



3 35072

8

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención,
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	r.s. THE JAPANESE GEO Co.Ltd. - sociedad japonesa -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	TOKYO - Japón - 8, 2-Chome-Marunouchi, Chiyoda-Ku
<input type="checkbox"/> OBJETO	" PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE DIOLEFINA "



1 El presente invento se refiere a un proce-
dimiento para la separación de diolefina, especialmente para la
purificación de diolefinas conjugadas. Más particularmente el
presente invento se refiere a un procedimiento para la elimina-
5 ción de hidrocarburos acetilénicamente y/o alénicamente insatura-
dos desde una mezcla de hidrocarburos conteniendo diolefinas
conjugadas, junto con dichos hidrocarburos insaturados, que com-
prende el someter dicha mezcla de hidrocarburos a la destilación
extractiva con un disolvente, que comprende principalmente una
10 amida de ácido alifático inferior N-alquilsustituída. Además,
el presente invento se refiere a un procedimiento para la recu-
peración de diolefinas conjugadas puras desde una mezcla de hi-
drocarburo conteniendo las diolefinas conjugadas, hidrocarburos
parafínicos, mono-olefínicos, acetilénicos y/o alénicos, que
15 comprende el someter dicha mezcla de hidrocarburos a destilación
extractiva por un disolvente comprendiendo principalmente una
amida de ácido alifático inferior N-alquilsustituída, para obte-
ner por ello una fracción rica en diolefina conjugada que es ul-
teriormente sometida a destilación extractiva usando el mismo
20 disolvente que arriba para eliminar por ello los hidrocarburos
acetilénicos y/o alénicos, como un extracto de dicha fracción.

El término de "diolefinas conjugadas"
usado aquí, significa hidrocarburos insaturados teniendo un do-
ble enlace conjugado, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-
25 pentadieno, ciclopentadieno etc. El término de "acetilenos su-
periores" usado aquí, significa hidrocarburos acetilénicamente
insaturados, teniendo un triple enlace de carbono con carbono,
por ejemplo etil acetileno, dimetil acetileno, vinil acetileno,



1 propil acetileno, alil acetileno, etc. e hidrocarburos alénica-
mente insaturados, teniendo un doble enlace acumulado, por ejem-
plo 1,2-butadieno, 1,2-pentadienos etc.

5 En la fabricación de etileno y/o de pro-
pilenos por cracking térmico de una fracción de petróleo, por
ejemplo, gasolina ligera de petróleo, nafta, etc., se obtiene
una fracción de hidrocarburo conteniendo diolefinas, como produc-
to secundario del que puede recuperarse una mezcla de hidrocar-
buro- C_4 (fracción- C_4) comprendiendo 1,3-butadieno y una mezcla
10 de hidrocarburo- C_5 (fracción- C_5) comprendiendo isopreno, 1,3-
pentadieno y ciclopentadieno. Usualmente la fracción - C_4 contie-
ne butanos, n-butenos, isobuteno, 1,3-butadieno, vinil acetileno,
etil acetileno, 1,2-butadieno, etc. y la fracción- C_5 contiene
15 o cis - 1,3-pentadieno, ciclopentadieno, acetilenos superiores,
etc. Además, la recuperación de una fracción- C_4 conteniendo 1,3-
butadieno es conocida en la dehidrogenación de n-butano y/o n-
buteno, y la de una fracción- C_5 conteniendo isopreno se conoce
en la dehidrogenación de isopentano y/o isoamileno. También se
20 conoce que un aceite térmicamente destilado fraccionadamente,
obtenido por cracking de una fracción de petróleo, contiene dio-
lefinas conjugadas. Estas fracciones usualmente contienen una pe-
queña cantidad de acetilenos superiores.

La destilación extractiva es conocida
25 como un método efectivo para separar diolefinas conjugadas desea-
bles desde la arriba mencionada mezcla de hidrocarburo, conte-
niendo diolefina conjugada. Por ejemplo, los componentes indivi-
duales de la mezcla de hidrocarburo- C_4 usualmente tienen puntos



1 de ebullición, que caen dentro de un estrecho alcance. Esto sig-
nifica que isobutano tiene un punto de ebullición de -11.07°C ;
n-butano tiene el punto de ebullición de -0.5°C ; el isobuteno
tiene el punto de ebullición de -6.9°C ; 1-buteno, de -6.3°C ;
5 trans-2-buteno, de 0.9°C ; cis-2-buteno, de 3.7°C ; 1,3-butadieno,
de -4.7°C ; 1,2-butadieno, de 10.3°C ; vinil acetileno, de 5.0°C ;
y etil acetileno tiene el punto de ebullición de 8.6°C . Además,
estos componentes forman algunas veces un aceótropo. A causa de
estos hechos un método de destilación ordinario no es eficaz pa-
ra la separación de 1,3-butadieno puro desde dicha mezcla.

10 En los procedimientos de la técnica ante-
rior para la recuperación del 1,3-butadieno desde la fracción
 -C_4 , se ha empleado comunmente el sistema de destilación extrac-
tiva usando acetonitrilo, furfural, N-metilpirrolidona o análo-
15 gos como disolvente selectivo, o el sistema ordinario de extrac-
ción utilizando una solución acuosa de acetato amónico cuproso
(CAA). Estos procedimientos conocidos, sin embargo, son técnica-
mente desventajosos, porque no sólo se extrae el deseado 1,3-bu-
tadieno, sino también los indeseados acetilenos superiores (por
20 ejemplo, etil acetileno, vinil acetileno, etc.) y 1,2-butadieno
se extraen simultáneamente con el disolvente usado. Por ejemplo,
tal producto de 1,3-butadieno, como el que se obtiene por desti-
lación extractiva, acompaña ineludiblemente la considerable can-
tidad de vinil acetileno que, durante la subsiguiente destila-
25 ción ordinaria, forma con cis- y/o trans 2-buteno, una mezcla
aceotrópica que es difícil de separar del 1,3-butadieno, porque
el punto de ebullición de dicha mezcla aceotrópica está muy pró-
ximo al del 1,3-butadieno.

