



27 MAR

P.- 50.351  
Case P 2796 SPA  
RSPH/122

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
CLASE _____

401205

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,  
Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE BUTADIENO  
DE MEZCLAS DEL MISMO CON OTROS HIDROCARBUROS DE C<sub>4</sub>"  
(Clase Internacional C07c)

Prioridad: Estados Unidos de América, 29 de Marzo de  
1971 N° 129.085 y N° 129.086

401205

27 MAR 1954



P.- 50.351

La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de butadieno de mezclas del mismo con otros hidrocarburos de  $C_4$  por medio de destilación extractiva en presencia de un disolvente polar y tratamiento subsiguiente de la mezcla de disolvente -  
5       graso obtenida en la destilación extractiva.

El butadieno es una materia prima importante para las industrias químicas y puede utilizarse por ejemplo en la fabricación de cauchos sintéticos, disolventes y productos farmacéuticos. Se produce comercialmente, entre otros métodos, mediante cracking de  
10       hidrocarburos normalmente líquidos o mediante deshidrogenación de n-butano o n-butenos.

Una característica común de estos métodos de preparación es que se obtiene butadieno mezclado con otros compuestos, típicamente con hidrocarburos de  $C_4$  insaturados y saturados, cuyas volatilidades normales son tales que no puede conseguirse fácilmente la separación por destilación fraccionada ordinaria.

20       En la técnica son bien conocidos procedimientos

401205

27 MAR 1972



tos para la recuperación de butadieno de estas mezclas y semejantes. Uno de los métodos convencionales para la separación de butadieno de hidrocarburos de  $C_4$  mono-olefínicos y parafínicos, consiste en una destilación extractiva de la mezcla en presencia de un disolvente polar, seleccionado por su capacidad para aumentar la volatilidad de algunos componentes con respecto a otros componentes de la mezcla, con el resultado de que se hace posible la separación del componente deseado por destilación. Se han empleado disolventes polares tales como acetonitrilo, acetona, furfural, dimetilformamida, dioxano, fenol y N-metilpirrolidona, en procedimientos de destilación extractiva para el butadieno.

En la destilación extractiva de butadieno partiendo de una mezcla que contiene butadieno y otros hidrocarburos de  $C_4$  incluyendo tanto hidrocarburos saturados como insaturados, los butanos y butenos exhiben una volatilidad aumentada respecto a los compuestos diolefínicos y acetilénicos y se recogen como producto de cabeza de la zona de destilación extractiva. Los hidrocarburos menos volátiles, por ejemplo, las diolefinas y acetilenos superiores, se separan junto con el disolvente polar (a la mezcla se le denomina comunmente disolvente graso) como producto de colas de

401205

27



la zona de destilación extractiva.

5 En los procedimientos de destilación extractiva convencionales el producto de butadieno se recupera directamente del disolvente graso en una zona de desorción a temperatura elevada. La energía necesaria para efectuar las separaciones en la zona de destilación extractiva y en la zona de desorción se suministra en un rehervidor unido a cada zona.

10 El método de destilación extractiva convencional como se ha descrito en esta Memoria, adolece de varias desventajas. Una de las desventajas es que bajo condiciones típicas de funcionamiento, las diolefinas y acetilenos superiores se exponen a temperaturas relativamente elevadas, en particular en las secciones de rehervidores de la zona de destilación extractiva y de la zona de desorción. La exposición a estas temperaturas elevadas favorece la polimerización de las diolefinas y de los acetilenos superiores dando por resultado la formación de depósitos de suciedad. Tales depósitos reducen la eficacia del equipo de tratamiento y acortan el periodo de tiempo en que puede hacerse funcionar la unidad sin inspección general.

15 Otra de las desventajas es que se necesitan cantidades grandes de energía calorífica debido a la

401205

27



elevada temperatura de funcionamiento del sistema y a la pobre utilización de la energía dentro del sistema. Sería una ventaja llevar a cabo la destilación extractiva para reducir al mínimo las necesidades de energía para la separación y disminuir la temperatura máxima a la que pueden exponerse la diolefina y los acetilenos superiores.

La temperatura en la zona de destilación extractiva depende de la presión a que se lleva a cabo la destilación. A medida que la presión de la zona de destilación extractiva disminuye, la temperatura a la que puede efectuarse la separación deseada disminuye asimismo. Sin embargo, a medida que desciende la presión a que se lleva a cabo la destilación extractiva, disminuye asimismo la temperatura a que pueden condensarse los vapores de cabeza. Por consiguiente, existe una presión de trabajo por debajo de la cual el agua de refrigeración normal de la instalación no condensa más los vapores de cabeza. Para trabajar a tal presión o por debajo de ella se requiere que el líquido de refrigeración esté enfriado a una temperatura que pueda condensar los vapores de cabeza o que los vapores de cabeza se compriman a una presión a la que pueda efectuarse la condensación con el líquido de refrigeración de que se dispone. Véase por ejemplo,

401205

27



Hydrocarbon Processing, Vol.47, Nº 11, Noviembre 1968,  
página 135. Cualquiera de las dos alternativas no es  
atractiva económicamente y en la práctica la destila-  
ción extractiva, por consiguiente, se lleva a cabo en  
5 general a una presión a la que los vapores de cabeza  
pueden condensarse sin compresión adicional utilizando  
el agua de refrigeración disponible. Sin embargo, per-  
manecen los problemas de temperaturas altas en el re-  
hervidor y los requisitos de energía grande para la  
10 separación.

