

400119

24 FEB 1959



400119

P.- 50.017

MS-8633-SP

Memoria Descriptiva

RECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>B 01</u>	<u>C 07</u>
SUBCLASE <u>D</u>	<u>C</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION INDUSTRIAL DE MEZCLAS DE MONOCLEFINAS" (Clase Internacional B01d, C07c)

400119

24 FEB 1972



P.- 50.017
MS-8633-SP

Es conocido que el tipo 5A de tamices moleculares es capaz de separar hidrocarburos de cadena lineal de hidrocarburos de cadena no lineal mediante el principio de aceptación-exclusión, basado en el tamaño molecular. Muchos procedimientos basados en esto se han aplicado con éxito a separaciones de mezclas de hidrocarburos parafínicos, pero pocos han sido propuestos para la separación industrial de hidrocarburos monoolefínicos de cadena lineal de monoolefinas de cadena no lineal. Tales separaciones han presentado problemas técnicos asociados en gran parte con la facilidad de polimerización de las olefinas, con el resultado de la pérdida de capacidad de adsorción del tamiz molecular. Se ha propuesto añadir modificadores químicos al tamiz molecular o al procedimiento para inhibir tal formación de polímeros. El empleo de agentes desorbentes enérgicos o una combinación de temperatura elevada y vacío para desorber el producto olefínico lineal y el polímero del tamiz molecular, también ha sido propuesto para ayudar a restaurar la capacidad de adsorción del tamiz molecular coquizado.

Se ha descubierto un nuevo procedimiento mediante el cual la separación industrial de mezclas de monoolefinas se hace sin los complicados procedimientos propuestos por la técnica anterior. Este nuevo procedimiento es especialmente adecuado para la separación y recuperación

9.2.72.

400119



de buteno normal e isobuteno de alimentación que los contienen en cantidades grandes, es decir, superiores a 10 por ciento en moles. Por consiguiente, también es aplicable a la separación y recuperación de mezclas similares de pentenos y hexenos.

5 Puesto que el procedimiento puede desechar continuamente moléculas de polímeros por purificación por destilación de la corriente de recirculación de líquido de purga, no depende críticamente del material de alimentación que queda libre de impurezas fácilmente polimerizables tales como diolefinas y acetilenos. Sin embargo, si los productos monocolefínicos se pretende que cumplan alguna especificación de pureza con relación a estos hidrocarburos de elevado grado de insaturación y/o hidrocarburos saturados, se prefiere que la alimentación se purifique ajustándose a la especificación antes del procedimiento de tamización. Las diolefinas y los compuestos acetilénicos pueden hidrogenarse de manera controlable y las parafinas pueden separarse mediante destilación extractiva, siendo ambas técnicas bien conocidas.

10
15
20
25 El procedimiento comprende las operaciones de adsorción, en las que una corriente de alimentación de vapor de hidrocarburo que comprende hidrocarburos monocolefínicos de cadena lineal y de cadena ramificada, se introduce por un extremo de un adsorbedor que contiene un ta-

400119



5 miz molecular 5A y se obtiene por el otro extremo de dicho adsorbedor, un primer efluente que comprende un hidrocarburo monocolefínico de cadena ramificada y un hidrocarburo parafínico lineal, opcionalmente, cuando se desea una pureza muy elevada de las corrientes recuperadas, una operación de purga en el mismo sentido en la que una corriente de purga de vapor de hidrocarburo que comprende un hidrocarburo parafínico de cadena lineal, se hace pasar a dicho primer extremo de dicho adsorbedor y se obtiene por el

10 otro extremo un segundo efluente que comprende un hidrocarburo monocolefínico de cadena ramificada y, esencialmente, una operación de purga en contracorriente en la que una corriente de purga de vapor de hidrocarburo que comprende un hidrocarburo parafínico de cadena lineal, se introduce

15 en el segundo extremo de dicho adsorbedor y se obtiene por dicho primer extremo un tercer efluente que comprende un hidrocarburo monocolefínico de cadena lineal y un hidrocarburo parafínico de cadena lineal, siendo todas las operaciones citadas isóbaras e isoterma, y siendo la presión

21 parcial del contenido de parafina de cadena lineal de la corriente de purga de vapor, superior a la presión parcial del contenido de monocolefina de cadena lineal de la corriente de alimentación de vapor, y recuperando separadamente monocolefina de cadena ramificada de dicho primer

25 efluente y monocolefina de cadena lineal de dicho tercer

400119



efluente.