Por otra parte, es notorio que 1,3-buta-



1 dieno intermezclado con acetilenos superiores, no es adecuado
como primera materia para la producción de polibutadieno este-
reospecífico. Esto es porque, entre los acetilenos superiores,
los hidrocarburos acetilénicamente insaturados causan la desac-
5 tivación de un catalizador de polimerización utilizado y el hi-
drocarburo alénicamente insaturado disminuye el peso molecular
del polibutadieno producido. Por lo tanto el 1,3-butadieno, que
debe utilizarse para la producción de polibutadieno estereo-es-
pecífico deberá tener una pureza de 1,3-butadieno mayor que
10 98,5%, un contenido de acetileno superior de menos de 100 p.p.
m. y un contenido de 1,2-butadieno de menos de 100 p.p.m. Con
el fin de cumplir estos requisitos se han hecho varios intentos
para la eliminación de acetilenos superiores, que incluyen la
hidrogenación u oxidación selectiva de los acetilenos superiores
15 en presencia de un catalizador específico. Sin embargo, esta hi-
drogenación selectiva o este procedimiento de oxidación requiere
hidrógeno u oxígeno y un catalizador. Esto significa que existe
una necesidad de una fase adicional que es bastante diferente a
las fases comprendidas en la extracción de butadieno.

20 Además del 1,3-butadieno, el isopreno es
conocido como una diolefina conjugada comercialmente valiosa.
Similarmente en el caso del 1,3-butadieno, la destilación extrac-
tiva de la fracción-C₅, obtenida de la descomposición de hidro-
carburo o del isopreno crudo, obtenido por deshidrogenación de
iso-pentano o iso-anileno es conocida, en adición al camino sin-
25 tético desde isobuteno y formaldehído o aquel desde acetileno y
acetona. En tal destilación extractiva también, la pequeña can-
tidad de hidrocarburos acetilénicamente y alénicamente insatura-
dos ineludiblemente se arrastra en el isopreno extraído y esto



1 le hace inadecuado para usar el isopreno para la producción de
poliisopreno estereoespecífico. En la siguiente descripción, se
5 dará la explicación principalmente con referencia a la fracción
-C₄, pero debe entenderse que la explicación se aplica similar-
mente a la fracción-C₅.

5 Es uno de los objetos del invento el pro-
curar diolefinas conjugadas sustancialmente libres de hidrocar-
buros acetilénicamente y alénicamente insaturados. Otro objeto
del invento es procurar 1,3-butadieno, sustancialmente libre de
10 acetilenos superiores y de 1,2-butadieno, siendo dicho 1,3-buta-
dieno tan puro que pueda usarse en la producción de polibutadie-
no estereoespecífico. Todavía otro objeto de este invento es pro-
curar isopreno libre de acetilenos superiores. Otros objetos,
características y capacidades comprendidas por el invento resul-
tarán aparentes de la siguiente descripción.

15 El presente invento está basado en el nue-
vo hallazgo de que si se usa dimetilformamida como disolvente
para la destilación extractiva de 1,3-butadieno o una fracción-
C₄ conteniendo 1,3-butadieno, pueden eliminarse selectiva y com-
20 pletamente los acetilenos superiores (es decir vinil acetileno,
1,2-butadieno, etc.). Hasta ahora se ha conocido el que la di-
metilformamida puede ser un disolvente selectivo para la extrac-
ción de diolefina con alta concentración desde una mezcla de hi-
drocarburo, particularmente para la separación de mono-olefina
25 y diolefina (patente de EE.UU. 2.386.927). Sin embargo, no se
ha prestado atención a la posibilidad de aplicación de dimetil-
formamida en la purificación a escala comercial de diolefinas
conjugadas. Ahora se ha descubierto que las amidas de ácido ali-



1 fático inferior N-alquilsustituídas, incluyendo dimetil formami-
da, pueden ser disolventes selectivos para la separación de ace-
tilenos superiores y de diolefinas conjugadas.

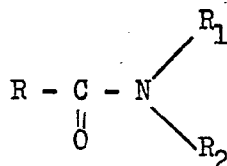
5 De acuerdo con el invento, los aceti-
lenos superiores (es decir hidrocarburos acetilénicamente insa-
turados y/o hidrocarburos alénicamente insaturados) pueden eli-
minarse de la fracción de hidrocarburo conteniendo diolefina con-
jugada, sometiendo dicha fracción a destilación extractiva con
amida de ácido alifático inferior N-alquilsustituída, para obte-
10 ner por ello dichos acetenos superiores como la fracción ex-
traída.

15 En otro aspecto del presente invento,
pueden recuperarse diolefinas conjugadas altamente puras desde
la mezcla de hidrocarburo conteniendo diolefina conjugada ejecu-
tando la primera fase, en la que dicha mezcla es sometida a des-
tilación extractiva con una amida de ácido alifático inferior
N-alquilsustituída para obtener por ello una fracción compren-
diendo principalmente las diolefinas conjugadas, y la segunda fa-
se, en la que la fracción es ulteriormente sometida a destila-
20 ción extractiva con el mismo disolvente que en la primera fase,
para eliminar, como el extracto, los hidrocarburos acetilénica-
mente y/o alénicamente insaturados. Una subsiguiente destilación
ordinaria puede añadirse para ulterior purificación si esto se
desease.

