta a una columna de separación o rectificación, generalmente por un punto situado en la sección media de esta columna, que está provista del equipo de columna usual que se ha mencionado arriba, y que sirve para separar un concentrado de butadieno, obtenido como producto de cabeza, del acetoniitrilo que se elimina como corriente de cola y se devuelve a la columna de destilación extractiva a través de un refrigerante. El mismo procedimiento se aplica para aislar concentrados de isopreno.

Una seria desventaja del método anterior es que no permite eliminar satisfactoriamente los alquinos, en particular los alquinos con el mismo número de átomos de carbono que el alcadieno de que se trata, por ejemplo el vinilacetileno en el caso del butadieno. Así los concentrados de alcadieno aislados de esta manera no son suficientemente puros para utilizarlos directamente como materiales de partida para la preparación de elastómeros, ya que están todavía contaminados por pequeñas pero apreciables cantidades de alquinos que influyen desfavorablemente sobre la reacción de polimerización.

Se ha descubierto ahora que en la etapa de separación disolvente que se ha descrito arriba, el alquino tiende a concentrarse en una sección entre la parte alta y la base de la columna de rectificación. La situación de esta sección depende en gran manera de las volatilidades del alquino, alcadieno y disolvente polar de que se trate. En el caso de la purificación de butadieno utilizando acetoniitrilo acuoso, por ejemplo con una concentración de 80 a 90% en peso, como disolvente de extracción, el vinilacetileno que está presente como contaminante tiende a concentrarse cerca de la parte media de la columna de rectificación, ya que en estas condiciones la volatilidad del



vinilacetileno está entre la del butadieno y el acetoni-
lo. Se propone ahora sacar ventaja de este efecto para
permitir la purificación de los alcadienos hasta un ele-
vado grado de pureza, por ejemplo hasta que contengan
5 menos de 300 ppm (parte en volumen por millón) y, fre-
cuentemente, menos de 100 ppm de alquino.

Por consiguiente, se proporciona un procedi-
miento para la eliminación de alquinos desde mezclas de
hidrocarburos que contienen alcadienos, que comprende
10 someter una mezcla que contiene butadieno o isopreno a
destilación extractiva con un disolvente polar, seguida
por separación del disolvente en una columna de recti-
ficación, retirar de dicha columna una corriente secun-
daria que tiene una concentración de alquino más elevada
15 que la de la mezcla que ha de ser sometida a destilación
extractiva, y separar butadieno o isopreno de gran pu-
reza como cabeza de dicha columna. Aquí y en cualquier
parte de esta descripción, al término butadieno se uti-
liza para indicar 1,3-butadieno.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención
puede ser realizado de diversas maneras. En general, se
utilizan como materiales de partida mezclas de hidrocar-
buros que tienen el mismo número de átomos de carbono
que el alcadieno que ha de ser aislado, las cuales pue-
den ser obtenidas como fracciones de destilación, aunque,
25 en algunos casos, pueden estar presentes otros hidrocar-
buros. Son particularmente adecuadas las mezclas de
butadieno o isopreno obtenidas de una deshidrogenación.
El material de partida utilizado en el presente procedi-
30 miento se alimenta, por lo general, por un punto situado

30 5223



en la sección media de la columna de destilación extractiva, desde la cual se separa un refinado como producto de cabeza que, normalmente, es reciclado a la deshidrogenación de la que se obtiene el material de partida.

5 La corriente obtenida desde la base de la columna de destilación extractiva, que contiene el alcadieno y el disolvente polar, se transfiere, generalmente, a un punto situado en la sección media y, con frecuencia, cerca de la parte media de la columna de rectificación. En el caso de la purificación de butadieno utilizando acetoni-
10 trilo acuoso que es un disolvente extractivo preferido en el presente procedimiento, es una composición media de la porción de hidrocarburo de la alimentación de la columna de rectificación de 92 a 98% en peso de butadieno, de 1 a 8% en peso de butenos y hasta un 1% en peso
15 de vinilacetileno.

En el procedimiento de la invención, la corriente secundaria se retira, preferiblemente, por un punto situado por debajo del punto de entrada de la corriente que contiene alcadieno en la columna de rectificación.
20 Ajustando el flujo de la corriente secundaria y el reflujo de la columna de rectificación, se puede variar a voluntad el porcentaje de alquino que entra en esta columna y que es eliminado por la corriente secundaria por ejemplo, para obtener una eliminación del 99% o más.
25 Como es natural, el término "por debajo de" como se utiliza aquí, así como todas las demás indicaciones sobre la situación de una cierta parte de una columna en cualquier punto de esta descripción, se refiere a la columna
30 en posición de trabajo.