El adsorbente preferido es una zeolita sintéti-
ca tipo A en su forma cationica cálcica intercambiada, co
nocida como tipo 5A. Otras zeolitas útiles de origen natu
5 ral o sintético que tienen tamaños de poro de unos 5 ang
stroms incluyen chabazita, mordenita, gmelinita, erionita
y las conocidas como tipos D, R, S y T.

El procedimiento de la invención tiene un inte-
rés inmediato para la recuperación de buteno normal e iso
10 buteno purificados procedentes del gas residual de un pro
cedimiento de producción de butadieno. En la Tabla I se
muestran dos composiciones típicas de gas residual. Tales
corrientes pueden tratarse previamente mediante hidrogena
ción parcial para convertir los compuestos acetilénicos y
15 diénicos en olefinas y mediante destilación extractiva pa
ra separar olefinas y parafinas. La hidrogenación parcial
y la destilación extractiva son procedimientos industria-
les bien conocidos. La alimentación de monocolefina trata-
da puede contener menos de 500 ppm de dienos y compuestos
20 acetilénicos y una cantidad relativamente menor, menos de
10 por ciento de parafinas. La separación de compuestos
acetilénicos y diénicos es importante debido a su rápida
polimerización en el tamiz molecular, aunque cantidades
menores de parafinas actúan sólo como diluyentes en el
25 procedimiento.



Además de a la separación de butenos, normal e isobuteno, está previsto que el procedimiento pueda aplicarse a la separación de pentenos y hexenos. No se recomiendan las olefinas de mayor número de átomos de carbono tales como heptenos, octenos, nonenos y similares, ya que necesitarían bien temperaturas de adsorción más elevadas o bien presiones bajas, inferiores a la presión atmosférica, para la tamización molecular de la fase vapor.

El procedimiento debe separar satisfactoriamente las olefinas de cadena lineal de las olefinas de cadena ramificada, de mezclas de alimentación de olefinas de 4, 5 y 6 átomos de carbono. Sin embargo, tales mezclas requieren un equipo de destilación fraccionada más complejo para la separación y recuperación del hidrocarburo parafínico de purga. Por consiguiente, se prefiere fraccionar previamente tales mezclas y llevar a cabo el presente procedimiento sobre una alimentación de olefina de un sólo número de átomos de carbono.

La purga es un hidrocarburo parafínico que tiene de 1 a 3, preferiblemente 2, átomos de carbono más que la alimentación de olefina y posee un contenido en parafinas de cadena lineal superior al contenido en olefinas de cadena lineal de la alimentación. El primero de estos requisitos es para que la afinidad de adsorción del tamiz molecular para la olefina de cadena lineal que adsorbe y

400119



la parafina de cadena lineal que adsorbe sea esencialmente igual, con lo que no se desarrolla una zona de calor notable en las operaciones de adsorción o desorción en contracorriente del procedimiento y por tanto el procedimiento es isoterma en el adsorbedor. El segundo requisito es para que el adsorbedor se cargue parcialmente con parafina de cadena lineal a lo largo de todas las operaciones del ciclo.

El procedimiento es a un mismo tiempo isóbaro e isoterma, lo que significa que todas las corrientes, alimentación y purga, se ponen bajo presión y se calientan esencialmente al mismo grado. También, el procedimiento tiene lugar en fase vapor de manera que se selecciona la presión superior para una temperatura dada o, a la inversa, la temperatura inferior para una presión dada, el criterio de limitación es el punto de condensación o de rocío de la corriente parafínica de purga. La única limitación interpuesta por la corriente de alimentación de olefina es que el límite de temperatura superior sea inferior a 149°C debido a la rápida polimerización de las olefinas a 149°C y temperaturas más elevadas.

Se describe a continuación una realización preferida de esta invención, para el sistema de doble lecho mostrado esquemáticamente en la Figura 1.

