

321311

PATENTE DE INVENCION

U.S. 423.227.-

321311



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para separar en forma selectiva acetilenos de una corriente gaseosa."

==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana, residente en: Elizabeth, New Jersey, EE. UU. de A.

==.==.==.==.==.==.==

El presente invento se refiere a un procedimiento altamente económico para separar y recuperar en forma selectiva y completa acetilenos de una corriente de gas o líquido que contiene también otros materiales muy reactivos. El procedimiento

5.

321311



- 2 -

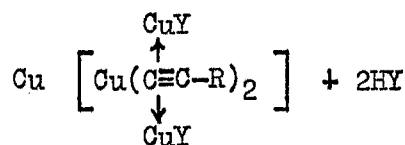
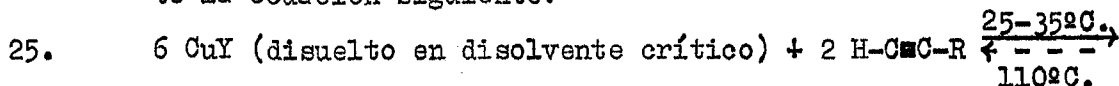
5. presente puede emplearse para purificar corrientes con cantidades muy pequeñas de acetilenos o para recuperar acetilenos puros de corrientes más concentradas o para ambas operaciones de purificación de corrientes y recuperación de acetilenos puros. El presente invento se refiere también a nuevos complejos de compuestos cúpricos con acetiluros útiles como productos químicos intermedios y catalizadores para una variedad de fines, v.g., reacciones Reppe como son la etinilación, etc.

10. El procedimiento presente representa un paso de importancia hacia adelante sobre procedimientos anteriores de la materia, tanto (1) por su capacidad para separar completamente los acetilenos a un nivel inferior a 50 ppm, por ejemplo, <10 ppm en un corto periodo de permanencia y contacto con un pequeño volumen de solución de tratamiento, como (2) por su capacidad para recuperar los citados acetilenos en una forma esencialmente pura, por ejemplo, por encima del 95% de pureza, reduciendo al mínimo, por consiguiente, la pérdida del producto deseado en los procesos de purificación y en los de recuperación de acetileno, produciendo un acetileno puro.

15.

20.

El procedimiento presente tiene efecto mediante la ecuación siguiente:



321311

- 3 -



donde:

- (1) CuY es un haluro cuproso o sal cuprosa de ácido orgánico que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente un hidróxido cuproso, y
5. (2) R es hidrógeno o un radical orgánico, preferiblemente un H, grupo alquil o alquileo, por ejemplo, un radical comprendido entre C₁ y C₇, o de C₁ a C₄.
Así, el disolvente y las condiciones de la
10. reacción se eligen de forma que el acetiluro complejo formado (un sólido no explosivo), sea sensiblemente insoluble en el disolvente y precipite en forma continua durante el paso o etapa de tratamiento, proporcionando así la fuerte potencia conductora para la reacción. En
15. una de las formas preferibles de realización del invento, los sólidos precipitados se separan y descargan de los materiales sin reaccionar, por ejemplo, materiales primitivos distintos a los acetilenos y los sólidos calentados para expulsar los acetilenos y recuperar la sal cuprosa para su reciclado en el proceso. Como variante,
20. en otra modalidad de preferencia, los sólidos precipitados y mezcla disolvente se separan para expulsar los acetilenos y recuperar la solución disolvente de sal cuprosa para su nuevo uso.
La nueva composición en cuestión, los comple-
25. jos acetiluros compuestos de este invento, se caracterizan por lo siguiente:
(las muestras específicas ensayadas se prepararon usando dimetil sulfóxido como disolvente crítico)

321311

- 4 -



Cloruro cuproso	Etil acetileno	Mezcla de acetilenos C ₃ y C ₄	Acetileno	Vinil acetilo	Metil acetileno
Punto de fusión	>250	>250	>270	>270	>252
Color	canela oscuro	amarillo	negro	amarillo	amarillo verdoso

Análisis Elemental. % en peso

C	18.3	15.5	12.0	21.1	12.9
H	2.4	1.7	2.8	1.8	2.1
Cu	59.6	43.9	44.0	58.1	56.5
Cl	15.6	14.0	16.4	16.2	16.7
S	1.8	2.9	12.8	0.6	-----
O	1.9	5.6	7.7	0.9	3.4
Prueba de combustión en placa caliente	Se inflama y + arde	Se inflama y + arde	Se inflama y + arde	Se inflama y + arde	Se inflama y + arde
Prueba de sensibilidad al choque	Insensible	Insensible	Insensible	No ensayado	No ensayado
Acetato cuproso	-	amarillo verdoso	-	-	-

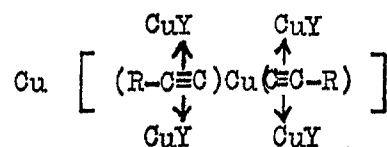
† Llama estable de ignición explosiva improbable obtenida con acetiluros de cobre simples.

Se deberá tener presente que la proporción entre el vinil acetileno y la sal cuprosa es de 4:1 en lugar de la proporción 3:1 observada en la fórmula dada anteriormente. De esta forma, según se esperaba, la molécula adicional de sal cuprosa forma un complejo con la extrainsaturación del vinil acetileno. Esto ocurre con cualquier grupo alquileo presente en la fórmula.

