

1051

PATENTE DE INVENCIÓN

Case 32-C.



4 DEC 1908

SECCION TECNICA

REGISTRACION I. P. E.

C 07

CLAS: C

Memoria Descriptiva

sobre:

" PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE ALFA-ACETILENOS DE UN CONCENTRADO
 HIDROCARBURO DE BUTADIENO-1,2.

Solicitante THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana,
 residente en Akron 17, Ohio, EE.UU.de A.

Fundamento de la invención

Campo de la invención.- La presente invención se relaciona con un procedimiento para la separación de alfa-acetilenos de un concentrado de butadieno-1,2. Más específicamente, se relaciona con

5. el procedimiento para tal separación mediante tratamiento con una



solución de ácido sulfúrico que contiene iones mercurícos.

Descripción del arte anterior relacionado.- El butadieno-1,2 es particularmente útil en la polimerización de butadieno-1,3 catalizado mediante catalizadores de alquil-litio. Su presencia sirve para reducir al mínimo la formación de gel.

El butadieno-1,2 puede recuperarse del butadieno-1,3 crudo mediante destilación. Sin embargo, a menos que haya un uso suficiente del butadieno-1,2 para garantizar una destilación a gran escala, esta separación es también costosa.

El butadieno-1,3 crudo contiene generalmente del 98 al 99% aproximadamente de butadieno-1,3, menos del 1% de butadieno-1,2 y una serie de otros materiales que incluyen 1-butino y 1-buten-3-ino, reaccionando ambos alfa-acetilenos con el alquil-litio cuando tal concentrado crudo se usa en una polimerización catalizada por un alquil-litio.

La patente n° 2.543.478, de Tocke y colaboradores, describe el uso de una solución acuosa de HgO en ácido sulfúrico diluido y un alcohol de bajo peso molecular para la separación de acetilenos de una fracción de hidrocarburos C_3-C_4 que contiene buteno-2 y también butadieno-1,3. Este procedimiento se destina principalmente a producir un buteno-2 de extrema pureza. En vista de la estructura alénica del butadieno-1,2 y de la semejanza de propiedades entre un alfa-acetileno alquilico y el correspondiente aleno, cabría esperar que una solución de óxido mercuríco-ácido sulfúrico que separe a un alfa-acetileno, reaccione igualmente con el correspondiente compuesto aleno, concretamente butadieno-1,2, y lo separe.

Análogamente, la patente británica n° 570.650 muestra la separación de compuestos acetilénicos de butadieno mediante tratamiento con una solución acuosa de óxido mercuríco, ácido sulfúrico

14 DIC. 1960



5. y una sal férrica como agente oxidante. Ninguna de estas referencias alude a la presencia de butadieno-1,2 ni ofrece ninguna indicación en el sentido de que si se hallase presente tal compuesto aleno, no sería separado simultáneamente mediante reacción con el óxido mercuríco.

Resumen de la invención

10. De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que los alfa-acetilenos, tales como butino-1 y 1-buteno-3-ino, pueden separarse de manera sustancialmente completa de un concentrado de butadieno-1,2 que contenga por lo menos un 5%, y preferiblemente un 10% en peso por lo menos, de butadieno-1,2, mediante tratamiento con una solución de ácido sulfúrico que contenga iones mercurícos, sin sustancial pérdida del butadieno-1,2. Esto puede efectuarse mediante cuidadoso control de varias 15. condiciones interdependientes, incluyendo temperatura, tiempo, eficacia de agitación y concentración de iones mercurícos. El valor apropiado para cualquiera de estas condiciones variará de acuerdo con las otras condiciones particulares. Por ejemplo, el periodo apropiado para una separación sustancial de alfa-acetilenos sin 20. sustancial separación de butadieno-1,2, disminuirá al aumentarse la temperatura y/o eficacia de agitación. Por consiguiente, es imposible establecer unos límites sobre los niveles de tiempo, temperatura y agitación, puesto que los límites de cada uno de ellos variará de acuerdo con las variaciones de los otros. Si estas 25. diferentes condiciones no son satisfactoriamente controladas, pueden separarse cantidades sustanciales o incluso la totalidad del butadieno-1,2.