Es sabido que a una presión de trabajo dada,  
la zona de destilación extractiva puede hacerse fun-  
cionar con una temperatura de colas más baja de lo que  
por otra parte sería posible, inyectando en la base  
15 de la zona una corriente de vapor rica en el hidrocar-  
buro que se separa en el líquido de colas. Una manera  
en la que ésto puede llevarse a cabo, consiste en re-  
circular una parte del vapor de butadieno, obtenido co-  
mo producto de cabeza de la zona de desorción. Sin em-  
20 bargo, el hacer ésto no es interesante económicamente.  
Además, la ventaja de la temperatura ligeramente infe-  
rior sólo tiene lugar en la zona de destilación extrac-  
tiva y está más que compensada por la desventaja de un  
trabajo calorífico aumentado en la zona de desorción.

25 Otro acercamiento al problema lleva consigo

401205



la utilización del calor sensible del disolvente graso para proporcionar un vapor rico en butadieno. Por ejemplo, en la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. 3.436.436 se describe un procedimiento en el que el disolvente graso que procede de la zona de destilación extractiva se introduce en una zona de recuperación que funciona a una presión inferior. Una parte del hidrocarburo contenido en el disolvente graso se vaporiza, se comprime y devuelve a la base de la zona de destilación extractiva. De esta manera se obtiene una temperatura de trabajo más baja en la zona de destilación extractiva. El hidrocarburo restante contenido en el disolvente graso se recupera después en una zona de desorción convencional.

Aún cuando este procedimiento conocido proporciona una mejor utilización de la energía del calor sensible del disolvente graso y un medio para obtener una temperatura ligeramente más baja en la zona de destilación extractiva, tiene varias desventajas importantes. En primer lugar, ha de hacerse notar que la totalidad del producto de butadieno eventual que se recupera mediante este procedimiento debe estar contenida en el disolvente graso parcialmente agotado se parado de la zona de recuperación de baja presión. Por consiguiente esto da por resultado una limitación del

401205

27 MAR 1972



grado en que el calor sensible del disolvente graso puede ser utilizado en la producción de vapor para de volver a la base de la zona de destilación extractiva, y por consiguiente se limita el grado en que disminuye la temperatura en la base de la zona de destilación extractiva. En segundo lugar, la temperatura algo más baja que resulta tiene lugar solamente en la zona de destilación extractiva; no hay disminución de la temperatura en la zona de desorción. En tercer lugar, el vapor obtenido de la zona de recuperación de baja presión, que ha de comprimirse y devolverse a la zona de destilación extractiva, puede contener cantidades grandes de disolvente vaporizado y agua. La presencia de cantidades sustanciales de disolvente y de agua en el vapor que se está comprimiendo no sólo aumenta la elevación de temperatura durante la compresión, sino que contribuye también a otros problemas de compresor. También, se obtiene menos beneficio en la zona de destilación extractiva cuando el vapor devuelto contiene cantidades sustanciales de disolvente y agua. Y finalmente, el procedimiento falla en proporcionar un método económicamente interesante para recuperar el butadieno contenido en el disolvente graso. Cuando la desorción subsiguiente se lleva a cabo a una presión tal que puede utilizarse el agua de refrigeración disponible para

401205

27 MAR 1972



condensar el producto de cabeza, resulta un trabajo calorífico grande para la operación de desorción y temperaturas elevadas en las secciones inferiores de la zona de desorción, en particular en el rehervidor. La alternativa de desorber a presiones bajas es, asimismo, indeseable debido a que aún cuando el trabajo calorífico y las temperaturas experimentadas son algo más bajas, existe el costo añadido de proporcionar o bien un líquido de refrigeración enfriado o un compresor adicional con objeto de condensar el producto de cabeza.

Se ha descubierto actualmente que puede recuperarse butadieno de una mezcla del mismo con otros hidrocarburos de  $C_4$  en un procedimiento que proporciona temperaturas relativamente bajas en todas las partes del procedimiento y que evita el costoso requisito de dispositivos de refrigeración o de compresión para condensar los productos del vapor de cabeza.

La invención puede definirse como referida a un procedimiento para la recuperación de butadieno de mezclas del mismo con otros hidrocarburos de  $C_4$  por medio de destilación extractiva en presencia de un disolvente polar y desorción subsiguiente del disolvente, caracterizado porque se introduce un disolvente graso recuperado de la zona de destilación extractiva,

401205



opcionalmente después de agotamiento parcial, en una primera zona de desorción hecha funcionar a una presión inferior a la de la zona de destilación extractiva, se recupera de dicha zona de desorción una corriente de vapor enriquecido en butadieno, se devuelve una parte de dicha corriente de vapor, después de compresión, a la zona de destilación extractiva, se introduce otra parte de dicha corriente de vapor, después de compresión, en una segunda zona de desorción y se recupera butadieno de dicha segunda zona de desorción. La combinación de una zona de desorción de presión baja y una zona de desorción de presión alta conectadas por un compresor con lo que una parte del vapor comprimido se recircula a la zona de destilación extractiva para suministrar el calor requerido para la destilación, da como resultado una temperatura significativamente más baja tanto en la zona de destilación extractiva como en las zonas de desorción. Además, el procedimiento consume menos energía calorífica para la separación deseada y no necesita un sistema de refrigeración o un compresor adicional para facilitar la condensación de los productos del vapor de cabeza.

El disolvente polar que se emplea en la destilación extractiva se selecciona por su capacidad pa

401205



ra efectuar una diferencia en las volatilidades relativ  
vas entre los componentes a destilar con el resultado  
de que se conseguirá la separación deseada. Los disolv  
ventes que pueden emplearse en el procedimiento de es  
5 ta invención incluyen acetonitrilo, acetona, furfural,  
dimetilformamida, dioxano, fenol y N-metilpirrolidona,  
o sus mezclas acuosas. Se prefeire un disolvente que  
contiene acetonitrilo, en particular una mezcla de ace  
tonitrilo y agua, que posee sustancialmente 90% en pe  
10 so de acetonitrilo. La cantidad de disolvente inyecta  
do en la zona de destilación extractiva variará según  
la composición de la corriente de alimentación hidro-  
carbonada y el grado de separación que se desea.