Se ensayaron pruebas de difracción de rayos X en el polvo de los diversos acetiluros complejos preparados a partir de acetilenos puros. Se compararon estas pruebas con las de los sólidos preparados a partir de la purificación de butadieno crudo y mostraron que los acetiluros complejos procedentes de butadieno crudo no son



- simples mezclas de acetiluros complejos homogéneos puros, Es decir, una molécula de acetiluro compleja puede contener dos radicales distintos de acetiluro en la misma molécula. Así, en la fórmula expuesta anteriormente para los nuevos acetiluros complejos, cada R puede ser igual o diferente, por ejemplo, se puede escribir la fórmula:



- Esto quiere decir que unos 6 acetiluros complejos diferentes pueden existir en los sólidos preparados a partir de butadieno crudo porque en el butadieno crudo existen tres acetilenos. El espectro de rayos X de los acetiluros complejos puros muestra las líneas típicas fuertes en las proximidades de 8 a 11Å que son características de las moléculas complejas, por ejemplo, grandes y voluminosas en lugar de, por ejemplo, simples acetiluros.

- El espectro infrarrojo, obtenidos con pastillas de KBr, de los acetiluros complejos se obtuvo como sigue (las bandas principales se dan en micras en donde (f) representa bandas fuertes y (d) representa bandas débiles).

321311

- 6 -



<u>Acetileno</u>	<u>Metil acetileno</u>	<u>Etil acetileno</u>	<u>Vinil acetileno</u>	<u>Acetileno mez- clados C₃ y C₄</u>
2.95 (f)	2.90 (f)	2.90 (f)	2.94 (f)	2.90 (f)
3.00 (f)	2.95 (f)	3.34	3.00 (f)	3.35
6.15	3.32 (d)	3.40	3.31 (d)	3.40
6.96	3.40 (d)	5.35 (d)	3.35 (d)	5.16 (d)
7.10	6.10	5.44 (d)	3.40 (d)	5.40
7.63	6.90	6.15	5.41	6.15
7.80	7.03	6.82	6.15	6.27
8.75	7.37 (d)	6.86	6.25	6.37
9.65 (f)	7.60 (d)	6.95	6.97 (d)	6.84
10.50 (f)	7.80	7.07 (d)	7.14	6.87
11.13 (d)	8.73	7.25	7.80 (d)	7.00
11.80 (d)	9.72 (f)	7.69	9.27 (d)	7.12
13.00 (d)	9.93	8.02 (d)	9.80 (d)	7.25 (d)
14.10 (d)	10.50	8.75 (d)	10.35 (f)	7.68 (d)
	10.88 (d)	9.20	10.75 (f)	7.80 (d)
	11.12 (d)	9.37	10.90 (f)	8.03 (d)
	11.75 (d)	9.75 (f)	11.80 (d)	9.20
	13.00 (d)	10.50	14.95	9.37 (d)
	14.05 (d)	11.77 (d)		9.80 (d)
		12.80		10.34 (f)
		14.10 (d)		10.93 (f)
				12.80
				15.05

También se prepararon muestras de los nuevos acetiluros complejos usando disolventes de amina como sigue:

Etilen diamina Dietilen triamina

	<u>Etilen diamina</u>	<u>Dietilen triamina</u>
5. Análisis de sólidos, % en peso †		
	Carbono	23.55
	Hidrógeno	5.24
	Nitrógeno	22.56
10.	Oxígeno	0.67
	Cobre	26.6
	Cloruro	16.3
		30.58
		4.93
		20.28
		1.36
		18.1
		12.1

† acetileno C₃ y C₄ mezclado procedente de butadieno crudo

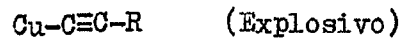
15. El análisis de los sólidos corresponde a dos moléculas de disolvente por CuCl, en ambos casos, con un contenido de cobre residual de 4 cobres por 1 acetileno con etilen diamina y 3,5 cobres por 1 acetileno con dietilen triamina. El cloro residual en los disolventes asciende a 0,7 cloros por acetileno con etilen
- 20.



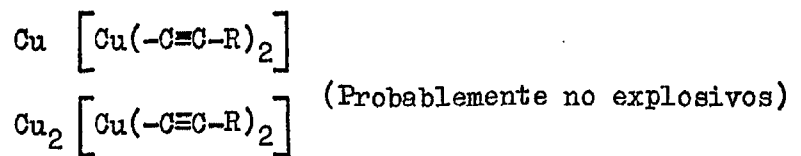
di-
diamina y 0,6 cloros por acetileno con/etilen triamina.
Las proporciones de cobre a acetileno corresponden a lo
que se esperaría de los complejos acetiluros compuestos.
De esta forma, los acetiluros complejos se co-precipitan
5. probablemente con los complejos de cloruro cuproso de
amina simple, por ejemplo, via co-cristalización.