El adsorbedor 15 se coloca en su etapa de adsor

400119



ción habiendo estado previamente en la etapa de purga en
contracorriente y, por consiguiente, está a una temperatu
ra de 100°C y una presión de 1,05 kg/cm² manométrica, y
el adsorbente contiene adsorbido n-hexano equivalente en
5 estas condiciones. El material de alimentación olefínico
entra al conducto 10 y se bombea a una presión de 1,05
kg/cm² manométrica en la bomba 11, se calienta a 100°C en
el calentador 12 y se hace pasar a través del conducto 13
y la válvula de control de entrada 14 al adsorbedor 15 que
10 contiene zeolita cálcica A en forma de gránulos de 1,59 mm.
El vapor de alimentación de olefina pasa en sentido ascen
dente a través del lecho de tamiz moleculas desplazando la
fase de gas hexano normal hacia la parte superior y sale
por el conducto de efluente 17. A medida que la presión
15 parcial del n-hexano en la fase gaseosa se reduce, tiene
lugar la desorción de hexano normal del adsorbente de zeo
lita y la olefina lineal se adsorbe, mientras que la ole
fina de cadena ramificada permanece en la fase gaseosa y
sale por el conducto de efluente 17 mezclada con gas he
20 xano normal. La acción de desorción del hexano y de adsor
ción de la olefina lineal tiene lugar en sentido ascenden
te a través del lecho, pero no se pone de manifiesto por
un gradiente de temperatura notable. La operación de adsor
ción puede terminarse al aparecer la olefina lineal en una
25 concentración aumentada en el efluente o poco después, pe

9.2.72.

400119



ro se termina preferiblemente más pronto, ya que cualquier cantidad de olefina lineal que salga durante la operación de adsorción no se recupera como producto purificado de olefina lineal sino que en su lugar se encuentra como impu-
5 reza en el producto purificado de olefina de cadena rami- ficada. El punto óptimo para la terminación de la operación de adsorción se ha encontrado que debe ser anterior a la aparición creciente o punto de ruptura, hasta el extremo de que la rotura ocurra durante la última parte de la ope-
10 ración de purga en el mismo sentido, que sigue. La composición del gas efluente de la operación de adsorción puede determinarse convenientemente tomando muestras del gas en un orificio de muestreo (que no se indica) existente en el conducto 17, situado en un punto cercano al adsorbe-
15 dor. Mediante el muestreo del gas efluente de la operación de adsorción y su análisis para determinar el contenido en n-olefinas, por ejemplo mediante análisis por cromatografía de gas, se determina fácilmente la salida del punto estequiométrico, que es el punto en el que la concentra-
20 ción de n-olefina ha ascendido a la mitad de su concentra- ción total en la alimentación. Se considera entonces este punto para que tenga lugar el 100 por ciento de utilización del lecho adsorbente. Bajo condiciones de adsorción uni-
25 ción y velocidad de alimentación esencialmente constantes,

400119



se obtienen purezas y recuperaciones excelentes de los productos a una utilización del lecho comprendida entre 70 y 90 por ciento. Esto es, terminando la operación de adsorción en el intervalo de 70 a 90 por ciento del tiempo encontrado para la utilización total del lecho. Durante la operación de adsorción el efluente que sale del adsorbedor 15 a través del conducto 17, se hace pasar a través de la válvula 18 y el conducto 19 a la columna de destilación fraccionada 20, desde la que se obtiene producto purificado de olefina de cadena ramificada que sale por la parte superior de la columna a través del conducto 23 y el fluido de purga de n-hexano se obtiene de la parte inferior de la columna por el conducto 38a. La composición del efluente de la operación de adsorción cambia a medida que la operación de adsorción progresa desde una concentración elevada de hexano hasta una concentración inferior, a la vez que la concentración de olefina de cadena ramificada aumenta. Puede proporcionarse un depósito mezclador, que no se muestra, para mejorar la operación de fraccionamiento. La presión de la operación de adsorción proporcionada por la bomba 11 puede mantenerse haciendo funcionar el fraccionador bajo presión o empleando otro regulador de presión, como por ejemplo, la válvula 18 puede ser una válvula de retención de presión.