La presión a que se lleva a cabo la destila  
15 ción extractiva puede variarse y, asimismo, depende  
de la composición de la mezcla de alimentación, la se  
paración deseada y la manera en que los vapores de ca  
beza de la zona de destilación extractiva se han de  
condensar. Para evitar el despliegue antieconómico de  
20 dispositivos de refrigeración o de un compresor para  
facilitar la condensación de estos vapores de cabeza,  
la destilación extractiva se lleva a cabo en general  
a una presión tal que la condensación puede efectuar-  
se con el agua de refrigeración de que se dispone en  
25 la instalación. Las presiones recomendadas están com-

401205

27



prendidas entre 3 - 7,5 atmósferas y a menudo se emplea ventajosamente una presión en cabeza comprendida entre 4,2 y 7 atmósferas. El disolvente polar, que se introduce en la sección superior de la zona de desti-

5 lación extractiva, generalmente cerca de la parte superior, circula en sentido descendente a través de la misma poniéndose en contacto con los vapores que ascienden. En presencia del disolvente polar, los hidrocarburos menos insaturados, por ejemplo, butenos y butanos, son los componentes más volátiles de la mezcla

10 y destilan como productos de cabeza. Los hidrocarburos más insaturados existentes en la mezcla, por ejemplo, butadieno y los acetilenos, se recogen junto con el disolvente polar como productos de colas - a los que se

15 denomina también "disolvente graso".

En el procedimiento según la invención, la energía térmica necesaria para la destilación extractiva se proporciona mediante vapores ricos en butadieno introducidos en la base de la zona. Un rehervidor,

20 unido a la parte inferior de la zona de destilación extractiva, puede ser empleado para proporcionar una fuente de energía térmica adicional a la proporcionada por los vapores de recirculación comprimidos; sin embargo, en modificaciones preferidas del procedimiento

25 presente, el rehervidor no se emplea y la totalidad

401205

27 MAR 1972



de la energía térmica es proporcionada por los vapores de recirculación comprimidos.

5 El disolvente graso recuperado de la zona de destilación extractiva puede introducirse directamente de forma adecuada en la primera zona de desorción (o zona de baja presión), habitualmente en uno de sus puntos intermedios, en donde el disolvente graso se desorbe por medio de un rehervidor y se recupera vapor rico en butadieno como producto de cabeza.

10 En una realización particularmente preferida del procedimiento según la invención, el disolvente graso se introduce primeramente en una zona de vaporización instantánea que se hace funcionar a una presión inferior a la de la zona de destilación extractiva y  
15 después en una primera zona de desorción hecha funcionar asimismo a una presión inferior a la de la zona de destilación extractiva. De esta manera sustancialmente todo el hidrocarburo contenido en el disolvente se recupera en forma de dos fases vapor denominadas  
20 también corrientes de vapor enriquecidas en butadieno.

25 En la zona de vaporización instantánea se obtiene ventaja del calor sensible del disolvente graso para proporcionar el calor necesario para vaporizar la mayor parte del hidrocarburo contenido, a una

401205



presión más baja, formando con ello una primera fase vapor y una corriente de disolvente graso parcialmente agotado. La presión a que se hace funcionar la zona de vaporización instantánea puede ser cualquier presión inferior a la de la zona de destilación extractiva. Aun cuando desde el punto de vista teórico constituye una ventaja trabajar con una presión tan baja como es posible al objeto de obtener una ventaja total del calor sensible contenido en el disolvente graso, en el funcionamiento real pueden existir diversas limitaciones prácticas en cuanto a lo bajo de la presión seleccionada. Han de evitarse las presiones inferiores a la atmosférica debido a los problemas inherentes a la inevitable filtración de oxígeno en el sistema. Asimismo, pueden existir limitaciones adicionales sobre la presión mínima de trabajo seleccionada, debido a requisitos de presión en otras partes del proceso que pueden influir directamente en la presión en la zona de vaporización instantánea. De significado particular es el efecto de las condiciones de trabajo en la zona de desorción de baja presión. Aún cuando la presión a que se hace funcionar la zona de vaporización instantánea puede ser más alta o más baja que la presión en cabeza de la zona de desorción de baja presión, en la práctica general las dos son preferiblemente ca

16.3.72



si las mismas que la presión en cada punto mantenida por la succión del compresor al que está conectada cada zona. Esta presión común habitualmente es algo superior a la presión atmosférica, en particular cuando la zona de desorción de baja presión debe hacerse funcionar para acomodar un desorbedor de extracción auxiliar que se describirá más adelante. La zona de vaporización instantánea se hace funcionar preferiblemente a una presión comprendida entre 1,26 y 3,5 atmósferas y entre 1,7 y 3,5 atmósferas cuando el esquema del procedimiento proporciona el desorbedor de extracción auxiliar antes mencionado. Las temperaturas en la zona de vaporización instantánea bajo las condiciones de trabajo últimamente citadas están comprendidas adecuadamente entre 49°C y 82°C. Sin embargo, sin la limitación anterior de la presión debida al desorbedor de extracción auxiliar, la temperatura puede ser tan baja como 38°C.