- La nueva composición de materia, los acetiluros
10. complejos compuestos se comprenden de una forma adi-
cional por analogía con los acetiluros compuestos de
cobre potasio descritos por R. Nast en un artículo ti-
tulado "Acetiluros Compuestos de Metales de Transición",
en "Coordinato Chemimistry", páginas 103-112 (1959).
Así, los acetiluros simples explosivos tradicionales,
acetiluros compuestos de R. Nast, y los acetiluros com-
15. plejos del presente invento, se representan como sigue:

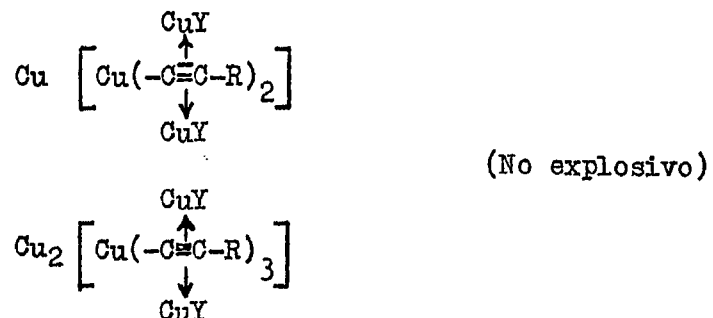
Acetiluro simple:



Acetiluros compuestos (análogos a los acetiluros de R.
Nast en los que Cu fuera de pa-
réntesis es K):



Complejos Acetiluros Compuestos



321311

- 8 -



30 DIC 1963

- Se pone de relieve que la primera fórmula de acetiluro complejo compuesto es por analogía con los acetiluros compuestos de R. Nast la nueva composición de materia de este invento. Así, la preparación presente comprende
5. solamente pequeñas cantidades de acetiluros presentes con relación a la sal cuprosa. Esto es similar a la última ecuación descrita en la página 107 de R. Nast. No obstante, puesto que ambas fórmulas tienen la misma estequiometría, por ejemplo, para $C_4 = -:Cu/C = 6/8 = 3/4$ y
10. $Cu/C = 9/12 = 3/4$ respectivamente, existe alguna posibilidad de que sea la segunda fórmula o una mezcla de los dos materiales.

- Los disolventes críticos que se pueden emplear son en general cualquiera de base orgánica (o amoniaco
15. líquido) que tengan una solubilidad apreciable de la sal cuprosa, que no formen un compuesto insoluble con la sal de cobre, que no conviertan la sal en cobre metálico o ion cúprico y, lo que es más importante, que tengan una solubilidad baja, por ejemplo, inferior al 1% en peso,
20. aún mejor inferior al 0,1% en peso, y preferiblemente menos del 0,05% en peso, de los nuevos acetiluros complejos descritos anteriormente (para crear la fuerte potencia de conducción para la reacción mencionada anteriormente). De preferencia y también de importancia máxima,
25. el disolvente ha de tener una gran solubilidad para los acetiluros simples, por ejemplo, superior al 0,10% en peso, mejor del 1% en peso y, preferiblemente, superior al 5% en peso. De esta forma, esta alta solubilidad proporciona suficientes acetiluros simples disueltos para dar paso a una rápida formación de los
- 30.



- acetiluros complejos compuestos y evita la precipitación de los acetiluros simples explosivos. Se deberá tener presente que se cree que los acetiluros complejos compuestos se forman solamente partiendo de acetiluros simples en solución. De preferencia, para promover la formación de acetiluros, el disolvente ha de tener un pH de 7,5 a 15, y preferiblemente de 9 a 14. Puesto que la adición de ciertas sales cuprosas a determinados disolventes cambia el pH de estos disolventes, es preferible utilizar una solución final de sal cuprosa que
5. tenga un pH de 5 a 15, y preferiblemente de 7 a 14. Se ha comprobado que la solubilidad baja crítica de los acetiluros complejos compuestos puede obtenerse también
10. por una regulación cuidadosa de las condiciones en que se desarrolla la reacción, por ejemplo, temperatura y
15. mediante ciertos recursos como es el añadir antidisolventes.

Los disolventes preferidos son los siguientes:

1. Sulfóxidos, que contengan preferiblemente de 2 a 4
20. átomos de carbono y aún mejor de 2 a 6, sulfóxidos alquil, aril y aralquil de cadena lineal y ramificada, por ejemplo, dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido, tetrametilenosulfóxido.
2. Aminas, preferiblemente C_1 a C_{20} , y aún mejor de C_2
25. a C_{12} , alquil aminas, aril aminas y aralquil aminas, de cadena lineal o ramificada, por ejemplo, etilen diamina, dietilentriamina, dietilamina, trietilentetramina, Cuando se usan aminas, los sólidos de acetiluro complejo compuesto contienen también complejo de sal cuprosa-
30. amina cocrystalizadas, con unas 2 moles de amina por mol de cobre.

321311

- 10 -



3. Amidas, preferiblemente C_1 a C_{12} , y aún mejor de C_3 a C_8 , alquil amidas, aril amidas y aralquil amidas, de cadena lineal o ramificada, por ejemplo, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dietilformamida, dimetilacetamida, formamida, N-metilformamida.
- 5.

- La cantidad de sal cuprosa disuelta en el disolvente puede ser cualquier cantidad hasta alcanzar una solución saturada o aún una solución sobresaturada, aunque esto sea menos preferible, y dependerá, como es natural, del tipo de disolvente usado. En general, las cantidades preferibles de sal de cobre oscilan entre un 1 a un 50% en peso, y preferiblemente de un 3 a un 25% en peso, basado en el disolvente.
- 10.

- Los disolventes usados en el presente invento se emplean preferiblemente en forma simple, aunque pueden usarse mezclados con otros materiales en tanto que se mantengan la basicidad y solubilidad apropiadas. De preferencia, cuando se usa agua como material adicional, la cantidad usada de la misma se limita a un 40%, preferiblemente menos del 15%, puesto que se ha descubierto que mayores cantidades promueven la formación de acetiluros explosivos no complejos en lugar de los nuevos acetiluros complejos compuestos del presente invento. Además, con cantidades mayores de agua, puede tener lugar una hidrólisis parcial de $CuCl$ para formar HCl lo cual inhibe la reacción de extracción o separación de acetileno. Se ha comprobado que algunas de las corrientes purificadas de acuerdo con el presente invento contienen una pequeña cantidad de agua. Esta pequeña cantidad de agua se acumula en la ciclización repetida del
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- disolvente; no obstante, la cantidad de agua en muchos disolventes como por ejemplo el dimetilsulfóxido se limita por equilibrio, por ejemplo, a un 7,5%. A este nivel el agua no afecta adversamente de una forma particular a la reacción y puede suponer un cierto beneficio por limitar la solubilidad de los componentes de la carga no reaccionados.
- 5.