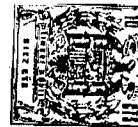
30 220



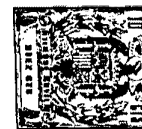
La composición de la corriente secundaria retirada preferiblemente en forma de vapor, aunque en algunos casos ofrece también ventajas la eliminación de una corriente secundaria líquida, variará de acuerdo con el punto de retirada. Haciendo descender el punto de extracción se reduce la concentración de alcadieno y se aumenta la del disolvente, y viceversa. En general, se prefiere retirar la corriente secundaria por un punto en la mitad inferior, en particular en la sección del tercio inferior de la columna de rectificación. Un punto de retirada especialmente adecuado en una columna que tiene, por ejemplo, de 80 a 100 platos, es del 10º al 25º plato desde la base de la columna, cuando se retira un vapor que contiene aproximadamente un 90% en peso de disolvente polar, un 5% en peso de alquino y un 5% en peso de butadieno.

En una realización particularmente preferida del presente procedimiento, una porción del disolvente polar que se separa de la base de la columna de rectificación, se devuelve después de la columna de destilación extractiva a la columna de rectificación. Si se emplea acetonitrilo acuoso como disolvente polar, éste se devuelve, preferiblemente, a un punto por encima del punto de alimentación. Esto crea una zona por encima de este punto de alimentación, en la cual se rebaja artificialmente la volatilidad del alquino en relación con el alcadieno, lo que facilita la eliminación del alquino como corriente secundaria desde la parte inferior de la columna de rectificación.

La corriente secundaria que se toma de la colum



na de rectificación en el procedimiento de la invención,
puede ser tratada de varias maneras. En el caso de una
corriente secundaria en forma de vapor, puede ser intro-
ducida ventajosamente en una segunda columna rectifica-
5 dora con el fin de separar como producto de cabeza un
concentrado, tanto de alcadieno como de alquino desde
el disolvente que se recupera como corriente de cola y
se devuelve a la columna de destilación extractiva o a
la columna de rectificación. Una realización particular-
10 mente preferida del presente procedimiento es condensar
la corriente secundaria en forma de vapor, rectificarla
en una columna de separación con un gas inerte, por ejem-
plo nitrógeno, y devolver el disolvente rectificado a
la columna de rectificación que sucede a la columna de
15 destilación extractiva. El acetonitrilo contenido en el
gas resultante se lava con agua, por ejemplo, en la par-
te superior de esta columna de separación. El disolvente
que está presente en la fase acuosa se vuelve a concen-
trar y se devuelve a la columna de destilación extrac-
20 tiva mientras se envía a la atmósfera la fase hidrocar-
bonada rica en alquino y diluída con gas inerte. Una
ventaja adicional de este procedimiento es que se pueden
eliminar las propiedades explosivas de las corrientes de
vinilacetileno. Una modificación atractiva de esta reali-
25 zación preferida, es utilizar butano como agente de
rectificación en la columna de separación, y someter el
gas lavado con agua obtenido como cabeza desde esta colum-
na, a una hidrogenación selectiva empleando, por ejemplo,
un catalizador de paladio. Seguidamente, se recicla ven-
30 tajosamente el producto de hidrogenación resultante a la



zona de destilación extractiva.

En una realización alternativa del presente procedimiento, una corriente secundaria en forma de vapor retirada de la columna de rectificación se extrae ventajosamente con agua, por ejemplo en una columna de lavado del tipo de contactor de disco rotatorio (RDC). El disolvente contenido en la fase acuosa obtenida por separación de fases se vuelve a concentrar y se devuelve a la columna de destilación extractiva, mientras que la fase hidrocarbonada rica en alquino puede ser diluída con un gas inerte y desechada. Si la mezcla de hidrocarburos original se obtiene de una deshidrogenación, resulta ventajoso con frecuencia devolver la fase hidrocarbonada que se caba de mencionar al reactor productor de alcadieno en el que se convierte parcialmente el alquino, convirtiéndose hasta un 40% por ejemplo en el caso de la deshidrogenación iodante, e influyéndose así favorablemente, sobre el rendimiento total de este procedimiento integrado. Otra posibilidad preferida es someter la fase hidrocarbonada que puede tener, por ejemplo, un contenido de alquino de un 50% en peso o más, a una hidrogenación selectiva como se ha indicado arriba, aunque, también en este caso, los productos de hidrogenación pueden ser reciclados adecuadamente a la columna de destilación extractiva. En algunos casos, el producto de hidrogenación puede ser añadido a la corriente de producto purificado obtenida de la parte alta de la columna de separación, si así se desea.