El disolvente graso parcialmente agotado se recoge en la base de la zona de vaporización instantánea y se hace pasar a la primera zona de desorción o de baja presión donde se introduce en un punto intermedio, habitualmente una sección superior situada entre la mitad y la parte superior de la zona. La mezcla de disolvente que contiene butadieno circula en senti

401205



do descendente en la zona poniéndose en contacto con los vapores que ascienden procedentes de la sección del rehervidor con el resultado de que el disolvente separado desde la base de la zona está sustancialmente libre de butadieno. Ventajosamente, parte al menos de este disolvente desorbido o empobrecido recuperado, se recircula a la zona de destilación extractiva.

La presión de trabajo de la primera zona de desorción o de baja presión puede seleccionarse convenientemente en cualquier nivel inferior al de la zona de destilación extractiva, y como en la zona de vaporización instantánea, resulta ventajoso hacer funcionar la zona de desorción de baja presión a una presión tan baja como es posible con la excepción de que han de ser evitadas las presiones inferiores a la atmosférica por las razones anteriormente indicadas. El trabajo a presión baja ofrece varias ventajas. Las temperaturas se reducen al mínimo, por consiguiente tiene lugar una menor polimerización y se forman menos depósitos de suciedad. La desorción a temperaturas más bajas hace disminuir considerablemente las necesidades de energía, y lo más importante, por contraposición a los procedimientos existentes, el procedimiento de esta invención facilita la separación de los compuestos acetilénicos indeseables. Debido a las tem-

401205

27/11



peraturas bajas que prevalecen a lo largo de toda la zona de desorción de presión baja; la diferencia de volatilidad entre el butadieno y los acetilenos aumenta, con el resultado de que en partes intermedias de la zo  
5 na de desorción de baja presión, la concentración de acetileno es bastante alta con respecto al butadieno. Es ventajoso separar los compuestos acetilénicos en este punto, en una mezcla rica en disolvente de la que pueden desorberse seguidamente los compuestos acetilénicos en un desorbedor de extracción auxiliar tal como  
10 el indicado en la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU.3.317.627.

El esquema del procedimiento que lleva consi  
15 go el desorbedor de extracción auxiliar puede afectar a la presión a que se hace funcionar el desorbedor de baja presión. Cuando el desorbedor de extracción auxi  
liar está destinado a incluir su propio rehervidor pa  
ra proporcionar la energía para desorber los compues-  
20 tos acetilénicos de la mezcla disolvente, este efecto es pequeño sobre la presión de trabajo del desorbedor de baja presión. En tales casos la presión de trabajo del desorbedor de baja presión puede ser bastante ba-  
ja, por ejemplo, tan baja como 1,26 atmósferas. La tem  
25 peratura de las colas a esta presión puede ser tan ba  
ja como 93°C. Sin embargo, cuando el desorbedor de ex

401205



tracción auxiliar está diseñado para que trabaje sin su propio rehervidor en lo que se piensa es un procedimiento nuevo, el desorbedor de baja presión funcionará necesariamente a una presión más elevada. La presión más elevada es necesaria para que se encuentre disponible suficiente calor sensible para desorber los compuestos acetilénicos cuando se introduce la corriente acetilénica en el desorbedor de extracción auxiliar a una presión más baja, y para que el vapor procedente de la parte inferior de la zona de desorción de baja presión, pueda introducirse en el desorbedor de extracción auxiliar para proporcionar la energía calorífica adicional para la operación de desorción.

La presión de trabajo del desorbedor de baja presión aún debe ser más alta si la cabeza del desorbedor de extracción auxiliar debe mantenerse a una presión que proporcione una diferencia de presión suficiente para permitir el tratamiento posterior de los vapores del desorbedor sin necesidad de un compresor. En general, con un desorbedor de extracción auxiliar que funciona sin su propio rehervidor, la presión de funcionamiento del desorbedor de baja presión puede ser tan alta como 3,5 atmósferas en cuyo caso la temperatura correspondiente de las colas será de 121.90



aproximadamente. Sin embargo, aún bajo estas condiciones las temperaturas máximas experimentadas son todavía considerablemente más bajas que en muchos de los procedimientos existentes.

5                   La fase vapor rica en butadieno se hace pasar después a un compresor. En la realización preferida en que se aplica una zona de vaporización instantánea como se ha indicado anteriormente, la corriente de vapor enriquecido en butadieno recuperada de la primera zona de desorción, se reúne convenientemente con la fase vapor rica en butadieno obtenida de la zona de vaporización instantánea. El vapor reunido que resulta se comprime entonces a una presión suficientemente elevada por lo menos para devolver el vapor comprimido a la base de la zona de destilación extractiva sin compresión adicional. La presión de descarga del compresor seleccionada puede ser, como es lógico, aún más alta dependiendo de la presión de trabajo seleccionada para la segunda zona de desorción. Preferiblemente se selecciona más alta que la de la zona de destilación extractiva.

10

15

20

Después de la compresión una parte de la(s) corriente(s) de vapor rica(s) en butadieno, típicamente la mayor parte, se devuelve a la base de la zona de destilación extractiva para suministrar la energía re-

25

401205



querida para la destilación extractiva. Otra parte,  
preferiblemente la parte restante del vapor comprimi-  
do, se introduce en la sección intermedia de una se-  
gunda zona de desorción donde se recupera el butadieno  
5 no como producto de cabeza.