- La sal cuprosa apropiada para ser disuelta en el disolvente puede ser cualquier sal de cobre en tanto que se hallen presentes aniones apropiados con los iones cuprosos para producir el complejo de acetiluro con la sal cuprosa, por ejemplo, en general cualquier sal cuprosa capaz de formar un complejo con los acetilenos, por ejemplo, un haluro cuproso; una sal cuprosa de ácido carboxílico, preferiblemente un ácido monocarboxílico C_1 a C_5 , por ejemplo, acetato cuproso amónico y, aunque menos preferible, hidróxido cuproso o cianuro cuproso. De preferencia, se disuelve en el disolvente una sal igual a la formada en el complejo en lugar de, por ejemplo, cloruro cuproso disuelto en dimetilsulfóxido que contenga ácido acético para formar acetato cuproso. Es preferible que la sal cuprosa empleada tenga una pureza superior al 90% en peso, preferiblemente por encima del 95% en peso, y mejor aún más del 98% en peso.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- La solución líquida de sal cuprosa se pone en contacto con la corriente que contiene acetileno a temperaturas del orden de 0 a 60°C, preferiblemente de 20 a 40°C, por ejemplo, 30°C. Con ciertos disolventes se deben elegir unas condiciones de reacción por las
- 30.

321311

- 12 -



- que se obtenga la pequeña solubilidad necesaria de los acetiluros complejos compuestos, por ejemplo, temperatura, alta concentración de sal cuprosa, etc. La corriente con contenido de acetileno puede suministrarse
5. bien en forma de vapor que se hace pasar en burbujas a través de la solución que contiene la sal cuprosa o, como variante, por contacto de líquido con líquido, por ejemplo, mezclado seguido de decantación, por ejemplo, para la separación. Las proporciones molares de
10. la corriente que contiene acetileno con respecto a la solución son de 0,1 a 10, preferiblemente 0,25 a 4, por ejemplo, 1. El tiempo de contacto del líquido es de 1 minuto a 2 horas, preferiblemente de 5 a 40 minutos, por ejemplo, 15 minutos. El tiempo de contacto del
15. vapor es de 1 a 300 segundos, preferiblemente de 5 a 100 segundos, por ejemplo, 30 segundos. La presión puede ser cualquiera apropiada desde la presión superatmosférica a la subatmosférica, preferiblemente de 0,70 a 14,06 km/cm².
20. De preferencia, habrá de hallarse presente en la mezcla del disolvente un aceptor de protones más fuerte que el mismo disolvente o se puede añadir con la corriente que contiene el acetileno, para separar los protones liberados en la formación de los acetiluros.
25. Los aceptores de protones preferibles son los de base iónica, preferiblemente NaOH, KOH, o NH₄OH, amoníaco, aminas, preferiblemente alquil, aril y aralquil aminas con C₁ a C₂₀, mejor aún de C₄ a C₁₂, de cadena lineal o ramificada, por ejemplo, etilen diamida. La cantidad
30. de aceptor de protones presente en el disolvente es,



de preferencia, 0,1 a 25, mejor aún de 1 a 14 moles % de aceptor de protones basado en el disolvente.

- A continuación del citado contacto, que puede comprender o no la precipitación de acetiluros complejos
5. compuestos sólidos a partir de la solución, se separan la solución que contiene una lechada de los acetiluros complejos o los acetiluros complejos separados de la solución, para quitar los materiales no acetilénicos presentes en la corriente y se regenera el material para
10. que broten los acetilenos por calentamiento más, preferiblemente, la adición de un donador (átomo que proporciona electrones con enlace semipolar) de protones tal como HCl, ácido acético, ión amonio, o agua para liberar el acetileno. Las temperaturas apropiadas son
15. las comprendidas entre 75 y 150°C, preferiblemente de 90 a 125°C, manteniendo esta temperatura durante 1 a 200, preferiblemente 10 a 60 minutos. La cantidad que se debe añadir de donador de protones es preferiblemente
20. 0 a 1 equivalente, mejor aún de 0,1 a 0,3 equivalente por equivalente de sal cuprosa en la solución de contacto.

- Los donadores de protones preferidos son los ácidos correspondientes a las sales cuprosas empleadas tales como HCl, agua, y alquil, aril y aralquil ácidos orgánicos con C₁ a C₈, preferiblemente C₂ a C₄, de cadena lineal o ramificada, por ejemplo ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, etc.
- 25.

- En el dibujo adjunto, que representa el efecto de la precipitación de sólidos en acetilenos separados de crudo C₄^m, las abscisas miden volumen de gas tratado (1/g de ClCu) y las ordenadas miden:
- 30.

321311



- 14 -

acetileno en el gas tratado (ppm), la curva continua representa la no precipitación de sólidos y la curva de trazos representa la precipitación de sólidos.

