

26 AGO
P.- 58.447
7690-SP



429536

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

Int. Cl. C07C ; C10G

establecida en 1144 East Market Street, Akron, Ohio,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA RECUPERAR ISOPRENO"
(Clase Internacional C07c)



La presente invención se relaciona con la recuperación de isopreno a partir de corrientes de hidrocarburos que consisten total o predominantemente en hidrocarburos que contienen cinco átomos de carbono de aquí en adelante referidos como hidrocarburos de C-5. Corrientes de hidrocarburos que contienen principalmente hidrocarburos de C-5 resultan del craqueo por vapor de nafta y otras cargas suministradoras de hidrocarburos principalmente de la producción de etileno. Estas corrientes de C-5 de subproducto contienen suficiente isopreno para hacerlas particularmente útiles para la recuperación de isopreno.

Desarrollos recientes en la química de polímeros han hecho a isopreno un producto deseable. Se han descubierto sistemas catalizadores que al ser utilizados en la polimerización por solución de isopreno, hacen que isopreno forme un poliisopreno que tiene estructuras estereo específicas. De particular interés es un poliisopreno en donde las unidades de isopreno están unidas de una manera para producir un poliisopreno que contiene un elevado porcentaje un poco por encima del 90% de las unidades de isopreno en una configuración cis-1,4, mediante el uso de un catalizador que comprende una mezcla de compuesto de aluminio trialquílico y tetracloruro de titanio. Este cis-1,4-poliisopreno su-

26 MAR 1974



perior es particularmente útil como reemplazante de caucho natural en artículos tales como neumáticos y otros productos de caucho.

5 El arte previo describe muchos métodos para la preparación sintética de isopreno o la recuperación de isopreno a partir de corrientes de subproducto tales como las mencionadas anteriormente.

10 Por ejemplo, en la patente británica Nº 1.255.578, se describe un procedimiento sintético para la producción de isopreno en donde isobutileno se hace reaccionar o se condensa con formaldehído en fase de vapor mientras se está en presencia de un catalizador ácido sólido que comprende óxido de silicio y óxido de antimonio.

15 Aún otros métodos han sido propuestos para separar o recuperar el isopreno contenido en corrientes de hidrocarburos ricas en isopreno, tales como, las corrientes de hidrocarburos que resultan del craqueo por vapor de nafta. Por ejemplo, en la patente
20 estadounidense Nº 3.692.861, un isopreno muy puro se separa de una fracción de hidrocarburo de C-5 que deriva del craqueo de petróleo, particularmente nafta. Dicha corriente que contiene parafina de C-5, monoolefinas de C-5, diolefinas de C-5, (isopreno), acetileno
25 nos de C-5 y pequeñas cantidades de otros hidrocarburo-



ros de C-5 y C-6 y azufre donde una parte principal del ciclopentadieno y acetilenos se separan dimerizando por empapamiento por calor y destilación y tratando la fracción restante con sodio dispersado en

5 alcoholes monohídricos alifáticos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono. En la patente estadounidense Nº 2.971.036, se describe un procedimiento para la separación de isopreno purificado de una fracción de C-5 craqueada por vapor que contiene monoolefinas y

10 diolefinas incluyendo isopreno y ciclopentadieno que comprende empapar con calor dicha fracción de hidrocarburos para dimerizar una cantidad substancial de ciclopentadieno y luego destilar selectivamente una fracción rica en isopreno de la fracción empapada por calor,

15 separando el isopreno, las monoolefinas y parafinas por destilación extractiva con un solvente para extraer el isopreno y ciclopentadieno, separando un concentrado de isopreno y luego empapando con calor dicho concentrado en una segunda zona para dimerizar

20 el ciclopentadieno restante, luego destilando el isopreno de la fracción empapada con calor. En la patente estadounidense Nº 3.301.915 se da a conocer un procedimiento para la recuperación de una fracción de isopreno en una fracción superior por destilación fraccionada de una corriente de hidrocarburos que contie-

25



ne isopreno y ciclopentadieno y que consiste predomi-
nantemente en hidrocarburos de C-5, en cuyo procedi-
miento, se extrae líquido durante el transcurso de la
destilación fraccionada a un punto intermedio en el
5 sistema de destilación y se somete a condiciones de
dimerización para dimerizar el ciclopentadieno y de-
volver esta fracción a un punto intermedio en el sis-
tema de destilación fraccionada. En la patente britá-
nica Nº 1.225.549, se da a conocer un procedimiento
10 para la separación de isopreno de un suministro de hi-
drocarburos de C-5 que contiene ciclopentadieno y ace-
tilenos que comprende someter dicha corriente de C-5
a una primera destilación extractiva separando así
una proporción mayor del ciclopentadieno y acetile-
15 no y sometiendo el resto del suministro de la primera
destilación extractiva a una segunda destilación ex-
tractiva por lo cual se extrae selectivamente un sumi-
nistro rico en isopreno y sometiendo esta corriente ri-
ca en isopreno a dos procedimientos de destilación.