30. La concentración de ácido sulfúrico será ventajosamente del orden del 10 al 50% en peso y la concentración de iones mercurícos en la solución ácida resultante, calculada sobre la base



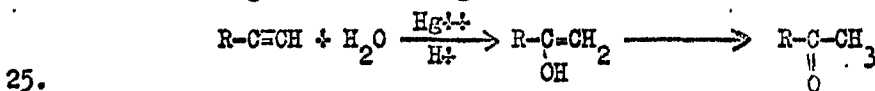
24 DIC. 1968

del óxido mercuríco, será del orden del 0,1 al 10% y preferiblemente del 0,2 al 2% en peso. Ventajosamente, la proporción entre solución de tratamiento e hidrocarburo será del orden de 0,01 a 100 volúmenes de solución por volumen de hidrocarburo.

5. En una modificación preferida, la solución ácida se recicla, retirándose una porción del ácido y desechándose, con adición de suficiente óxido mercuríco y ácido de compensación al material reciclado para mantener las concentraciones deseadas.

10. Debido a las bajas proporciones de alfa-acetilenos presentes en el hidrocarburo objeto de tratamiento y a la conveniencia de una separación sustancialmente completa de este material, es esencial que haya una agitación muy eficaz para establecer un contacto íntimo entre la solución ácida y el hidrocarburo. Si la agitación no es adecuada para proporcionar un contacto íntimo, es necesario que el período de contacto se prolongue para asegurar que los alfa-acetilenos presentes tengan suficiente oportunidad de reaccionar. Con una agitación muy eficaz, es suficiente un período de por lo menos una hora o más, preferiblemente dos horas por lo menos. Con una agitación menos eficaz, el período deberá ser de diez horas por lo menos y ventajosamente de 15 horas o más.

15. Aunque los solicitantes no descan circunscribirse a ninguna reacción particular, se supone que los alfa-acetilenos reaccionan en general como sigue:



30. Generalmente, son adecuadas unas temperaturas del orden de -1,1 a 48,9°C y preferiblemente de 15,6 a 37,8°C. La presión puede ser cualquiera conveniente que mantenga al hidrocarburo en condición líquida y proporcione un íntimo contacto entre el ácido y el hidrocarburo. El hidrocarburo tratado es separado de la capa



ácida después de la separación de fases y la capa de hidrocarburo es lavada con agua o álcali diluido para separar el ácido oculto, ventajosamente con una solución del 1 al 20%, y preferiblemente del 5 al 10%, de NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc.

5. El concentrado de butadieno-1,2 puede obtenerse mediante cuidadoso fraccionamiento de un butadieno-1,3 comercial u otra mezcla de hidrocarburos que contenga por lo menos un pequeño porcentaje de butadieno-1,2. Por ejemplo, un cuidadoso fraccionamiento de un butadieno-1,3 comercial que tenga del 98 al 99% de este butadieno y menos del 1% de butadieno-1,2, puede efectuarse para dar una fracción de colas superior al 10% e incluso del 17 al 20% ó más de butadieno-1,2.
- 10.

15. El material inicial diolefínico puede ser una corriente de hidrocarburo que contenga cualquier cantidad apreciable de la diolefina deseada, por ejemplo producida por una operación de refinado de petróleo, por cualquiera de los procedimientos de deshidrogenación conocidos para producir butadieno, o a partir de un alcohol por cualquiera de los procedimientos conocidos.

20. Este concentrado puede mezclarse antes o después de la separación de los alfa-acetilenos con un diluyente hidrocarburo líquido, preferiblemente inerte a los catalizadores de polimerización estereoespecíficos, por ejemplo uno o más de los siguientes: butano, isobutano, cualquier buteno, pentano, cualquier penteno, cualquier hexano, cualquier hexeno, cualquier heptano, cualquier hepteno, cualquier octano, cualquier octeno, benceno, tolueno, cualquier xileno, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclopentano, etilciclohexano, ciclopenteno, ciclohexeno, cualquier metilciclopenteno, cualquier etilciclohexeno, cualquier metilciclohexeno, cualquier etilciclopenteno y similares hidrocarburos normalmente líquidos, hasta los que contienen diez átomos de carbono, inclusive.
- 25.
- 30.



La invención puede llevarse a cabo de modo continuo o discontinuo. El hidrocarburo diluyente, si se emplea, puede seleccionarse por conveniencia en una subsiguiente operación de polimerización; por ejemplo, el diluyente puede ser éter de petróleo o una mezcla de benceno y pentano. La concentración de las diolefinas en cualquiera de tales corrientes de diluyente no es crítica, pero normalmente será del orden del 5 al 50% en peso.