EJEMPLO 1- Se disolvieron diversas cantidades de sal

5. cuprosa, por ejemplo, 15 gms de cloruro cuproso grado reactivo de la Bower Chemical Mfg. Company en 160 cc de dimetilsulfóxido (DMSO) a temperatura ambiente, por ejemplo, 24°C. Además del disolvente se añadió en algunos casos un aceptor de protones, por ejemplo, amoníaco, hidróxido de sodio, etc. El uso de un aceptor de protones dió resultados uniformes indicando que la ausencia de ese material produciría dificultades en la precipitación de los acetiluros complejos sólidos, con frecuencia. Se puso la solución en el borboteador de gas y se alimentó a través de un rotámetro butadieno
10. crudo o etileno crudo con la composición siguiente: corriente de butadieno: 52% buteno-1 más isobutileno, 33% 1,3-butadieno, 0,06 a 0,11% de cada uno de los siguientes: metil, etil, y vinil acetilenos y el resto
15. mezcla de butenos y butanos; corriente de etileno: 49,3% etileno, 14,2% etano, 0,232% acetileno y 36,3% H₂, CH₄, inertes. Se usó un cromatógrafo de gas para contrastar los gases efluentes del borboteador. Se cargó butadieno crudo o etileno a razón de 0,2 litros/minuto y se vigiló
20. el contenido de acetileno periódicamente. En todos los ejemplos se utilizaron temperatura ambiente y presión atmosférica aproximadamente, excepto donde se indica lo contrario, por ejemplo, pasadas de líquido con líquido. Se continuó el experimento hasta el afloramiento de
25. acetilenos por encima de 200 ppm. El cromatógrafo de gas
- 30.



- pudo detectar niveles de 10 ppm o superiores. Se tomaron anotaciones de si se precipitaron sólidos durante el ensayo. En cada uno de los casos que dieron una capacidad mayor de 1 l./gm. se precipitaron sólidos. La solución se analizó después de la terminación del ensayo. En el caso en que no hubo precipitación de sólidos se trasladó y analizó la solución gastada para averiguar las propiedades siguientes: pH, % de carbono, hidrógeno, oxígeno, cobre, azufre, espectro infrarrojo y temperatura programada en el cromatógrafo de gas.
- 5.
- 10.

- En algunos casos se hicieron intentos para regenerar la solución para volverla a usar, calentándola en presencia de un gas de purga de nitrógeno. Tanto en esta situación como en la que se describe más adelante, en la que se precipitaron sólidos, se usaron sistemas de contacto de gas-líquido y líquido-líquido. Donde se empleó el sistema líquido-líquido, se empleó el mezclador normal seguido de decantador para separar la solución tratada del disolvente. En este caso las lecturas cromatográficas del gas tomadas en el efluente mostraron la presencia de acetilenos regenerados y la cantidad de los mismos.
- 15.
- 20.

- Cuando se precipitaron sólidos, se filtró la solución para separar los sólidos. Entonces, en algunos casos se enviaron los sólidos para su análisis según se ha descrito anteriormente y en otros casos se regeneraron mediante una variedad de técnicas. Comprendido en esta técnica se halló la purga a temperaturas bajas, por ejemplo, 58 a 90°C para separar primero los materiales no reaccionados de la carga y en otros casos se
- 25.
- 30.

321311

3 O DIC 1962



- 16 -

- llevó a cabo una regeneración directa sin purga utilizando un agente separador por gas inerte. De nuevo, se obtuvieron análisis del gas del producto para determinar la cantidad de acetiluros presentes. Se empleó una variedad de técnicas de regeneración además de la anterior, incluyendo el caldeo en presencia de un donador de protones HCl, ácido acético, sales de amonio, agua. También se hicieron intentos de caldeo en ausencia de un donador de protones, por ejemplo, sólidos secos, cuyos intentos resultaron ineficaces.

TABLA I

Efecto de diversos disolventes en la separación de acetilenos (de flujos de C_4 gaseoso). Capacidad de las soluciones de CuCl (temperatura ambiente, presión atmosférica)

15.	Disolvente	Afloramiento (por encima de 200 ppm de gas acetileno de cola) Capacidad litros/gm. CuCl	Solubilidad gms CuCl por 100 ml de solución
	Dimetilsulfóxido	12,5	23
20.	Dietilsulfóxido	2,8	4,1
	Tetrametilenosulfóxido	5,5	9,1
	N,N'-dimetilformamida	6,8	1,7
	Hidróxido de amonio (concentrado)	45 ⁺	
	11% DMSO en hidróxido amónico (conc.)	12 ⁺	
25.	Etileno diamina	7	2,4
	Dietilen triamida	2	2,7
	Trietilen tetramina	1,4	
	Dietanolamina	0	
	Dimetilsulfuro	0	4,5
30.	Piridina	0	2,9
	Anilina	0	3,0
	Acetonitrilo	0	0,6

⁺Forma acetiluros explosivos como precipitado



TABLA II

Comparación de sales cuprosas para la separación de acetileno (a partir de flujos de C_4) Capacidad de las soluciones de sal cuprosa (temperatura ambiente, presión atmosférica)

5.	Sal	Disolvente	Capacidad de afloramiento	
			litros/gm. de sal	litros/gm Cu
	CuCl	DMSO	12,5	19,5
	Cu ₂ O	DMSO	0	0
	CuCl ₂	DMSO	0	0
10.	Cu ₂ O	Etilendiamina	1,5	1,9
	Cu ₂ SO ₃	DMSO	0	0
	CuBr	DMSO	1,0	2,3
	CAA [†]	DMSO [†]		10

15. [†]50:50 mezcla de solución de DMSO y CAA conteniendo 6,3 gms de Cu⁺ por 100 ml. de solución. Todas las soluciones contenían aproximadamente esta misma concentración de Cu⁺.