En el sistema de dos adsorbedores de este ejemplo

400119



la operación de purga en el mismo sentido se describe para el adsorbedor 46 como puede ser también la operación de purga en contracorriente, para ilustrar una operación con tínua en la que un adsorbedor está adsorbiendo mientras

5 que el otro está purgando en el mismo sentido y purgando en contracorriente. Habiendo completado el adsorbedor 46 su operación de adsorción, contiene olefinas de cadena li neal y olefinas de cadena no lineal en la fase gaseosa. El propósito de la operación de purga en el mismo sentido

10 es transferir por lo menos la mayor parte de las olefinas de cadena no lineal a la destilación de olefina de cade- na no lineal y al sistema de recuperación del producto. Para efecturar ésto, entra hexano normal procedente del depósito 38 en el conducto 58 y se bombea a $1,05 \text{ kg/cm}^2$

15 manométricos en la bomba 57, se calienta a 100°C en el ca- lentador 55 y se hace pasar a través del conducto 54, con ducto 26, conducto 47 y válvula 48 al adsorbedor 46 que contiene zeolita cálcica A en forma de gránulos de 1,59 mm de diámetro, que tiene n-hexano y n-olefina en estado ad-

20 sorbido. El adsorbedor 46 se encuentra en estado de flujo continuo de manera que a medida que el hexano calentado y puesto bajo presión entra por la válvula 48, sale un efluente a través del conducto 16. Este efluente contiene olefina de cadena no lineal que está enriquecido con respecto

25 a la olefina de cadena lineal con la que compone la ali-

400119



mentación primitiva, hasta el punto de que pueden adsorber se olefinas de cadena lineal adicionales en la parte del lecho que no fué utilizada en la operación de adsorción. También puede ser adsorbido algo de n-hexano adicional. El efluente de la purga en el mismo sentido contiene, así, olefina de cadena no lineal más hexano y algo de olefina de cadena lineal no adsorbida. Esta corriente circula a través del conducto 16, la válvula 49 y el conducto 19 a la columna de destilación fraccionada 20 donde sus componentes olefinicos forman parte del producto que sale por la parte superior de la columna a través del conducto 23, mientras que su parte de hexano forma parte del producto que sale de la parte inferior de la columna a través del conducto 38a hasta el depósito 38. La función de la operación de purga en el mismo sentido se consigue adecuadamente con una cantidad relativamente pequeña de purga de n-hexano.

El adsorbedor 46, una vez completada la operación de purga en el mismo sentido se encuentra dispuesto para la purga en contracorriente. Hexano que procede del depósito 38 entra en el conducto 58 y se bombea a 1,05 kg/cm² manométricos en la bomba 57, se calienta a 100°C en el calentador 55 y se hace pasar a través de los conductos 54 y 50, la válvula 51 y el conducto 16 a la parte superior del adsorbedor 46. La corriente de separación

9.2.72.

400119



de gas n-hexano purga la n-olefina adsorbida del adsorbente y él mismo es adsorbido en una cantidad esencialmente equivalente, efectuando con ello la desorción de la n-olefina sin que aparezca un cambio notable de temperatura como resultado de la desorción de la n-olefina. Por tanto, esta operación es de desorción por intercambio que es esencialmente isoterma. Durante la purga en contracorriente el efluente sale de la parte inferior del adsorbedor a través de la válvula 52 y el conducto 30 a la columna de destilación fraccionada 31. El producto de n-olefina purificado se recoge como fracción que sale de la parte superior de la columna a través del conducto 53 y el hexano pasa como fracción que sale por la base de la columna a través del conducto 63 y el conducto 38a al depósito de hexano 38.

En la Figura 1 se muestra también la columna de destilación de purificación de hexano, 60. Puede emplearse intermitentemente o continuamente para separar hidrocarburos de punto de ebullición superior, que resultan de reacciones de polimerización de olefinas, del sistema de recirculación de purga de n-hexano para disminuir su acumulación en los adsorbedores, lo que podría conducir a desactivación del adsorbente.

400119



TABLA I
COMPOSICION DE DOS CORRIENTES RESIDUALES DE BUTA-
DIENO COMERCIAL PARA EMPLEO EN EL ADSORBEDOR

5	<u>COMPONENTE</u>	<u>(A) % en peso</u>	<u>(B) % en peso</u>
	De C-2	0,20	-
	Propano	0,80	-
	Propileno	0,62	0,1
	Propadieno	0,53	-
10	Metil-acetileno	100 ppm	10 ppm
	Vinil-acetileno	500 ppm	200 ppm
	Butadieno	2,0	1,0
	Isobuteno	26,65	47,5
	Buteno-1	16,30	29,8
15	Cis buteno-2	4,05	5,9
	Trans buteno-2	7,03	6,4
	Butano normal	23,80	6,5
	Isobutano	16,80	2,2
	C-5 ⁺	0,61	-
20	Agua	<u>0,61</u>	<u>0,6</u>
		100,0	100,0

9.2.72.