La presión en cabeza de la segunda zona de  
desorción se mantiene en general en un valor tal que  
los vapores de cabeza que contienen butadieno pueden  
condensarse sin recurrir a líquidos de refrigeración  
enfriados o a dispositivos de compresión adicionales.  
10 Las presiones en cabeza están comprendidas, en gene-  
ral, entre 3,87 atmósferas y 7,6 atmósferas y frecuen-  
temente entre 4,2 atmósferas y 7 atmósferas. Trabajan  
do a estas presiones las temperaturas máximas de las  
15 colas en la zona de desorción, están comprendidas ge-  
neralmente entre 54-82°C, aún cuando pueden emplearse  
también ocasionalmente temperaturas fuera de este in-  
tervalo. En aquellas realizaciones en que se separan  
compuestos acetilénicos en un desorbedor de extracción  
20 auxiliar como se ha indicado anteriormente, se inyec-  
ta disolvente empobrecido, típicamente una parte del  
disolvente empobrecido separado de la primera zona de  
desorción, en la parte superior de la segunda zona de  
desorción para proporcionar un medio disolvente tal que  
25 los compuestos acetilénicos restantes presentes en la

401205

27 MAR 1974



alimentación a la segunda zona de desorción, se eliminan sustancialmente como productos de colas de la zona. El producto de colas, una mezcla rica en disolvente que contiene los compuestos acetilénicos, butadieno, y otros, hidrocarburos de punto de ebullición elevado, se devuelve adecuadamente a la parte superior de la zona de desorción de baja presión donde se separan y recogen los diversos componentes. Si la separación de acetileno no es una característica del procedimiento, no es necesario inyectar disolvente empobrecido en la parte superior de la segunda zona de desorción.

La energía térmica requerida para la operación de desorción está contenida en gran parte en la alimentación de vapor comprimido a la zona. Sin embargo, puede proporcionarse adecuadamente energía suplementaria mediante intercambio térmico con el disolvente empobrecido caliente procedente de la primera zona de desorción.

20

#### Ejemplo I

Se hace referencia a la Figura 1 que se acompaña, que representa un diagrama del proceso esquemático de una realización preferida de la presente invención en donde se recupera butadieno procedente de una

25

401205

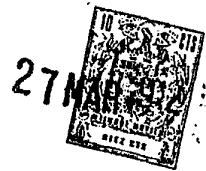
27 MAR



mezcla del mismo con otros hidrocarburos de  $C_4$  y el di  
solvente empleado para la destilación extractiva es  
acetonitrilo acuoso. Ha de entenderse que la Figura  
sólo es una representación esquemática del procedi-  
5 miento y no está destinada a mostrar la instrumenta-  
ción y conjunto de válvulas habituales presentes en un  
procedimiento típico.

Una fracción de  $C_4$  procedente de una zona  
de deshidrogenación, se introdujo por la tubería 11  
10 en una columna de destilación extractiva 10 en un pun-  
to intermedio. La columna se hizo funcionar a una pre-  
sión en la parte superior o cúspide de 6,3 atmósferas  
aproximadamente y con una presión de colas de 7,3 at-  
mósferas aproximadamente. Se hizo entrar disolvente  
15 de acetonitrilo que contenía 10% en peso aproxima-  
mente, de agua, por una parte de la cúspide de la co-  
lumna de destilación extractiva 10, mediante la tube-  
ría 13, a una temperatura de  $54^{\circ}C$ . Se separó como pro-  
ducto de cabeza una corriente hidrocarbonada que con-  
20 tenía olefinas y parafinas de  $C_4$  y que estaba sustan-  
cialmente exenta de butadieno, por la tubería 14. Se  
eliminó de la base de la columna de destilación extrac-  
tiva 10 por la tubería 15, un disolvente graso que con-  
tenía esencialmente butadieno, todos los acetilenos ta-  
25 les como vinil- y etil-acetileno, y el disolvente de

401205



5 acetónitrilo acuoso. La energía térmica requerida para la destilación extractiva se suministró mediante el vapor rico en butadieno que se introdujo por la tubería 44 en la base de la columna de destilación extractiva 10. De tal forma se mantuvo en la base de la columna de destilación extractiva 10, una temperatura relativamente baja de 82°C aproximadamente.

10 El disolvente graso procedente de la base de la columna de destilación extractiva 10, fué transportado por la tubería 15 hasta la parte superior de una primera columna de desorción 30. En la primera columna de desorción 30 se añadió calor mediante un hervidor 36 para desorber el butadieno restante del disolvente graso. Se recuperó un vapor rico en butadieno como producto de cabeza y se transportó por la tubería 32 al compresor 40. El disolvente empobrecido del que se había desorbido esencialmente la totalidad del butadieno, se recogió como producto de colas por la tubería 34.

20 La presión de trabajo en la primera columna de desorción 30, fué de 2,4-2,8 atmósferas aproximadamente que dió como resultado una temperatura en la base relativamente baja de 110°C. La temperatura relativamente inferior existente en toda la primera columna de desorción aumenta la diferencia en volatilidad

401205



relativa entre el butadieno y los vinil- y etil-aceti-  
lenos con el resultado de que el contenido en acetile-  
nos del producto final de butadieno se mantuvo en un  
nivel relativamente bajo mediante la retirada de una  
5 corriente rica en acetileno por la tubería 33 desde un  
punto intermedio de la primera columna de desorción,  
30.

La corriente de vapor rico en butadieno pro-  
cedente de la cabeza de la primera columna de desor-  
10 ción 30, se comprimió por medio del compresor 40 a una  
presión de 8 atmósferas aproximadamente. La corriente  
de vapor comprimido se dividió en dos partes. Una parte  
se recirculó a la base de la columna de destilación  
extractiva 10, por la tubería 44. La otra parte se hi-  
15 zo pasar por la tubería 42 a una segunda columna de  
desorción 50 en donde se recuperó butadieno como pro-  
ducto de cabeza por la tubería 52.