20 Todos estos métodos del arte previo tienen
ciertas desventajas. La desventaja principal hallada
en estos métodos del arte previo utilizando corrien-
tes de hidrocarburos de C-5 que contiene isopreno es
que se utilizan demasiadas etapas manipuladoras, tales
25 como, empapamiento con calor, destilaciones extracti-



vas y fraccionamientos dobles para separar los hidrocarburos parafínicos y los hidrocarburos monocolefínicos del isopreno. Otras desventajas en los procedimientos del arte previo en donde se utilizan corrientes que contienen isopreno de C-5 como el material de partida es que se requieren tiempos prolongados y equi
5 pos adicionales para la recuperación de isopreno. La principal desventaja en todos estos procedimientos del arte previo es que requieren ya sea grandes gastos de
10 capital para el equipo y/o requieren consumos substancia les de energía del uso de calor para múltiples destilaciones y similares.

En la presente invención, se salvan muchas de estas desventajas.

15 De acuerdo con la presente invención, isopre no que satisface las especificaciones de monómero para polimerización a cis-1,4-poliisopreno superior se recupera de una corriente de hidrocarburos que consiste predominantemente en hidrocarburos de C-5 y que con
20 tiene isopreno, n-pentano y otros hidrocarburos de cinco átomos de carbono que comprende someter dicha corriente de hidrocarburos a dos destilaciones sucesivas muy eficientes, siendo la primera destilación llevada a cabo de una manera para eliminar como una
25 fracción superior, componentes de hidrocarburos de



26

74

dicha corriente que son más volátiles que el azeótropo de isopreno/n-pentano y como una fracción inferior los otros hidrocarburos en dicha corriente, someter la fracción inferior de la primera destilación a una segunda destilación, siendo la segunda destilación llevada a cabo de una manera para separar el azeótropo de isopreno/n-pentano como una fracción superior y como una fracción inferior los otros hidrocarburos que son menos volátiles que el azeótropo de isopreno/n-pentano, y recuperar el azeótropo de isopreno/n-pentano.

Se sabe que cargas de suministro que resultan del craqueo por vapor de nafta contienen un número de fracciones de hidrocarburos. La fracción que total o predominantemente está compuesta de hidrocarburos que contienen 5 átomos de carbono contienen generalmente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 20 por ciento en peso de isopreno, de aproximadamente 12 a aproximadamente 30 por ciento en peso de pentenos, de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 por ciento en peso de piperileno, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 por ciento en peso de 1,3-ciclopentadieno, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6 por ciento de diversos acetilenos, aproximadamente 9 a aproximadamente 20 por ciento en peso de isopentano, aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento de pentano normal y de

aproximadamente 2 a aproximadamente 10 por ciento de ciclopentano.

Se sabe generalmente que en el procedimiento para la polimerización de isopreno para formar cis-1,4-poliisopreno superior por medio de catalizador de coordinación particularmente mezclas de compuestos de aluminio trialquílicos y tetracloruro de titanio que la mezcla de polimerización debe estar relativamente libre de ciclopentadieno y acetilenos ya que cantidades excesivas de estos materiales tienden a actuar como venenos de tales catalizadores de polimerización. Debido al azeótropo binario que existe entre isopreno y n-pentano y los azeótropos binarios que existen entre n-pentano y diversos venenos de catalizadores incluyendo 1,3-ciclopentadieno y diversos acetilenos, siempre se ha considerado imposible recuperar isopreno de calidad de polimerización directamente mediante destilación sin separar primeramente el n-pentano de la corriente por medios tales como una destilación extractiva con un solvente polar. Se ha descubierto, sin embargo, que sometiendo una corriente de C-5 que contiene estos componentes a una destilación eficiente muy elevada la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano puede recuperarse esencialmente libre de los venenos de catalizadores. La presente invención provee un procedimiento por el



5 cual los valores de isopreno hallados en estas corrientes de C-5 crudas pueden separarse de los otros hidrocarburos indeseables particularmente ciclopentadieno y acetilenos. Si bien se utilizan diversos solventes en la polimerización, el n-pentano purificado que se recupera del isopreno es muy útil y deseable como un solvente de polimerización para el isopreno.