25 Las amidas de ácido alifático inferior
N-alquilsustituídas, que son adecuadas en este invento, pueden
representarse por la siguiente fórmula general:



1



5

en que R y R₁ significan individualmente un átomo de hidrógeno o un radical inferior de alquilo teniendo de 1 a 3 átomos de carbono, es decir, metilo, etilo, propilo e isopropilo; y R₂ significa un radical de alquilo inferior teniendo de 1 a 3 átomos de carbono, es decir, metilo, etilo, propilo e isopropilo.

10

Las amidas típicas de ácido alifático inferior N-alquilsustituídas son los derivados N-monoalquil- ó N,N-dialquil- sustituidos de formamida, acetamida, propionamida y butiramida. Específicamente son monometil formamida, dimetil formamida, dietil formamida, dimetil acetamida, metilpropil acetamida, dimetil propionamida, monoetil butiramida, etc. Entre éstas, dimetil formamida, dietil formamida y dimetil acetamida son preferidas a causa de su poder extractivo, punto de ebullición y disponibilidad.

15

20

Es particularmente conveniente la dimetil formamida. Las amidas de ácido alifático inferior N-alquilsustituídas de la fórmula dada, en que cualesquiera de R, R₁ y R₂ contiene más de 3 átomos de carbono, no son satisfactorias en la destilación extractiva, a causa de su pobre poder extractivo y alto punto de ebullición.

25

Como resultará aparente para los expertos en la materia, una amida de ácido alifático inferior N-alquilsustituída, que se usa como un disolvente en el presente invento, puede añadirse con cualquier otro aditivo adecuado para facilitar la destilación extractiva propuesta. Por ejemplo, se



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

prefiere la adición de un inhibidor de polimerización, porque la polimerización de componentes insaturados tiene lugar ocasionalmente bajo las condiciones de operación (por ejemplo, a una temperatura operativa) para causar el atascamiento del aparato de destilación usado. Algunas veces, agua metanol o cualquier aditivo adecuado que tenga un punto de ebullición más alto que aquel del material a ser extraído pero inferior que la amida de ácido alifático N-alquilsustituída utilizada, puede emplearse junto con el disolvente. Esto permite ejecutar la destilación extractiva propuesta a una temperatura operativa inferior. Por lo tanto, debe entenderse que la expresión "un disolvente comprendiendo principalmente una amida de ácido alifático N-alquilsustituída" usada en esta memoria descriptiva y particularmente en las reivindicaciones, se propone significar no sólo la amida de ácido alifático N-alquilsustituída en sí, sino también una mezcla de la amida de ácido alifático N-alquilsustituída con cualquier aditivo o adyuvante adecuado. En la separación de diolefinas conjugadas, por destilación extractiva, generalmente es común utilizar como disolvente una mezcla de una sustancia polar con una pequeña cantidad de agua con el fin de disminuir la temperatura operativa, mejorar la selectividad y evitar la formación de polímero. Sin embargo, el uso de agua o metanol en combinación con amida de ácido alifático N-alquilsustituída de este invento no es siempre deseable, ya que esto algunas veces causa la corrosión del aparato y la disminución de solubilidad de disolventes individuales. Como un inhibidor de polimerización, que debe añadirse al disolvente, pueden usarse aquellos que pueden evitar la polimerización de las diolefinas conjugadas y ace-



1 tilenos superiores y aquellos, que puedan adoptar acción de trans-
ferencia de cadena. Son inhibidores de polimerización adecuados,
por ejemplo, butil catechol terciario, sulfuro, nitrito de so-
5 dio, furfural, benzaldehído, compuestos aromáticos nitrosos,
etc. Entre estos, el furfural, benzaldehído y compuestos aromá-
ticos de nitro individualmente o en combinación, son los prefe-
ridos. Estos aditivos deberán emplearse en cantidad menor de 30%
de peso, de modo que puedan asegurarse la acción eficaz de una
amida de ácido alifático N-alquilsustituída. Si dicho aditivo
10 es un inhibidor de polimerización, será satisfactoria una canti-
dad de alrededor de 0,01 a 30% de peso, basada en el disolvente.
Alrededor de 0,1 a 10% de peso de tal inhibidor es preferible.

Algunas veces se observa un fenómeno de
inundación en la columna de destilación extractiva debido a la
15 formación de material polimérico de los hidrocarburos insatura-
dos y/o aditivos. En tales casos, la adición de una pequeña can-
tidad de agente anti-espumante, tal como polidimetilsiloxano es
preferible.

Una mezcla de hidrocarburo conteniendo
20 diolefina conjugada es adecuada como reserva de alimentación en
un procedimiento del presente invento y puede ser una fracción
de C_4 ó C_5 obtenida por cracking de una fracción de petróleo
(por ejemplo, gasolina ligera de petróleo, nafta, etc), una frac-
ción conteniendo butadieno obtenida por deshidrogenación de n-
25 butano y/o n-buteno, y una fracción conteniendo isopreno obteni-
da por deshidrogenación de isopentano y/o isoamileno.