En otra variante atractiva del presente procedimiento, una corriente secundaria líquida se retira de



la columna de rectificación y se reúne con el refinado
obtenido como cabeza de la columna de destilación ex-
tractiva, cuya mezcla se recicla ventajosamente a una
zona de deshidrogenación. De la descripción precedente
5 se ve claramente que aunque el presente procedimiento
conduce bien por sí mismo a una operación independiente,
ofrecerá con frecuencia la mayor ventaja cuando se in-
corpore a un procedimiento integrado, en el cual se pre-
paran butadieno o isopreno a partir de los hidrocarburos
10 correspondientes más saturados, por deshidrogenación,
preferiblemente por medio de iodo o de compuestos de
iodo, y en el cual los alquinos se separan del producto
de deshidrogenación de la manera descrita arriba.

En los dibujos se ilustran métodos particular-
15 mente preferidos de producir butadieno que tenga un
elevado grado de pureza sin cantidades inconvenientes
de vinilacetileno, proporcionando cada uno de dichos
dibujos una representación diagramática de una sección
vertical a través de una instalación de equipo adecua-
do.
20

En la realización del procedimiento al que se
refiere la Figura 1, una corriente de hidrocarburo que
contiene butadieno, que se obtiene por destilación
fraccionada de una corriente de hidrocarburo C_4 deshi-
25 drogenado y que está contaminada con vinilacetileno, se
alimenta por la conducción 1 a la columna de destilación
extractiva 2, en la cual se introduce acetonitrilo
acuoso por la conducción 3. Desde esta columna se sepa-
ra como cabeza por la conducción 4 un refinado que con-
30 tiene butenos, mientras que el disolvente que contiene



butadieno se transfiere por la conducción 5 a la columna rectificadora 6, de la cual se obtiene butadieno de gran pureza por la conducción 7. Una parte del acetonitrilo acuoso obtenido como producto de cola se recicla a través de la conducción 8, parcialmente por la conducción 9, a la corriente de disolvente transportada por 3, conduciéndose la otra parte a la sección superior de la columna rectificadora a través de la conducción 10. Una corriente secundaria que contiene una proporción relativamente elevada de vinilacetileno se transfiere a través de la conducción 11, condensador 12 y conducción 13, a la parte inferior de la columna de separación 14, en la que se introduce un gas inerte por la conducción 15 y desde la cual se obtiene por la conducción 16 una fase hidrocarbonada consistente esencialmente en butadieno y vinilacetileno, y diluída con gas inerte. A través de la conducción 17 se introduce agua y a través de la conducción 18 se separa una mezcla de agua y acetonitrilo. Esta corriente (y la corriente sangrada restante transportada por la conducción 19) se reconcentran en una sección de purificación por disolvente no mostrada en el dibujo, desde la cual se obtiene disolvente pobre por la conducción 3. El producto de cola de la columna de separación se recicla a través de la conducción 20 a la columna de rectificación.

En la figura 2 referente a una modificación del método que se acaba de describir, los números 1 a 13 corresponden a los de la Figura 1. La corriente secundaria condensada 13 se mezcla con la corriente de refinado separada como cabeza de la columna de destilación extractiva



por la conducción 4 y, seguidamente, se introduce en el lavador del tipo de contactor de disco rotatorio (RDC) 14 al cual se suministra agua por la conducción 15.

5 Por la conducción 16 se separa un producto de cabeza (que puede ser enviado ventajosamente a una zona de deshidrogenación no mostrada) mientras que el producto de cola se retira por la conducción 17 para volver a concentrarlo en una zona de purificación de disolvente.

10

La invención será ilustrada adicionalmente mediante el siguiente ejemplo.

15 EJEMPLO

Una corriente procedente de la parte inferior de una columna de destilación extractiva y consistente en 94,1% en peso de acetonitrilo acuoso y 5,9% en peso de hidrocarburos (de los cuales un 97,7% era butadieno, un 1,1% eran butenos y 1,2% era vinilacetileno) se alimentó al plato 30 (el plato 1 es el plato inferior) de una columna rectificadora que tenía 90 platos en total. En el plato 90 se añadió un reflujo hidrocarbonado en una proporción de 5,8 veces la cantidad de producto de cabeza.