La segunda columna de desorción 50, se hizo  
funcionar a una presión en cabeza de 6,3 atmósferas  
20 aproximadamente para facilitar la condensación de los  
vapores de butadieno de cabeza con agua de refrigera-  
ción normal. Se inyectó disolvente empobrecido por la  
tubería 54 en la parte superior de la columna para pro-  
porcionar un medio de disolvente para aumentar la di-  
25 ferencia de volatilidad entre el butadieno y los ace-



tilenos presentes. Se recirculó un producto de colas  
rico en disolvente, a la primera columna de desorción  
30 por la tubería 56 para recuperar el resto de buta-  
dieno. La energía térmica para el funcionamiento de  
5 la segunda columna de desorción fué proporcionada por  
un cambiador de colas 58, en el que se intercambiá ca-  
lor con disolvente de colas empobrecido caliente de  
la primera columna de desorción 30. La temperatura má-  
xima alcanzada en las colas de la segunda columna de  
10 desorción 50, fué aproximadamente de 100°C.

#### Ejemplo II

Se hace referencia a la Figura 2 en la que  
se representa un diagrama del proceso esquemático de  
15 otra realización preferida del procedimiento según la  
invención. Todos los valores indicados de la presión  
se expresan en atmósferas manométricas.

Se introdujeron en un punto intermedio de  
una columna de destilación extractiva 10,30 partes en  
20 peso de una mezcla hidrocarbonada. La mezcla contenía  
44,9 % en peso de 1,3-butadieno, 22,3% en peso de 1-bu-  
teno, 19,3% en peso de isobuteno, 7,6% en peso de 2-bu-  
teno, 2,6% en peso de n-butano, 1,4% en peso de vinil-  
acetileno y cantidades menores de isobutano, 1,2-buta-  
25 dieno y semejantes. La columna de destilación extrac-

401205



tiva se hizo funcionar a una temperatura y una presión en la base de 72°C y 4,6 atmósferas, respectivamente, y a una temperatura y una presión en la cúspide de 43°C y 3,4 atmósferas, respectivamente. Como disolvente polar se introdujeron cerca de la cúspide de la columna por la tubería 13, 223 partes en peso de una mezcla acuosa de acetonitrilo (11% en peso de agua). Por la tubería 14 se recuperaron 61 partes en peso de una mezcla de vapor constituida principalmente por 1-buteno, isobuteno y 2-buteno, así como cantidades más pequeñas de isobutano, n-butano, acetonitrilo y agua. La energía térmica requerida para la destilación extractiva fué suministrada por la introducción de 75 partes en peso de una corriente de vapor enriquecido en butadieno (contenido en butadieno 78,8% en peso) por la tubería 44, cerca de la base de la columna de destilación extractiva.

Desde la base de la columna de destilación extractiva se retiraron 311 partes en peso de un disolvente graso y se introdujeron por la tubería 15 en un recipiente de vaporización instantánea 20 que se hizo funcionar a una presión de 1,75 atmósferas y a una temperatura de 66°C. Por la tubería 24 se retiraron 247 partes en peso de un disolvente graso parcialmente agotado y se introdujeron en la sección superior

401205



de una primera columna de desorción 30. Esta columna se hizo funcionar a una presión en la base de 2,2 atmósferas, una temperatura en la base de 115°C, una presión en la cúspide de 1,8 atmósferas y una temperatura en la cúspide de 64°C. Desde un punto intermedio de la primera columna de desorción, se retiraron por la tubería 33, 61 partes en peso de una corriente secundaria que comprendía sustancialmente la totalidad de los compuestos acetilénicos presentes en la mezcla de partida. Se separó ácido empobrecido (215 partes en peso) por la tubería 34 y una corriente de vapor de la cabeza, enriquecido en butadieno, por la tubería 32 (47 partes en peso, contenido en butadieno 79,7% en peso). Esta corriente se reunió con una segunda corriente de vapor enriquecido en butadieno procedente del recipiente de vaporización instantánea. La corriente reunida, 111 partes en peso, contenido en butadieno 78,8% en peso, se hizo pasar a un compresor 40 y se comprimó a una presión de 5,3 atmósferas. Una parte de la corriente comprimida, a saber 75 partes en peso, se devolvió a la columna de destilación extractiva, mientras que la parte restante se hizo pasar por la tubería 42 a una segunda columna de desorción 50, hecha funcionar a una presión en la base de 4,6 atmósferas, una temperatura en la base de 78°C, una presión en la

16.3.72

401205



27 MAR 1972

cúspide de 4,2 atmósferas y una temperatura en la cúspide de 45°C.

5 El ácido empobrecido retirado por la tubería 34 procedente de la primera columna de desorción se reunió con una corriente de relleno (no indicada) para compensar el disolvente separado por la tubería 33. La corriente reunida (278 partes en peso) se hizo pasar a través de un cambiador de calor 58 y después se dividió en dos partes, devolviéndose una parte por la 10 tubería 13 a la cúspide de la columna de destilación extractiva (223 partes en peso como se ha indicado anteriormente) e introduciéndose la parte restante (55 partes en peso) por la tubería 54, en la sección superior de la segunda columna de desorción 50. Desde la 15 base de esta columna se separaron 76 partes en peso por la tubería 56 y se devolvieron a la zona de desorción de baja presión. Esta corriente de colas estaba constituida por 71,6% en peso de acetonitrilo, 7,2% en peso de agua, 19,4% en peso de 1,3-butadieno y pequeñas cantidades de 1,2-butadieno y compuestos aceti 20 lénicos.

25 Se recuperó por la tubería 52 una corriente de vapor de cabeza de 15 partes en peso que contenía 99,2% en peso de butadieno, procedente de la columna de desorción de alta presión 50.