400119



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 25 de Febrero de 1971 nº 118.608, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

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

10

1.- Un procedimiento que comprende las operaciones de adsorción, en la que una corriente de alimentación de vapor de hidrocarburo que comprende hidrocarburos monoolefínicos de cadena lineal y de cadena ramificada se introduce por un extremo de un adsorbedor que contiene un

15

tamiz molecular que posee un diámetro de poro de unos 5 Angstroms y se obtiene por el otro extremo de dicho adsorbedor un primer efluente que comprende un hidrocarburo monoolefínico de cadena ramificada y un hidrocarburo parafínico lineal, una operación de purga en el mismo sentido,

20

en la que una corriente de purga de vapor de hidrocarburo que comprende un hidrocarburo parafínico de cadena lineal se introduce por dicho primer extremo de dicho adsorbedor y se obtiene por dicho otro extremo un segundo efluente que com



prende un hidrocarburo monoolefínico de cadena ramificada,
y una operación de purga en contracorriente en la que una
corriente de purga de vapor de hidrocarburo que comprende
un hidrocarburo parafínico de cadena lineal se introduce
5 por el segundo extremo de dicho adsorbedor y se obtiene
por dicho primer extremo un tercer efluente que comprende
un hidrocarburo monoolefínico de cadena lineal y un hidro
carburo parafínico de cadena lineal, siendo todas las ope
raciones mencionadas isóbaras e isoterma, y siendo la
10 presión parcial del contenido en parafina de cadena lineal
de la corriente de purga de vapor superior a la presión
parcial del contenido en monoolefina de cadena lineal de
la corriente de alimentación de vapor, y recuperar separa
damente monoolefina de cadena ramificada de dicho primer
15 efluente y monoolefina de cadena lineal de dicho tercer
efluente.

2.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION INDUSTRIAL
DE MEZCLAS DE MONOOLEFINAS.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede, representado en el dibujo que se acompaña y para
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 FEB. 1972

p.a.

Alberto C. [Signature]
Per [Signature]