10 Típicamente, el procedimiento trata el azeótropo de isopreno/n-pentano como un hidrocarburo puro en lugar de una mezcla de dos hidrocarburos. La mezcla azeotrópica contiene aproximadamente 73,4 por ciento en peso de isopreno y 26,6 por ciento en peso de n-pentano. Por ejemplo, una corriente de C-5 cruda que contiene predominantemente isopentano, 1-penteno, 2-metil-15 1-buteno, isopreno, n-pentano, 2-metil-2-buteno, 1-trans-3-pentadieno, 1-cis-3-pentadieno, un poco de ciclopenteno, un poco de ciclopentano, un poco de 2-metil-pentano, un poco de 1,4-pentadieno y un poco de 1,3-ciclopentadieno y un poco de 3-metil-1-buteno junto con pequeñas cantidades de diversos compuestos acetilénicos se somete a una primera etapa de destilación en donde se separan los hidrocarburos presentes que son más volátiles que el azeótropo de isopreno/n-pentano. La fracción superior que contiene predominantemente isopentano, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, y cantidades muy pe- 20 25



26 ABO. 1974

queñas de isopreno, 3-metil-1-buteno y 1,4-pentadieno como así también pequeñas cantidades de diversos otros hidrocarburos de C-4 y C-5 saturados e insaturados, particularmente acetilenos. Esta fracción superior de la primera destilación puede disponerse como una gasolina ya que la mayoría, sino todo, del n-pentano ha sido separado y por lo tanto el refinado es mejorado en el valor octano. La fracción superior de esta primera destilación que contiene predominantemente isopreno, n-pentano, 1,3-pentadieno, ciclopenteno, trans-2-penteno, cis-2-penteno, 2-metil-2-buteno, 1,3-ciclopentadieno, ciclopentano, dicitopentadieno y otros hidrocarburos incluyendo otros acetilenos de C-5 luego se somete a una segunda destilación. En esta segunda destilación, la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano se lleva a la parte superior en cantidades de aproximadamente 73 por ciento en peso de isopreno y aproximadamente 27 por ciento en peso de n-pentano. A veces cantidades diminutas, generalmente menos de 30 partes por millón, de 1,3-ciclopentadieno, isopreno (2-metil-1-buten-3-ino), 2-butino, 1-pentino y 1-penten-4-ino acompañan al azeótropo de isopreno/n-pentano. Debido a la naturaleza de la separación que se describe (la separación de azeótropo de isopreno/n-pentano de exceso de n-pentano), la composición de la



1974

parte superior alcanzaría la composición del azeótropo desde la parte rica en n-pentano. La composición de la parte superior podría ser por lo tanto 65/35 isopreno/n-pentano o cierta otra relación entre la

5 relación de estos componentes en el suministro de la segunda columna y la composición azeotrópica. Sin embargo, la mayor pureza para una operación de columna determinada resultaría de una composición superior que alcanza la composición de azeótropo. La parte inferior

10 de esta segunda destilación que consiste primordialmente de n-pentano, trans-2-penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-penteno, 1,3-pentadieno y hexano como así también pequeñas cantidades de otros hidrocarburos de C-5 y cualquier 1,3-ciclopentadieno dimerizado

15 que son menos volátiles que el azeótropo pueden deshacerse económicamente mediante diversos métodos. La parte inferior de la segunda destilación puede ser una carga de suministro de resina de hidrocarburo, utilizada en otras producciones elastómeras, hidrogenada y

20 comercializada como una carga de suministro de mezcla de gasolina o pueden quemarse y utilizarse como combustible, Por lo tanto, puede apreciarse que típicamente la presente invención consiste en la recuperación de la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano, como así

25 también otras mezclas de hidrocarburos valiosas.



Los requerimientos de destilación para una separación determinada no son específicos dado que muchas combinaciones de placas teóricas y relaciones de reflujo resultarán en esencialmente la misma separación. También, las diferencias en las composiciones de suministro afectan los requerimientos para la recuperación de un producto de la misma composición. En general, sin embargo, la separación del azeótropo de isopreno/n-pentano de una corriente de C-5 directamente por destilación en una forma apropiada para polimerización (niveles muy bajos de partes por millón de 1,3-ciclopentadieno y acetilenos) requeriría de 100 a 250 placas o bandejas teóricas. Si podrían tolerarse cantidades mayores que las vestigiales de 1,3-ciclopentadieno y acetilenos debido a un segundo método de separación o la utilización de un catalizador de polimerización menos sensible que aquellos venenos, el azeótropo esencialmente puro podría recuperarse en columnas con menores placas teóricas.