20. EJEMPLO 2 - Efecto del dimetilsulfóxido sobre la capacidad de separación de acetilenos de las soluciones de CAA (temperatura ambiente, presión atmosférica)

25.	DMSO en solución, % en volumen	Capacidad de afloramiento a 200 ppm acetilenos en gas de cola	
		litros/gm Cu	Litros/litro de solución
	0 [†]	0 [†]	0
	0 ^{††}	3,3 ^{†††}	419
	12,5	6,3	700
	50	10	635
	94,7	17	114 ^{††††}

30. [†]50:50 mezcla de solución de CAA indicada más adelante y agua.

^{††}la solución de CAA contenía 2,49 M total Cu, 0,48 M

321311



Cu Cúprico, 11,72 M NH₃, 6,80 M acetato, 0,039 polímero % en peso y 0,004 moles por litro de acetiluros.

5. ⁺⁺⁺ La solución forma espuma rápidamente; solamente se pudo emplear una alimentación muy baja de gas (velocidad 1/3 standard) y el afloramiento de acetilenos tuvo lugar a 1 litro/gm. de CuCl.

⁺⁺⁺⁺ Forma un precipitado sólido que contiene acetilenos; las demás soluciones permanecen homogéneas.

10. EJEMPLO 3 - Efecto de la precipitación de sólidos en la separación de acetileno de flujos de C₄
Tomando la figura adjunta como referencia (velocidad standard de carga de gas 0,2 litros/minuto) se puede ver que se obtienen separaciones mucho más altas de acetilenos cuando se precipitan los acetiluros complejos.
- 15.

EJEMPLO 4 - Flujos C₂

Carga (vapor, 0,2 litros/minuto) Etileno crudo (2300 ppm de acetileno)

20.	Pureza de CuCl, % en peso de CuCl	90	99,5
	Temperatura, °C	- - - - 23	- - - -
	Presión, kg/cm ²	- - - - 0	- - - -
	CuCl en DMSO, % en peso	8,3	7,8
25.	Capacidad de la solución, lt./gm. CuCl a 200 ppm de acetileno en gas de cola	0,3	12,5
	Acetilenos en gas de cola a razón de 4 litros/gramo de CuCl del gas tratado, ppm	1800	10

30. EJEMPLO 5 - Contacto de líquido-líquido (tiempo de contacto = 1 hora)



Carga o alimentación	Butadieno crudo (3000 ppm acetilenos)			
Temperatura, °C	-15	24	38	65
Presión, kg/cm ²	0	3,37	4,42	8,43
5. Proporción de solución de DMSO con respecto a la alimentación o carga, vol.	----- 1,0 -----			
CuCl en solución de SMSO, porcentaje en peso	5,4	5,4	6,4	6,4
H ₂ O en la disolución % en peso	14,6	0	1,6	1,6
10. Contenido de acetilenos del producto tratado C ₄ , ppm	10	10	91	47
Formación de sólidos durante la reacción	Si	Si	No	No

EJEMPLO 6 - Regeneraciones de lechadas de sal cuprosa

15.

con y sin separación previa de N₂

Estos ensayos comprenden la disolución total más los sólidos contenidos en una disolución gastada a partir del tratamiento de C₄.

20.

Operación a presión atmosférica
Pre-separación Sin pre-separación

Gas de separación	N ₂	N ₂
<u>C₄ a partir de la pre-separación a</u>	<u>28-58°C</u>	<u>58-110°C</u>
C ₄ ⁼ en C ₄ , % en peso	35	75 -
Acetilenos, % en peso	nada	17 -
25. % en peso en solución de DMSO	2,9	0,6-
Temperatura de regeneración, °C	----- 110	----- 110
<u>C₄ a partir de la regeneración</u>		
C ₄ ⁼ en C ₄ , % en peso	45	43
Acetilenos en C ₄ , % en peso	45	9
30. % en peso en solución de DMSO	0,6	4,1

EJEMPLO 7 - Regeneración de solución de sal cuprosa

321311

- 20 -



con y sin separación previa (sin sólidos en la solución gastada)

	<u>Pre-separación a 90°C</u>	<u>Sin pre-separación</u>
Gas de separación	N ₂	N ₂
5. <u>C₄ a partir de la separación</u>		
C ₄ ⁼ en C ₄ , % en peso	35	-
Acetilenos, % en peso	0,24	-
Temperatura de regeneración, °C	105	110
<u>C₄ a partir de la regeneración</u>		
10. C ₄ ⁼ en C ₄ , % en peso	50	43
Acetilenos, % en peso	38	9

EJEMPLO 8 - La regeneración restaura la capacidad de tratamiento de la solución

Se realizó una serie de ensayos en butadieno crudo usando una solución de 5,9 % en peso de cloruro cuproso en dimetilsulfóxido con regeneración después de cada ciclo por separación con N₂ a una temperatura comprendida entre 110°C y 150°C.

	<u>Capacidad de tratamiento de la solución</u>	
	<u>1./g. CuCl a 200 ppm de acetilenos en el producto</u>	
	<u>No se formaron sólidos</u>	<u>Se formaron sólidos</u>
Ciclo 1	3,5	16,7
Ciclo 2	4,9	7,5
Ciclo 3	3,5	4,3

25. Esta serie de ensayos demuestra que una parte considerable de la capacidad de la solución se restaura por regeneración a 110-150°C con separación de N₂. La pérdida de capacidad se debe a la pérdida de aceptores de protones.