5

## - REIVINDICACIONES -

10

1.- Un procedimiento para la recuperación de butadieno de mezclas del mismo con otros hidrocarburos de  $C_4$  por medio de destilación extractiva en presencia de un disolvente polar y subsiguiente desorción del disolvente, caracterizado porque se introduce un disolvente graso recuperado de la zona de destilación extractiva, opcionalmente después de agotamiento parcial, en una primera zona de desorción que se hace funcionar a una presión más baja que la zona de destilación extractiva, se recupera de dicha zona de desorción una corriente de vapor enriquecido en butadieno, se devuelve a la zona de destilación extractiva una parte de dicha corriente de vapor después de compresión, se introduce otra parte de dicha corriente de vapor,

16.3.72

- 29 -

mGe

401205



después de compresión, en una segunda zona de desorción y se recupera butadieno de la segunda zona de desorción citada.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea en la destilación extractiva como disolvente polar una mezcla de acetonitrilo y agua que contiene sustancialmente 90% en peso de acetonitrilo.

10 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el disolvente graso recuperado de la zona de destilación extractiva se introduce en una zona de vaporización instantánea que se hace funcionar a una presión más baja que la zona de destilación extractiva, recuperando de dicha zona  
15 de vaporización instantánea una corriente de vapor enriquecido en butadieno y una corriente de disolvente graso parcialmente agotado, haciéndose pasar dicha corriente de disolvente a la primera zona de desorción.

20 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque se hace funcionar la zona de destilación extractiva a una presión comprendida entre 3 y 7,5 atmósferas.

25 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque se hace funcionar la zona de vaporización instantánea a una presión com

mcg

401205

27 MAR 1972



prendida entre 1,26 y 3,5 atmósferas e inferior a la de la zona de destilación extractiva.

5 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-5, caracterizado porque la corriente de vapor enriquecido en butadieno recuperada de la zona de vaporización instantánea y la corriente de vapor enriquecido en butadieno recuperada de la primera zona de desorción, se combinan y comprimen seguidamente.

10 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque la(s) corriente(s) de vapor enriquecido en butadieno se comprime(n) a una presión más alta que la de la zona de destilación extractiva.

15 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la parte principal de la(s) corriente(s) de vapor enriquecido con butadieno se devuelve a la zona de destilación extractiva y la parte restante se introduce en  
20 la segunda zona de desorción.

25 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque se retira en un punto intermedio de la primera zona de desorción, una corriente enriquecida en compuestos acetilénicos.

*MLC*

401205



10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se separan compuestos acetilénicos de la corriente enriquecida en compuestos acetilénicos, en una tercera zona de desorción que se hace funcionar sin rehervidor.

11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-10, caracterizado porque se hace funcionar la primera zona de desorción sustancialmente a la misma presión que la zona de vaporización instantánea.

12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque se devuelve disolvente empobrecido recuperado como producto de colas de la primera zona de desorción, a la zona de destilación extractiva.

13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9-12, caracterizado porque se introduce parte del disolvente empobrecido recuperado como producto de colas de la primera zona de desorción, en la segunda zona de desorción.

14.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque se hace funcionar la segunda zona de desorción a una presión comprendida entre 4,2 y 7 atmósferas.

15.- Un procedimiento según cualquiera de



401205

27 MAR 1972

las reivindicaciones 1-14, caracterizado porque se devuelve una corriente enriquecida en disolvente, recuperada como producto de colas de la segunda zona de desorción, a la parte superior de la primera zona de desorción.

5

16.- Un procedimiento para la recuperación de butadieno de mezclas del mismo con otros hidrocarburos de C<sub>4</sub>.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,  
P.A.