Un procedimiento según el presente inven-
to puede acoplarse con varias fases para la extracción de diole-



1 finas conjugadas. En el caso de una fracción- C_4 , por ejemplo,
se eliminan de la misma hidrocarburos saturados y mono-olefinas
por destilación fraccionada con acetonitrilo, N-metil pirrolido-
na o análogos, para obtener por ello una fracción comprendiendo
principalmente 1,3-butadieno, cuya fracción se somete entonces
5 a destilación extractiva según el presente invento, para elimi-
nar de ella los acetilenos superiores arrastrados (es decir,
etil acetileno, vinil acetileno, 1,2-butadieno, etc). Alternati-
vamente la fracción- C_4 es sometida a destilación extractiva se-
gún el presente invento para eliminar por ello acetilenos supe-
10 riores, como porción extraída, y después la porción destilada
es tratada por los procedimientos convencionalmente conocidos
para obtener 1,3-butadieno. Naturalmente, la anterior ejecución
es más conveniente que la última, porque el volumen de gas a
15 ser tratado en la primera ejecución es menor que en la última
y correspondientemente el aparato requerido en la primera es más
compacto que aquel de esta última. Además debe hacerse notar
que, si se utiliza un disolvente comprendiendo principalmente
una amida de ácido alifático inferior N-alquilsustituída en la
20 primera fase de destilación extractiva de la anterior ejecución
arriba mencionada, es posible obtener 1,3-butadieno suficiente-
mente puro para preparar polibutadieno estereoespecífico, mien-
tras que se usan con gran ventaja económica equipos comunes de
suministro de disolventes y de recuperación de disolvente.

25 Cuando una mezcla de hidrocarburo,
conteniendo hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos mono-olefi-
nicos, diolefinas conjugadas y acetilenos superiores, se somete
a destilación extractiva con un disolvente comprendiendo princi-



1 palmente una amida de ácido alifático inferior N-alquilsustitui-
da, los hidrocarburos parafínicos y los hidrocarburos mono-ole-
fínicos se recuperan como un destilado superior de la columna
de destilación extractiva, mientras que las diolefinas conjuga-
das y acetilenos superiores se recuperan como un extracto. La
5 fracción de hidrocarburo extraída es además sometida a destila-
ción extractiva con el mismo disolvente que arriba, por lo que
se recuperan diolefinas conjugadas puras como destilado superior,
mientras que los acetilenos superiores se recuperan como un ex-
tracto, así, el procedimiento de destilación extractiva en dos
10 fases puede realizarse para recuperar las diolefinas conjugadas.
Hablando estrictamente, si una mezcla de hidrocarburo contien-
do, junto con una diolefina conjugada deseada, hidrocarburos que
son menos solubles que dicha diolefina conjugada y aquellos que
son más solubles que dicha diolefina conjugada, se somete a la
15 destilación extractiva de la primera fase, se obtiene una mezcla
de dicha diolefina conjugada y de los hidrocarburos más solubles,
como un extracto, mientras que los hidrocarburos menos solubles
son eliminados como un destilado de arriba. Entonces el extracto
de la primera fase se somete a la destilación extractiva de la
20 segunda fase, por lo que dicha diolefina conjugada es recupera-
da como un destilado de arriba, mientras que los hidrocarburos
más solubles, son eliminados como un extracto.

Por ejemplo, la destilación extractiva de
una fracción-C₄ produce primeramente 1,3-butadieno, etil acetileno,
25 vinil acetileno y 1,2-butadieno como el extracto que, cuan-
do se le somete a ulterior destilación extractiva, produce 1,3-
butadieno como un destilado de arriba, mientras que el etil ace-
tileno, vinil acetileno, 1,2-butadieno u otros acetilenos supe-
riores, se producen como un extracto. La extracción destilativa



1 de una fracción- C_5 es algo más complicada que la de la fracción- C_4 a causa de la existencia de otras diolefinas conjugadas adicionales además de la diolefina conjugada deseada. En el caso también de la fracción- C_5 , sin embargo, la diolefina conjugada deseada es obtenida por la destilación extractiva de dos fases.

5 Por ejemplo, si se desea isopreno, la destilación extractiva de una fracción- C_5 primeramente produce isopreno, ciclopentadieno, 1,3-pentadieno, propil acetileno, ciclopenteno y otros acetilenos superiores como un extracto que, cuando se someten a ulterior destilación extractiva, produce isopreno como un destilado de arriba, mientras que ciclopentadieno, 1,3-pentadieno, propil acetileno, ciclopenteno y otros acetilenos superiores están contenidos en un líquido de fondo. Así un método del presente invento es aplicable con éxito notable a la destilación extractiva de dos fases como se ha mencionado arriba. Es frecuente

10 que hidrocarburo teniendo átomos de carbono distintos a los de la diolefina deseada estén presentes en pequeñas cantidades en la fracción- C_4 ó C_5 usada en el invento. Algunos de estos hidrocarburos ocasionalmente permanecen en la fracción de diolefina conjugada, obtenida por el procedimiento de destilación extractiva. En tal caso un subsiguiente procedimiento de destilación ordinaria, respecto al procedimiento de destilación extractiva, es económicamente preferido para eliminar eficazmente estos hidrocarburos. También la destilación subsiguiente suprime las impurezas, que tienen los mismos átomos de carbono que la diolefina conjugada, deseada cuando el punto de ebullición de las impurezas es bastante diferente de aquel de dicha diolefina. Por ejemplo, no es económico separar completamente metil acetileno (C_3 -hidrocarburo) o isopenteno (hidrocarburo- C_5) de la fracción

15

20

25



1 1,3-butadieno conteniendo una pequeña cantidad de metil acetileno o isopentano por la destilación extractiva. La subsiguiente destilación ordinaria puede suprimir fácilmente estas impurezas del 1,3-butadieno crudo. Una pequeña cantidad de etil acetileno y/o 1,2-butadieno restante también puede ser suprimida. Sin embargo, el vinil acetileno tiene que suprimirse completamente por la destilación extractiva, porque el vinil acetileno forma con cis - y/o trans-2-buteno una mezcla azeotrópica, que tiene un punto de ebullición muy cercano al del 1,3-butadieno. Similarmente, en el caso de la fracción-C₅ la siguiente destilación ordinaria es también económicamente preferida para obtener una diolefina conjugada pura deseada, debido a la existencia de muchos componentes de fracción-C₅ y la contaminación de hidrocarburos-C₄ ó C₆.