La solución de tratamiento acuosa contendrá preferiblemente iones mercurícos en la proporción del 0,2 al 0,6% en peso, calculado como óxido mercuríco. Sin embargo, este nivel no es crítico, pudiéndose utilizar una concentración del 0,005 al 10% de iones mercurícos (calculados como óxido mercuríco). Una concentración de ácido sulfúrico adecuada, en la solución de tratamiento, es la del 20% en peso, aunque puede utilizarse del 10 al 50% de ácido sulfúrico. La solución de tratamiento se prepara convenientemente diluyendo ácido sulfúrico comercial (93 a 98%) con agua para producir la concentración deseada, preferiblemente el 20% en peso de ácido, aproximadamente, añadiéndose luego suficiente óxido mercuríco para proporcionar una concentración del 0,2 al 0,6% en peso. Después de que la solución catalizadora se agota por uso en la invención, puede regenerarse fácilmente mediante la adición de una solución concentrada de sulfato mercuríco en ácido sulfúrico.

La invención comprende una reacción heterogénea entre la solución de tratamiento acuosa y una fase líquida no miscible que contenga la diolefina e impurezas. La fase acuosa y la fase diolefina se mezclan mediante agitación vigorosa de las dos fase líquidas. Tal mezclado se realiza, por ejemplo, mediante agitación en turbina, por ejemplo por medio de un árbol giratorio accionado, que tenga una o más hélices, o por un mezclado del tipo de tobera, tal como mediante bombeo de una mezcla de las dos fases a través de una



- tobera u orificio o de una serie de toberas u orificios o a través de un reactor provisto de deflectores. La temperatura de las dos fases será convenientemente de $-1,1$ a $48,9^{\circ}\text{C}$ y ordinariamente de $15,6$ a $37,8^{\circ}\text{C}$. El tiempo de tratamiento varia desde 1-2 horas hasta 10-15 horas aproximadamente, dependiendo de una serie de factores, que incluyen la concentración de acetilenos en la diolefina cruda, la concentración deseada última de acetilenos y otras impurezas en la diolefina tratada, la temperatura de reacción, la concentración de iones mercuricos en la solución de tratamiento, la relación volumétrica entre solución de tratamiento y fase diolefina, el nivel de agitación y otros factores.

- La fase diolefina tratada se deja que se separe de la solución de tratamiento acuosa más densa y luego se lava con agua o con una segunda solución acuosa de tratamiento para separar el ácido ocluido y también el inhibidor, si lo hubiese. Para esta segunda solución de tratamiento, es preferible usar una solución alcalina, convenientemente una solución de hidróxido sódico al 15% en peso (del 5 al 25% de NaOH es utilizable), pues esta solución separa satisfactoriamente al inhibidor habitual de la polimerización de diolefina, un terciariobutylcatecol, cuando se mezcla adecuadamente con la fase diolefina. Este lavado acuoso separa también de la fase diolefina tratada los subproductos formados por hidratación de los alfa-acetilenos.

- Luego se separa la diolefina de los compuestos alfa-acetilenos subproductos por un método adecuado. Un método implica simplemente el secado de la fase diolefina y el ulterior destilado de la diolefina deseada de los compuestos carbonilos. Otro método hace uso de una solución de bisulfito sódico (o de un revestimiento de SO_3HNa sobre un vehículo sólido) para absorber los compuestos subproductos, tras poner adecuadamente a la fase diole-



4 DIC. 1968

- fina en contacto con tal preparación de SO_3HNa . Otro método implica el paso de la fase diolefina a través de un adsorbente adecuado, tal como alúmina, sílice o cribas moleculares, mediante los cuales los subproductos son selectivamente adsorbidos. Un método adicional efectúa la separación de los subproductos mediante agua o extracción acuosa, es decir mezclando la fase diolefina impura con agua o fase de solución acuosa, como mediante flujo a contracorriente a través de una torre de lavado. El método comercial preferido para separar estos subproductos es mediante adsorción, tal como por medio de sílice, de la fase diolefina líquida y/o por destilación.

Descripción de versiones específicas

- La invención se describe e ilustra mejor con los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se ofrecen simplemente a efectos ilustrativos y no pretenden en modo alguno restringir el ámbito de la invención o la manera en que puede practicarse. Salvo indicación en contrario, las partes y porcentajes se indican en peso.