TRR/.-

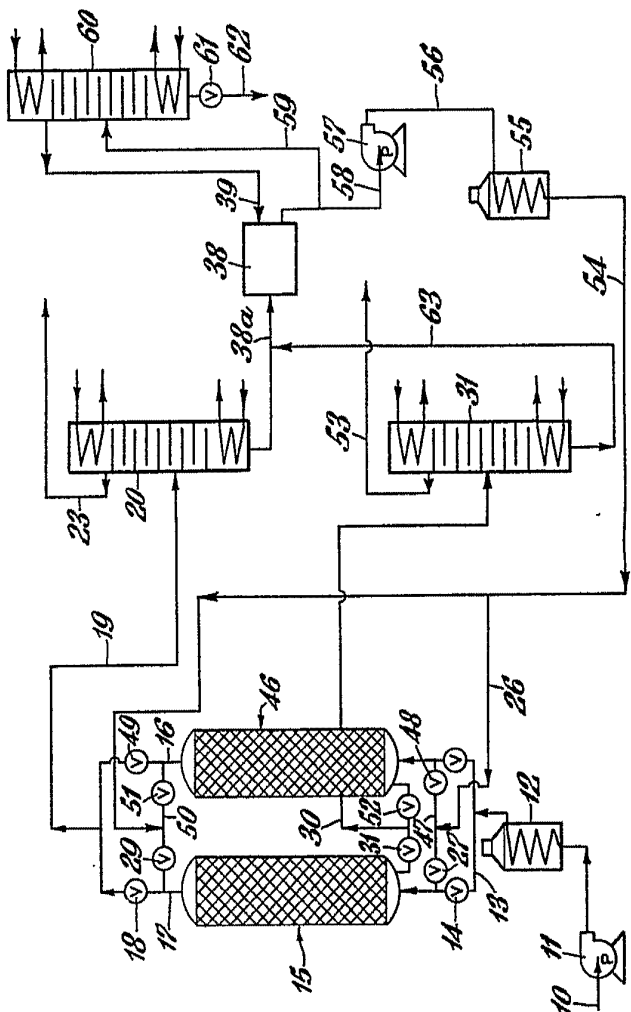




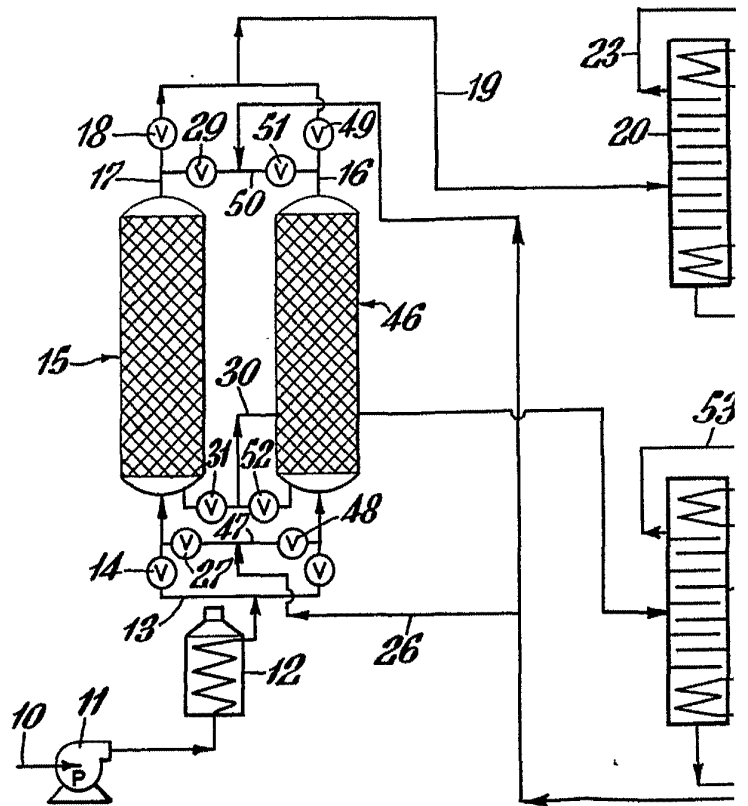
400119

Handwritten signature or name in the top right corner.

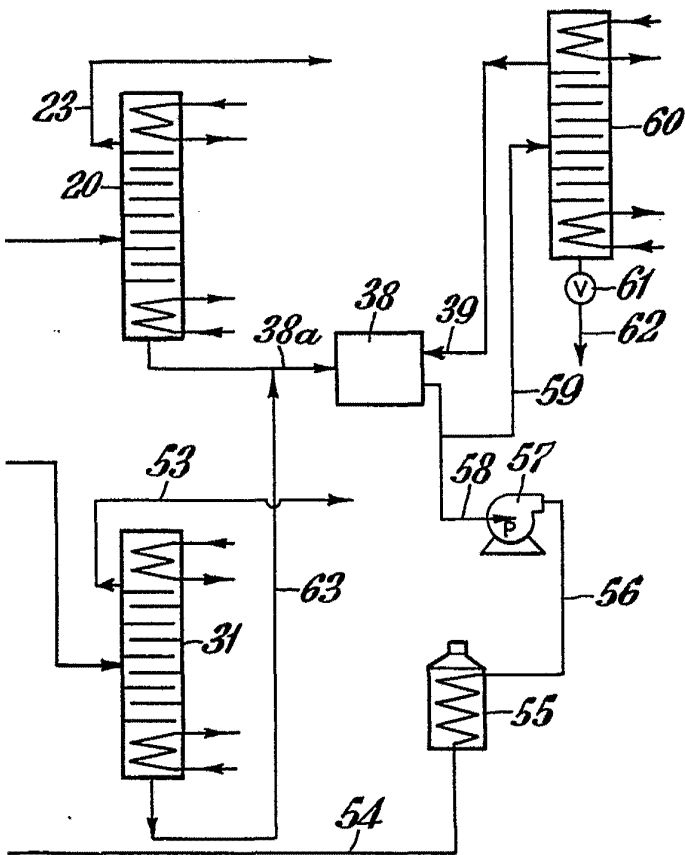
400119



400119



400119



Wald