Los hidrocarburos acetilénicamente insaturados que pueden eliminarse por el presente invento son aquellos compuestos que tienen por lo menos un triple enlace de carbono con carbono, por ejemplo, etil-acetileno, dimetil acetileno, vinil acetileno, di acetileno, propil acetileno, alil acetileno, etc. Los hidrocarburos alénicamente insaturados, que son eliminables por el presente invento, son aquellos compuestos que tienen un doble enlace acumulado de carbono con carbono, por ejemplo, 1,2-butadieno, 1,2-pentadieno, etc. Al poner en práctica el presente invento, es posible eliminar estos hidrocarburos acetilénicamente insaturados y los alénicamente insaturados desde una fracción conteniendo diolefina conjugada, en un grado sustancialmente perfecto, dejando por ello diolefina conjugada de alta pureza, como se desea para la producción de diolefina-polimérica estereoespecífica.

Ahora esta explicación se hará con referencia al dibujo adjunto, que es un diagrama de flujo mostrando una



1 ejecución típica del invento, que es la recuperación de diolefi-
na conjugada de alta pureza desde una mezcla de hidrocarburo con-
teniendo, junto con dicha diolefina, hidrocarburos parafínicos,
hidrocarburos mono-olefínicos y acetilenos superiores por desti-
lación extractiva de dos fases. Se comprenderá que la última mi-
5 tad del diagrama de flujo es aplicable a la supresión de aceti-
lenos superiores de una fracción de diolefina conjugada conte-
niendo dichos acetilenos superiores como impurezas.

Una fracción de hidrocarburo conte-
niendo diolefina conjugada, es alimentada dentro de una primera
10 columna de destilación extractiva 1 en su parte central, mientras
que se alimenta un disolvente a través de una tubería 2 dentro
de dicha columna en su cima. La destilación extractiva de prime-
ra fase se realiza en la columna por calentamiento mediante un
hervidor 5 sujeto al fondo de dicha columna. El destilado supe-
15 rior, que está en forma de vapor, se condensa por medio de un
condensador 3, y una parte del condensado líquido resultante se
hace retornar como reflujo a la cima de la columna, mientras
que la parte restante, que está sustancialmente libre de diole-
fina conjugada y consiste principalmente en hidrocarburos para-
20 fínicos e hidrocarburos mono-olefínicos, se deja escapar a tra-
vés de una tubería 4. Un líquido de fondo que comprende, junto
con la diolefina conjugada deseada, acetilenos superiores, se
retira en el fondo de la columna y después se hace pasar a tra-
vés de una tubería 6 hasta la cima de una columna 7 despojadora,
en que el despojo es conducido por calentamiento por medio de
25 un hervidor 9 situado en el fondo de la columna 7. Una mezcla
de vapor de diolefina conjugada, acetilenos superiores y una
pequeña parte del disolvente usado, se hace pasar desde la cima
de la columna a un refrigerante 8, desde el que una parte del



1 condensado líquido resultante se hace retornar como reflujo a
la cima de la columna. Desde el fondo de la columna despojada-
ra 7, solamente el disolvente usado es retirado por medio de
una bomba 10 a un refrigerante 11. El disolvente refrigerado
5 es devuelto al ciclo a través de una tubería 2 hasta la colum-
na 1 de destilación extractiva. El vapor desde el refrigerador
8 se hace pasar a través de un compresor 12 y una línea 13 a
una segunda columna 14 de destilación extractiva.

Esta segunda columna de destilación extrac-
tiva puede ser grandemente reducida en su tamaño en comparación
10 con la primera, porque el material de hidrocarburo a ser trata-
do aquí ya está libre de hidrocarburos parafínicos e hidrocar-
buros mono-olefínicos. La cantidad requerida de disolvente tam-
bién puede ser reducida. El funcionamiento de la segunda colum-
na de destilación extractiva puede ser completamente la misma
15 que en la primera columna de destilación extractiva. La frac-
ción conteniendo diolefina conjugada desde una tubería 13 se
alimenta en la columna 14 de destilación extractiva en su par-
te central. El disolvente es alimentado a través de una tubería
30 a la cima de la columna 14. En el fondo de la columna 14 se
20 efectúa el calentamiento por medio de un hervidor 17 con el
fin de expulsar la diolefina conjugada disuelta. A causa de su
solubilidad relativamente baja, la mayoría de la diolefina con-
jugada se hace pasar a un condensador 15, sujeto a la parte su-
perior de la columna y después se condensa. Una parte del con-
25 densado líquido resultante se hace refluir a la columna 14,
mientras que la parte restante se recupera a través de una tu-
bería 16 como un destilado, que es diolefina conjugada, sustan-



1366

1 cialmente libre de acetilenos superiores. Este destilado puede
ser seguido de una destilación ordinaria si fuera necesario.
Desde el fondo de la columna, el líquido del fondo, que contie-
ne acetilenos superiores, teniendo solubilidad relativamente
alta, junto con la diolefina conjugada, se retiran a través de
5 una tubería 18 y después se reducen en presión antes de que di-
cho líquido de fondo se haga pasar a la parte superior de la
torre 19 de recuperación, en que se propone efectuar la recupe-
ración de la diolefina conjugada todavía restante. Dependiendo
de las soluciones de funcionamiento de la columna 14 y de la
10 tolerancia de pérdida de diolefina conjugada, puede omitirse
la torre de recuperación 19.