Ejemplo 1

- Se cargan partes iguales de un concentrado de butadieno-1,2 y una solución de ácido sulfúrico que contiene un 20% de SO_4H_2 y un 0,4% de HgO , en cada uno de dos frascos de vidrio, cuyos frascos se tapan. Estos frascos son independientemente colocados en un dispositivo volteador adaptado para poner en rotación al frasco y mantenerlo a temperatura constante. Cada frasco se mantiene a 5°C durante 16 horas, después de lo cual el análisis muestra que los alfa-acetilenos están completamente separados. Los análisis del hidrocarburo antes y después del tratamiento se muestran en la siguiente tabla:



	Porcentaje		
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento	
		Muestra 1	Muestra 2
Buteno-1	0.01	0.09	0.11
5. t-buteno-2	8.08	8.29	8.17
c-buteno-2	16.75	18.91	18.86
1,3-butadieno	42.34	49.30	50.60
1,2-butadieno	21.70	17.65	16.70
1-butino	3.76	ninguno	ninguno
10. 2-metil-buteno-1	1.04	1.19	1.21
1-buteno-3-ino	0.23	ninguno	ninguno
2-butino	5.99	4.56	4.22

15. En las patentes británicas Nos. 813.198 y 817.693, se describen catalizadores de litio adecuados para polimerizar el butadieno-1,3 que contiene butadieno-1,2 y de un reducido contenido en alfa-acetilenos o sustancialmente libre de ellos, incluyendo la polimerización de esta mezcla como tal o con estireno u otro monómero arilolefínico. Las descripciones pertinentes de estas patentes se incorporan a la presente descripción como referencias.
20. Pueden producirse copolímeros regulares o uniformes de butadieno con estireno u otro monómero arilolefínico por medio de un catalizador lítico de acuerdo con la descripción de la patente belga nº 634.869, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. La presente invención se extiende a la polimerización, mediante cualquiera de las técnicas descritas en estas tres patentes referenciadas, de uno o más preparados monómeros diolefinicos conjugados y purificados, tal como aquí se describe, ya sea como mezcla monómera diolefínica purificada como tal, o como mezcla purificada de un disolvente hidrocarburo inerte y los monómeros diolefinicos. Los
- 25.
- 30.



productos de caucho sintético resultantes son de propiedades más uniformes y en algunos aspectos poseen propiedades superiores, en comparación con los cauchos sintéticos descritos en las tres patentes referenciadas a que se ha hecho alusión anteriormente.

5. Aunque se han descrito con detalle ciertos aspectos de esta invención, con relación a diferentes versiones de la misma, resultará naturalmente evidente la posibilidad de realizar otras modificaciones dentro del espíritu y ámbito de esta invención, no pretendiéndose limitarla a los detalles exactos anteriormente mostrados, salvo en la medida en que sean definidos en las siguientes reivindicaciones.
- 10.

N O T A

- 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser nº 687.491 de fecha 4 de diciembre de 1.967, 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, sobre:
20. " PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE ALFA-ACETILENOS DE UN CONCENTRADO HIDROCARBURO DE BUTADIENO-1,2 ", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento de separación de alfa-acetilenos de un concentrado hidrocarburo de butadieno-1,2, que contiene por lo menos un 5% en peso de butadieno-1,2 y que contiene asimismo alfa-acetilenos, como impurezas, caracterizado porque comprende las operaciones de tratar dicho concentrado a una temperatura de -1,1
30. a 48,9°C con una solución acuosa de ácido sulfúrico que contenga



- del 10 al 50% en peso de ácido sulfúrico y del 0,1 al 10% en peso de iones mercurícos, calculado sobre la base del óxido mercuríco, con una agitación eficaz y durante un período de 2 a 15 horas para reducir sustancialmente su contenido en alfa-acetilenos, sin reducción sustancial del contenido en butadieno-1,2; y separar ulteriormente la fase ácida del concentrado tratado.
5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho concentrado separado y tratado recibe un lavado acuoso para separar residuos ácidos y subproductos alfa-acetilénicos del mismo.
10. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho lavado acuoso se realiza con solución alcalina diluida.
15. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha solución es acuosa y diluida de NaOH.
- 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho tratamiento se realiza a una temperatura de 15,6 a 37,8°C.
20. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho concentrado separado y tratado se destila para separar concentrado de butadieno-1,2 de los subproductos alfa-acetilénicos resultantes de dicho tratamiento.
25. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho concentrado separado y tratado es trascolado sobre un adsorbente seleccionado entre la clase consistente en alúmina, sílice y una criba molecular adsorbente.
30. 8^a.- " Procedimiento de separación de alfa-acetilenos de un concentrado hidrocarburo de butadieno-1,2 ", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.



Esta memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 DIC. 1968

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY.

A large, stylized signature or scribble consisting of several overlapping loops and lines, written in black ink. It is positioned over the company name and partially obscures it.