20

El acetonitrilo acuoso procede del fondo de la columna de rectificación fué alimentado al plato 70, siendo este caudal de disolvente aproximadamente 1,8 veces el caudal de reflujo. De la columna rectificadora se retiró

25

30 por el plato 17 una corriente secundaria de vapor que



5 contenía 94,6% en peso de acetonitrilo acuoso, 2,8% en peso de butadieno y 2,6% en peso de vinilacetileno. Esta corriente fue condensada y alimentada a una columna de separación de hidrocarburo-disolvente, en la que se separaron por rectificación con gas inerte la mayor parte de los hidrocarburos. El disolvente restante que contenía 98,7% en peso de acetonitrilo acuoso, 0,5% en peso de butadieno y 0,8% en peso de vinilacetileno fue reciclado al plato 17 de la columna rectificadora.

10 En las condiciones anteriores se obtuvo de la parte alta de la columna rectificadora, una corriente de producto que contenía menos de 300 ppm de vinilacetileno.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 25 de Octubre de 1.963, bajo el número 42.202/63, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A
=====

25

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

30

1.- Un procedimiento para la eliminación de alquinos desde mezclas hidrocarbonadas que contienen alca-dienos, que comprende someter una mezcla que contiene butadieno o isopreno, a destilación extractiva con un disolvente polar, seguida por separación del disolvente en



una columna de rectificación, retirar de dicha columna una corriente secundaria que tiene una concentración de alquino más elevada que la de la mezcla que ha de ser sometida a destilación extractiva, y separar butadieno o isopreno de gran pureza como cabeza de dicha columna.

2.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual la corriente secundaria es retirada por un punto por debajo del punto de entrada de la corriente que contiene alcadieno en la columna de rectificación.

3.- Un procedimiento como se reivindica en los puntos 1 ó 2, en el cual la corriente secundaria es retirada por un punto en la sección del tercio inferior de la columna rectificadora.

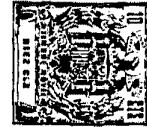
4.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual una parte del disolvente polar retirada de la base de la columna rectificadora se devuelve a dicha columna.

5.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual se utiliza acetonitrilo acuoso como disolvente polar.

6.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 4 y 5, en el cual el punto de devolución del acetonitrilo acuoso está por encima del punto de entrada de la corriente que contiene alcadieno.

7.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual la corriente secundaria se retira como vapor.

8.- Un procedimiento como se reivindica en el



punto 7, en el cual la corriente secundaria en forma de vapor se condensa y, subsiguientemente, se somete a rectificación con un gas, se devuelve el líquido rectificado a la columna de rectificación, y la mezcla gaseosa resultante se extrae con agua, mientras se vuelve a concentrar el disolvente así recuperado y se devuelve a la zona de destilación extractiva.

9.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 7, en el cual la corriente secundaria en forma de vapor se condensa y, seguidamente, se extrae con agua, se separa la fase acuosa de la fase hidrocarbonada, y el disolvente contenido en la fase acuosa se vuelve a concentrar y se devuelve a la zona de destilación extractiva.

10.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 9, en el cual la fase hidrocarbonada se hidrogena selectivamente antes de ser reciclada a la zona de destilación extractiva.

11.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 10, en el cual el material de partida se obtiene de una deshidrogenación.

12.- Un procedimiento como se reivindica en los puntos 9 y 11, en el cual la fase hidrocarbonada se recicla a la zona de deshidrogenación.

13.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 7 y en el punto 11, en el cual la corriente secundaria se mezcla con refinado obtenido como cabeza de la zona de destilación extractiva, y la mezcla resultante después de ser lavada con agua se recicla a la zona de deshidrogenación.

23 OCT 1964



14.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 11 a 13, en el cual el material de partida se obtiene de una deshidrogenación mediante iodo y/o compuestos de iodo.

5 15.- Un procedimiento para la eliminación de alquinos desde mezclas hidrocarbonadas que contienen alcadienos.

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

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

Madrid,
P.A.