El líquido de fondo, hecho pasar a la
torre de recuperación 19, se calienta por medio de un hervidor
22, por lo que se recupera la diolefina conjugada arrastrada,
15 desde la cima de la torre. Esta diolefina conjugada recuperada,
se hace pasar a través de un refrigerador 20 y de una tubería
21, a un compresor 12 y después se hace retornar a la columna
14.

Desde el fondo de la torre de recupera-
20 ción 19, el disolvente, que contiene acetilenos superiores, se
retira y después se hace pasar, a través de una bomba 23 y de
una tubería 24, a una columna despojadora 25, que funciona si-
milarmente a la columna despojadora 7 de la primera fase. Des-
de el fondo, el disolvente usado se recupera y después se hace
25 retornar a través de una bomba 28, un refrigerador 29 y una tu-
bería 30 volviendo a la columna 14. Puesto que este disolvente
es químicamente el mismo que el usado en la primera fase, puede



1966

1 combinarse el mismo con el disolvente de la primera fase. El va-
por de la cima de la columna 25, que contiene acetilenos supe-
riores y una pequeña cantidad de diolefina conjugada, se hace
refluir parcialmente por via de un refrigerador 26, mientras
que la porción restante se hace pasar a una torre 32 lavadora
5 con agua para recuperar la pequeña cantidad del disolvente.

En la torre 32 lavadora con agua se efec-
túa el lavado utilizando una pequeña cantidad de agua alimenta-
da a través de una tubería 33 en la cima de la torre. Como el
disolvente usado es bastante soluble en agua, puede recuperarse
10 completamente por lavado con agua. Los restos de lavado conte-
niendo el disolvente se hacen pasar a través de una bomba 34 y
de una tubería 35 a una unidad 37 purificadora de disolvente,
en la que se purifica el disolvente para su nuevo uso. El disol-
vente, que es llevado al nuevo ciclo, está contaminado con el
15 polímero de diolefina conjugada, con acetilenos superiores y/o
con semejantes. Por lo tanto, una parte del disolvente nuevamen-
te introducido en el ciclo, se toma a través de una tubería 36
y se hace pasar a la unidad 37 purificadora de disolvente y lue-
go, después de purificación, se hace retornar a un sistema a
20 través de una tubería 38.

Los siguientes ejemplos describen ciertos
caminos, en los que ha sido aplicado el principio del invento,
pero no deben entenderse como limitando su alcance. En estos e-
jemplos, se efectuaron análisis cuantitativos por cromatografía
25 de gas.

Ejemplo 1

Se empleó el aparato indicado en el dibujo



1966

1 adjunto.

La destilación extractiva se realizó suministrando un gas de partida que tuvo la composición mostrada en la tabla 1 en la porción central de la primera columna de destilación extractiva, teniendo 72 placas al régimen de 15,0 Nm³/hr. La cantidad de disolvente utilizada fué de 210 l/hr y la cantidad de reflujo fué de 45 kg/hr. Cuando la columna se hizo funcionar a 3kg/cm²G de presión de columna superior, 45°C de temperatura de cima y 138°C de temperatura de fondo se recuperaron 4,4 Nm³/hr de gas (mostrado bajo el concepto de "purificación de primera fase" en la tabla 1) desde la cima de la primera columna desprendedora. Se eliminaron la mayoría de butanos y butenos.

Tabla 1

Composición de gases (% por volumen)

Componentes	Reserva de alim- mentación (%)	Purificación prime- ra fase (%)	Purificación segunda fase (%)
iso-butano	0,8	0	-
n-butano	8,9	0	-
1-buteno, iso-buteno	50,4	0	-
trans 2-buteno	5,7	0,2	0,2
cis 2-buteno	3,8	0,4	0,4
1,3-butadieno	30,0	98,1	99,4
1,2-butadieno	}	0,4	menos de 10 ppm
25 etilacetileno		0,3	menos de 10 ppm
vinil acetileno		0,6	menos de 10 ppm

Este gas recuperado se introdujo en la segunda columna de destilación extractiva, teniendo 36 placas,



1966

1 por vía del compresor, y la destilación extractiva del mismo se
efectuó a 26 l/hr de cantidad de disolvente y 15 kg/hr, de can-
tidad de reflujo. La presión de la columna en su porción supe-
rior fué de 3 kg/cm²G, la temperatura de la cima fué de 50°C y
5 la temperatura del fondo, de 140°C. Se utilizó la torre de recu-
peración teniendo 30 placas. Se recuperaron 4,3 Nm³/hr desde la
cima de la segunda columna de destilación extractiva. La compo-
sición del gas recuperado es como se muestra en la anterior ta-
bla 1. Aunque no se contenía diacetileno en el gas inicial, es
10 más fácilmente separable que los acetilenos superiores arriba
indicados.

El disolvente utilizado consistió en 5%
de peso de furfural 0,1% de peso de nitrito de sodio y 94,9% de
peso de dimetil formamida y fué capaz de funcionar durante más
15 de 500 horas en sucesión sin purificación alguna de disolvente.