27 MAR 1972

*Alberto de Sola*  
Por Poder,

*ante*

21.3.72  
MCM

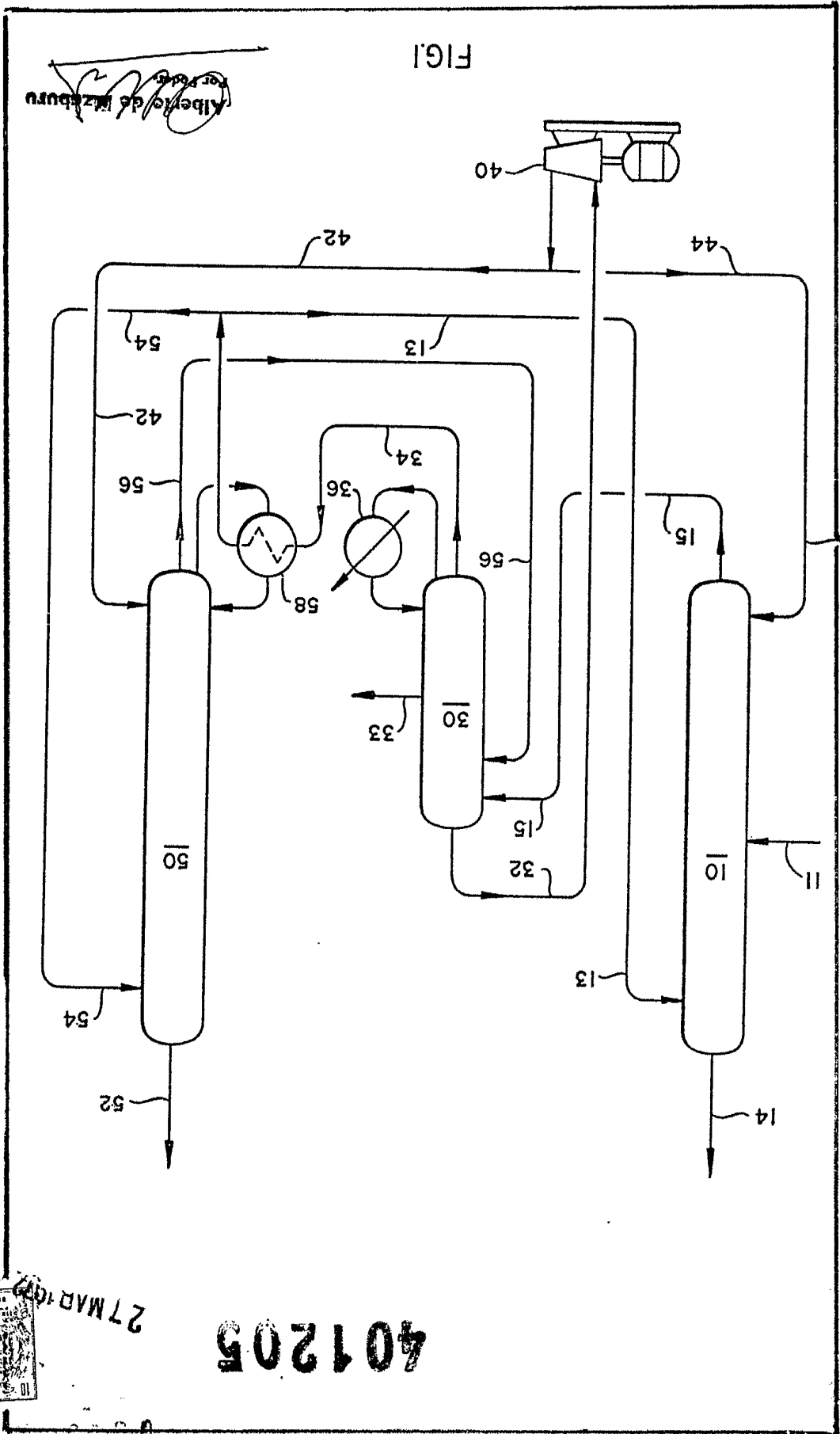


FIG. 1

Alberto de Lazbun



27 MAR 1972

401205

401205 7 MAR 1972

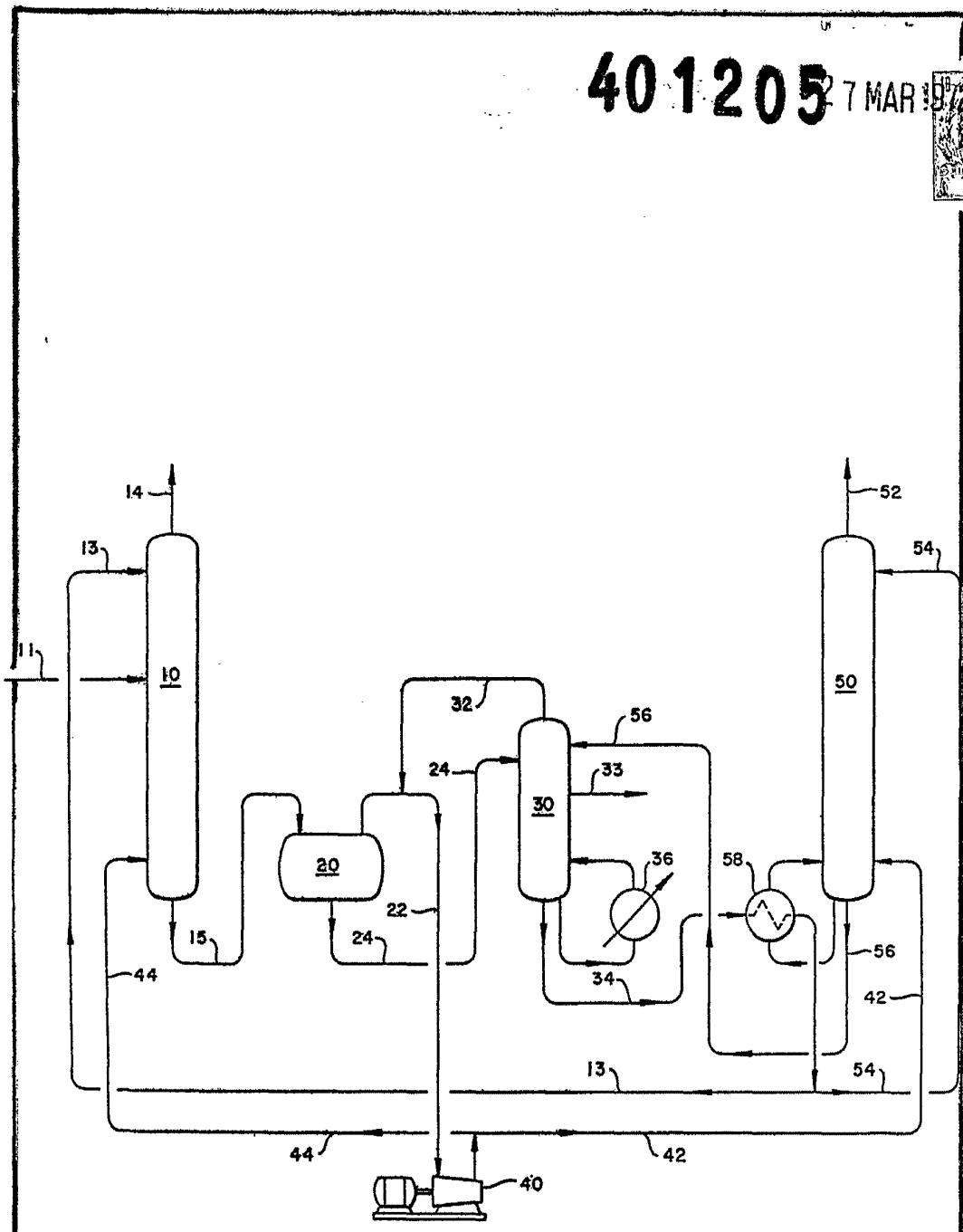


FIG. 2

*Alfred van der Vliet*  
SHELL