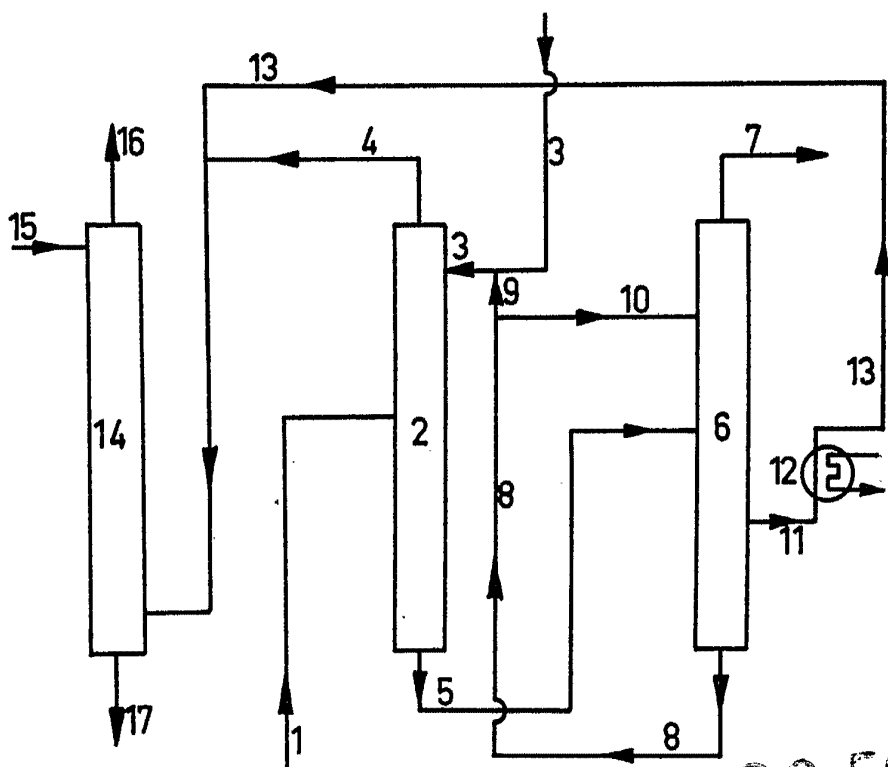
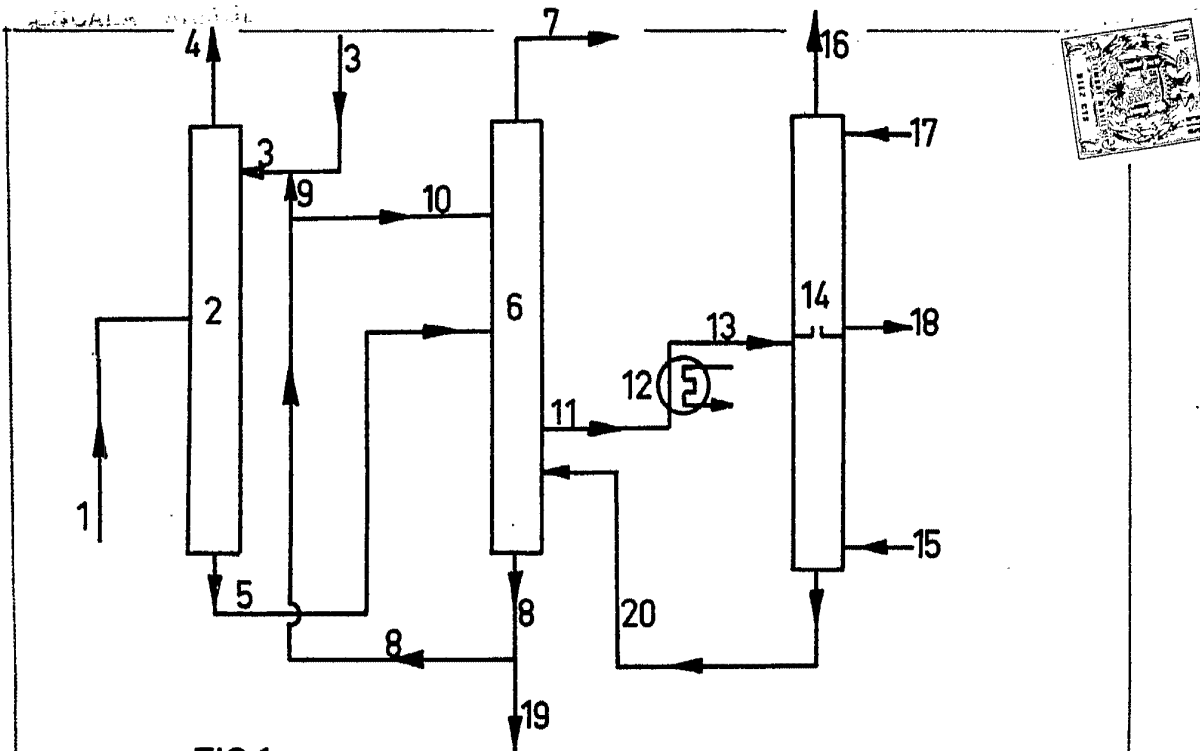
23 OCT. 1964

Alberto de...
Por Foda

30 5223

ACV.

M. M.



30 5223

Arul