Ejemplo 2

Empleando el aparato de destilación ex-
tractiva utilizado en la segunda fase del Ejemplo 1, se reali-
zó la destilación extractiva. Un gas inicial, que tenía la com-
20 posición mostrada en la tabla 2, se suministró al régimen de
150 Nm³/hr y la destilación extractiva se realizó a 3 kg/cm²G
de presión de columna en su porción superior, 47°C de tempera-
tura en la cima y 145°C de temperatura de fondo, 122 l/hr de
cantidad de disolvente y 75 kg/hr de cantidad de reflujo. Des-
25 de la cima de la columna se recuperaron 14,89 Nm³/hr de gas,
teniendo la composición mostrada en la tabla 2:



1966

1

Tabla 2

Composición de gases (% por volumen)

<u>Componentes</u>	<u>Reserva de alimen- tación (%)</u>	<u>Refinado (%)</u>
iso-butano	0,8	0,8
n-butano	8,9	8,9
1-buteno, iso-buteno	50,4	51,0
trans 2-buteno	5,7	5,7
cis 2-buteno	3,8	3,8
1,3-butadieno	30,0	29,8
1,2-butadieno etil acetileno vinil acetileno	{ 0,4	menos de 10 ppm menos de 10 ppm menos de 10 ppm

10

El disolvente usado en este Ejemplo fué el mismo empleado en el Ejemplo 1.

15

Ejemplo 3

Empleando el aparato mostrado en el diagrama de secuencia del dibujo, se separó isopreno de la fracción -C₅.

20

La destilación extractiva se efectuó introduciendo un gas inicial teniendo la composición mostrada en la tabla 3 dentro de la porción central de la primera columna de destilación extractiva teniendo 92 placas, al régimen de 10,0 Nm³/hr. La cantidad de disolvente utilizado fué de 355 l/hr y la cantidad de reflujo fué de 78 kg/hr.

25

Cuando la columna se hizo funcionar con 0,4 kg/cm² G de presión en la cima y 150°C de temperatura de fondo, se recuperaron 2,0 Nm³/hr de gas desde la cima de la primera columna despojadora. Se eliminaron la mayoría de pentanos y



1 pentenos.

Este gas recuperado se introdujo en la segunda columna de destilación extractiva teniendo 66 placas, y la destilación extractiva de la misma se efectuó a 63 l/hr de cantidad de disolvente y 37 kg/hr de cantidad de reflujo. La presión en la cima de la columna era de 0,1 kg/cm² y la temperatura de fondo era de 154°C. Así se recuperaron 1,9 Nm³ de isopreno gaseoso de 98,4% de pureza desde la cima de la segunda columna de destilación extractiva.

Por la ulterior destilación ordinaria pudieron obtenerse 99,8% de pureza de isopreno. El disolvente utilizado consistió en 5% de peso de furfural, 2% de peso de nitrobenzeno, 0,1% de peso de nitrito de sodio y 92,9% de peso de dimetil formamida.

Tabla 3

Componentes	Reserva de alimentación (%)	Purificación primera fase (%)	Purificación segunda fase (%)
iso-pentano	26,4	-	-
n-pentano	23,9	-	-
1-penteno	17,1	-	-
3-metil-1-buteno		-	-
2-metil-buteno		-	-
trans-2-penteno	8,87	-	-
cis-2-penteno		0,2	0,23
2-metil 2-buteno	-	-	-
1,4-pentadieno	2,2	menos de 50 ppm	menos de 50 ppm
isopreno	20,0	92,15	98,40



11-1966

1	trans-1,3-pentadieno	{	0,8	4,0	1,22
	cis-1,3-pentadieno				
	propil acetileno	{	0,2	1,0	menos de 5 ppm
	alil acetileno				
	ciclopentadieno	{	0,5	2,5	menos de 10 ppm
5	1,2-pentadieno				
	ciclopenteno	{	0,03	0,15	0,15
	2-metil pentano				

10 N O T A
 =====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

15 1.- Procedimiento para la separación de diolefina conjugada de una mezcla de hidrocarburo de C₄ ó C₅ conteniendo dicha diolefina y acetilenos superiores, caracterizado porque comprende la operación de someter la mezcla de hidrocarburo a destilación extractiva con un disolvente comprendiendo principalmente una amida de ácido alifático inferior

20 N-alquilsustituida, recuperando la diolefina conjugada como un destilado, mientras se eliminan los acetilenos más altos como un extracto, teniendo dicha amida de ácido alifático inferior la fórmula:



en que R y R₁ significan individualmente átomo de hidrógeno o un



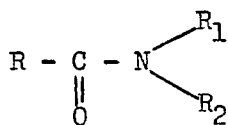
12. 1966

1 radical inferior de alquilo, teniendo de 1 a 3 átomos de carbono y R₂ significa un radical inferior de alquilo, teniendo de 1 a 3 átomos de carbono.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es dimetilformamida, dietil formamida o dimetil acetamida.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente se utiliza en mezcla con alrededor de 0,01 hasta 30% de peso de un inhibidor de polimerización.

10 4.- Procedimiento para la separación de una diolefina conjugada de una mezcla de hidrocarburo de C₄ ó C₅ conteniendo dicha diolefina conjugada, hidrocarburos más solubles que dicha diolefina conjugada, o hidrocarburos menos solubles que dicha diolefina conjugada, caracterizado por
15 someter dicha mezcla de hidrocarburo a una destilación extractiva de primera fase con un disolvente, comprendiendo principalmente una amida de ácido alifático inferior N- alquil-sustituida para separar un destilado, conteniendo los hidrocarburos
20 menos solubles y un extracto conteniendo la citada diolefina conjugada y los hidrocarburos más solubles, y por someter la fracción de extracto a una destilación extractiva de segunda fase con dicho disolvente para separar la citada diolefina conjugada como un destilado y los hidrocarburos más solubles como un extracto, teniendo dicha amida de ácido alifático inferior
25 la fórmula:





1966

1 en que R y R₁ significan individualmente un átomo de hidrógeno o un radical inferior de alquilo teniendo de 1 a 3 átomos de carbono, y R₂ significa un radical de alquilo inferior, teniendo de 1 a 3 átomos de carbono.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el disolvente es dimetil formamida, dietil formamida o dimetil acetamida.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el disolvente es usado con alrededor de 0,1 a 30% de peso de un inhibidor de polimerización.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por comprender además la destilación ordinaria del destilado obtenido, para efectuar por ello una ulterior purificación de la diolefina conjugada.