3 0 de 1953

EJEMPLO 9 - Los donadores de protones inhiben la reacción para separar acetilenos.

- El ensayo de capacidad standard se realizó en soluciones de CuCl-DMSO a las que se añadieron pequeñas cantidades de donadores de protones, suficiente para bajar el pH por debajo de 7, por ejemplo, HCl y NH_4Cl . En ambos casos no se obtuvo separación de acetilenos. Un ensayo similar con ácido acético demostró que un donador de protones es demasiado débil para inhibir la reacción a una temperatura de 20 a 40°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 10 - Los aceptores de protones mejoran la reacción para la extracción o separación de acetilenos.

- Debido a la formación de HCl en la reacción de separación o extracción de acetileno que tiende a limitar la capacidad de las soluciones de CuCl-DMSO para los acetilenos, los aceptores de protones que sujetan el HCl pueden aumentar la capacidad de la solución. La adición de una cantidad limitada de amoníaco anhidro a una solución de CuCl-DMSO aumentó su capacidad de los 10-17 litros/gramo normales hasta 22 litros/gramo de CuCl . Además, la adición de pequeñas cantidades de NaOH o aire a las soluciones gastadas de CuCl-DMSO reactivó las soluciones y dió una separación adicional de acetilenos. El NaOH sujeta aparentemente el HCl como NaCl mientras que el aire lo oxida para formar agua y CuCl_2 en presencia de la solución de DMSO-CuCl . De preferencia, la cantidad de aceptores de protones añadida ha de ser tal que mantenga el pH dentro de los límites de preferencia ex-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321311

- 22 -

3 0 DIC



puestos anteriormente.

EJEMPLO 11 - Se necesitaron donadores de protones durante la regeneración.

- Los experimentos en la regeneración de sólidos secos obtenidos por el lavado de los sólidos (filtrados de las soluciones gastadas de CuCl-DMSO usadas para tratar $\text{C}_4^=$ crudo) sucesivamente con agua, alcohol, y éter seguido de su secado en N_2 fluyente, han demostrado que es muy de desear el tener un donador de protones disponible para mejorar la recuperación de acetilenos a partir de los sólidos. Los donadores de protones que han demostrado ser satisfactorios a temperatura ambiente son los ácidos HCl acuoso, y HCl anhidro diluídos o concentrados en agua o en solución de DMSO .
5. Cuando se calientan a $100-150^\circ\text{C}$, se puede recuperar los acetilenos a partir de los sólidos empleando agua, vapor, solución de agua- DMSO , solución de NH_4Cl , acetato de amonio en solución y solución de NH_4OH . Se deberá ejercer un cuidado especial en purgar los acetilenos de los sólidos y soluciones rápidamente o se pueden polimerizar, reaccionar con el donador de protones o reducir el CuCl a Cu metálico. No obstante, tratando los sólidos libres de la carga sin reaccionar con donadores de protones, se pueden obtener purzas de acetileno en los acetilenos recuperados superiores al 95%.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 12 - Separación de acetileno a partir de cargas sintéticas.

- Se prepararon materiales sintéticos para la carga añadiendo aproximadamente un 1% de un acetileno
- 30.



- puro a una mezcla del 65% de isobutileno y un 34% de 1,3-butadieno. Se hicieron mezclas separadas usando metilacetileno, etilacetileno y vinilacetileno como acetileno puro. En cada caso se hizo pasar en burbujas la carga sintética a través de una solución de CuCl-DMSO a temperatura ambiente hasta que se terminó la solución. En cada caso el precipitado sólido formado y el contenido de acetilenos del gas de cola fué inferior a 25 ppm. Los precipitados tenían un color canela oscuro con el etilacetileno, amarillo verdoso con el metilacetileno y amarillo brillante con el vinilacetileno. Resultaban no explosivos con el calentamiento. Esto demuestra que se separan igualmente bien los acetilenos puros o las mezclas de acetilenos mediante soluciones de CuCl-DMSO.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 13 - Solubilidad del acetiluro complejo compuesto preparado a partir de vinilacetileno en diversos disolventes distintos a los sulfóxidos que muestran una precipitación inmediata.

20.

- Se prepararon soluciones saturadas conteniendo un exceso del acetiluro complejo compuesto de cloruro cuproso con vinilacetileno a temperatura ambiente empleando varios disolventes. Entonces se filtraron las soluciones y se añadió ácido sulfúrico concentrado al residuo sólido. Se volvieron a evaporar las muestras hasta secarse y se quemaron para recuperar el CuO. La cantidad de acetiluro complejo compuesto en la solución saturada se calculó partiendo del peso del CuO obtenido.
- 25.
- 30.

321311 30110



- 24 -

<u>Disolvente</u>	<u>Solubilidad del acetiluro complejo compuesto, gms. por 100 ml de solución</u>
	Dimetilformamida 0,073
	Dimetilsulfuro 0,17
5.	Dietilsulfuro 0,30
	Acetonitrilo 0,14
	Etilendiamida 0,63
	Dietilentriamida 0,40
	Trietilentetramida 0,38
10.	Anilina 0,17
	Piridina 1,13 ⁺

⁺ La solución pudiera no haber estado saturada.

Se comprobará que los datos anteriores indican que la solubilidad baja corresponde a la capacidad alta excepto en el caso en que la sal cuprosa tiene solubilidad baja en el disolvente, cuando la sal cuprosa reacciona con el disolvente, por ejemplo, anilina, y cuando el pH es demasiado ácido, por ejemplo, dimetilsulfuro (pH 4,4) y dietilsulfuro (pH 2,7).

20. NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 4 de enero de 1965, número: 423.227, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios



que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EN FORMA SELECTIVA ACETILENOS DE UNA CORRIENTE GASEOSA";

5. caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para separar en forma selectiva acetilenos de una corriente gaseosa con contenido de acetileno de C_2 a C_{12} y que contiene también otros materiales altamente reactivos, caracterizado porque comprende el poner en contacto el citado flujo a una temperatura de 0 a 75°C con una sal cuprosa elegida del grupo consistente en haluros cuprosos, sales cuprosas de ácidos monocarboxílicos de 15. C_1 a C_4 , sales cuproso amónicas de ácidos monocarboxílicos de C_1 a C_4 e hidróxido cuproso, cuya sal se disuelve en un disolvente básico que tenga una solubilidad apreciable de la sal cuprosa y una solubilidad inferior al 1% de los acetiluros complejos com- 20. puestos, y el separar el citado flujo que contiene acetileno reducido de una forma sensible en contenido de acetileno partiendo de la solución disolvente de sal cuprosa.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente tiene una solubilidad de los acetiluros simples superior al 0,5% en peso.

30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente contiene menos del 40% en peso de agua.

321311

- 26 -



- 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se halla presente de 0,1 a 25 moles % de un aceptor de protones más fuerte que el disolvente en la solución del disolvente básico de sal cuprosa.
5. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la sal cuprosa es cloruro cuproso y el disolvente es dimetilsulfóxido.
10. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a; caracterizado porque el flujo que contiene acetileno es un flujo de crudo con C₄ a C₆ procedente de operaciones de refinería con un contenido superior al 10% en peso de diolefinas.
15. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el flujo que contiene acetileno está presente en forma de vapor durante su contacto con la solución disolvente de sal cuprosa.
20. 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la solución disolvente de sal cuprosa que se separa del flujo que contiene acetileno se calienta a 90-150°C para expulsar los acetilenos y se vuelve entonces a usar como solución de disolvente de sal cuprosa en contacto con el flujo que contiene acetileno.
25. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la solución de disolvente de sal cuprosa se separa para extraer el material físicamente absorbido no reaccionado del flujo que contiene acetileno con el que se ha puesto en contacto, la solución de sal cuprosa separada se ca-
- 30.



lenta de 90 a 150°C con cantidades adicionales de gas de separación para expulsar los acetilenos y los acetilenos se extraen de los gases salientes por la cabeza del reactor.

5. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se separan acetiluros complejos compuestos de la solución de disolvente de sal cuprosa después de haber estado en contacto con el flujo que contiene acetileno, y en el que la solución de disolvente de sal cuprosa se vuelve a usar después para ponerse en contacto con cantidades adicionales del flujo que contiene acetileno.

10. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los acetiluros complejos compuestos se separan de la solución de disolvente de sal cuprosa después de haber estado en contacto con el flujo con contenido de acetileno se someten a continuación los citados acetiluros complejos compuestos a separación para desprender el material físicamente absorbido del flujo que contiene el acetileno contactado, ulteriormente los citados sólidos se calientan de 90 a 150°C y, por último, se recuperan los acetilenos de los citados sólidos.

15. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque se añade una pequeña cantidad de un donador de protones a los acetiluros complejos compuestos sólidos antes de calentar dichos sólidos de 90 a 150°C.

20. 13ª.- "Procedimiento para separar en forma selectiva acetilenos de una corriente gaseosa"; tal y

321311



- 28 -

como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 DIC 1949

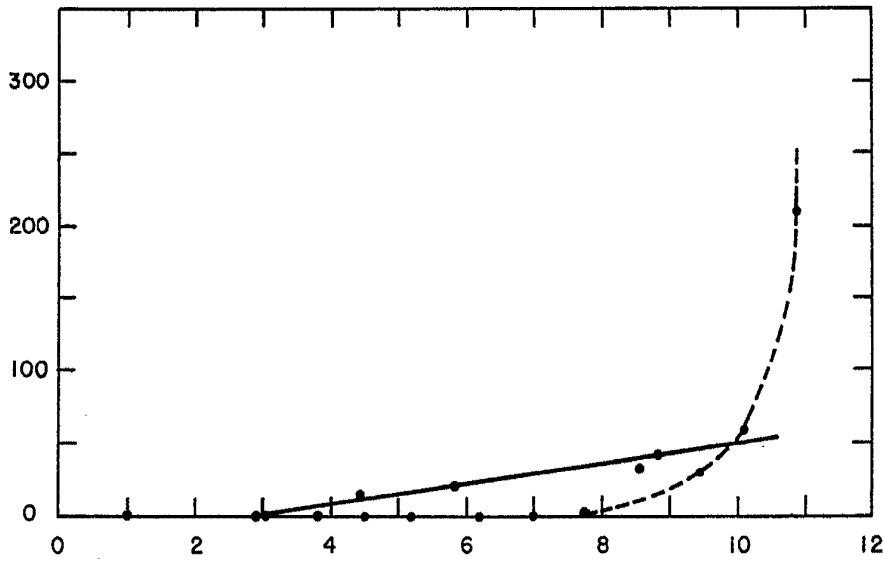
ESSO RESEARCH AND
ENGINEERING COMPANY.--

J. GOMEZ AGUIRRE Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

321311



ESCALA VARIABLE



30 DIC 1929
E. HERNANDEZ RUIZ
F. HERNANDEZ RUIZ