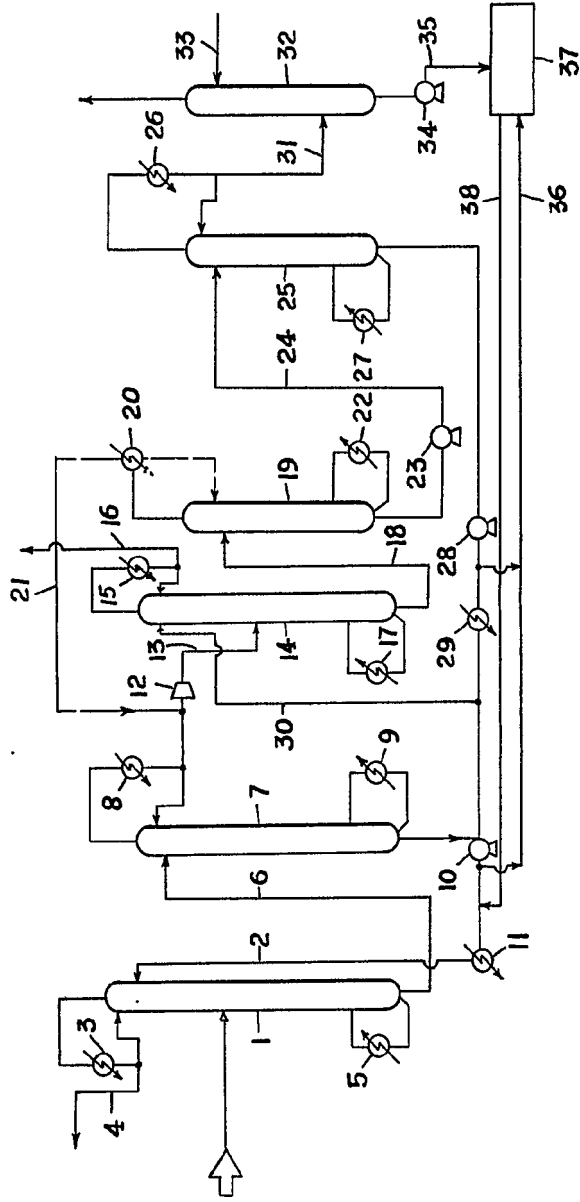
20 8.- Procedimiento para la separación de diolefina.

25 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, se ilustra con los planos adjuntos y consta dicha memoria de veinticuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Diciembre de 1.966

CARLOS ROEB

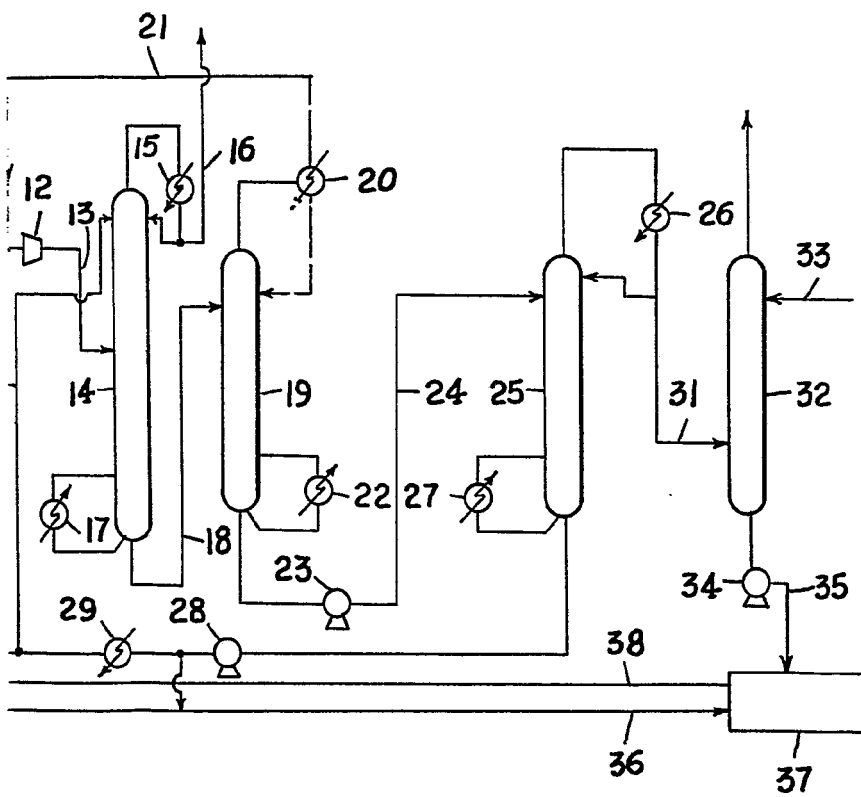
25



ESCALA VARIABLE

SAATCHI & SAATCHI

Billie



ESCALA VARIABLE

С. П. ОСРЧЕВ

[Handwritten signature]