Si se desea, las pequeñas cantidades de 1,3-ciclopentadieno en la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano puede separarse sometiendo la mezcla azeotrópica o la fracción superior de la segunda etapa de destilación a un tratamiento químico para la separación del 1,3-ciclopentadieno. Existen diversos tratamientos

26  1974

químicos conocidos para separar ciclopentadieno de otras mezclas de hidrocarburos. Por ejemplo, se sabe que la reacción entre anhídrido maleico y 1,3-ciclopentadieno permitirá selectivamente la separación de ciclopentadieno de una mezcla de hidrocarburos que
5 contiene ciclopentadieno. Solo es necesario tratar la corriente de hidrocarburos que contiene el ciclopentadieno con anhídrido maleico, o con anhídrido maleico disuelto en un solvente apropiado, que selectivamente forma un aducto con 1,3-ciclopentadieno que
10 puede separarse del azeótropo mediante una destilación por vaporización o lavando la mezcla con una solución de agua de cáustico.

Aún otro método que puede emplearse para separar el 1,3-ciclopentadieno es tratar la mezcla azeotrópica que contiene el 1,3-ciclopentadieno con sodio en presencia de un alcohol alifático. En este tratamiento con sodio, es generalmente deseable tener el sodio dispersado en un medio de hidrocarburo fácilmente separable, generalmente en tamaños de partículas de
15 aproximadamente 1 a aproximadamente 100 micrones. La dispersión contiene generalmente aproximadamente 20 a aproximadamente 60 por ciento en peso de sodio. Los alcoholes alifáticos útiles para el uso en este procedimiento son metílico, etílico, propílico, butílico,
20
25

26 JUN 1974

amílico, hexílico y similares. De estos, generalmente es preferible utilizar isopropílico, isoamílico, butílico terciario. La cantidad de sodio generalmente está basada en la cantidad de 1,3-ciclopentadieno que se halla en la mezcla de hidrocarburos y la cantidad de sodio a la cantidad de ciclopentadieno es aproximadamente una cantidad equivalente o muy escasamente en exceso.

Es deseable eliminar las cantidades vestigiales de acetilenos restantes en la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano que resulta de la destilación, un método conveniente es el mismo método propuesto anteriormente para ciclopentadieno, un tratamiento con sodio en presencia de un alcohol alifático. Por lo tanto, podría efectuarse la separación del 1,3-ciclopentadieno en el mismo momento en que se eliminan los acetilenos tratando simplemente la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano que contiene ambos 1,3-ciclopentadieno y acetilenos con una cantidad suficiente de la mezcla de sodio-alcohol mencionada anteriormente para reaccionar con ambos el ciclopentadieno y los acetilenos simultáneamente.

Aún otro método para eliminar los acetilenos selectivamente es hidrogenar selectivamente las impurezas acetilénicas haciendo pasar el azeótropo junto



con hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación típico, tal como, por ejemplo, catalizador de base de cobre principalmente de cobre en un soporte de sílice. Otros catalizadores de hidrogenación que podrían emplearse son cobalto/molibdeno, paladio sobre alúmina, paladio sobre cobre-cromita o cobre-cromita estimulado con bario.

Aquellos expertos en la materia pueden fácilmente determinar las condiciones requeridas para el tratamiento con anhídrido maleico, el tratamiento con sodio/alcohol y la hidrogenación de la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano para separar el 1,3-ciclopentadieno y/o los acetilenos de esta mezcla azeotrópica, ya que estas técnicas también conocidas en el arte.

Existe un número de configuraciones de tratamiento que se relacionan con la recuperación de isopreno de calidad de polimerización a partir de corrientes de C-5 como una mezcla con n-pentano, principalmente como el azeótropo de isopreno/n-pentano. La elección de la configuración preferida dependerá de la fuente de hidrocarburos de C-5, la ubicación de las diversas facilidades y la pureza deseada en el isopreno.

El procedimiento de la presente invención se



explicará adicionalmente haciendo referencia a los dibujos que se acompañan. En estos dibujos, la figura 1 que representa una realización preferida, A es la columna de destilación en donde se lleva a cabo la primera destilación de manera de separar una parte superior de la columna de destilación A, todos los componentes de hidrocarburos de 5 átomos de carbono del suministro que son más volátiles que el azeótropo de isopreno/n-pentano y B representa la segunda torre de destilación que se opera de manera de separar el exceso de n-pentano y todos los otros hidrocarburos de 5 átomos de carbono que son menos volátiles que el azeótropo y estos hidrocarburos se descargan de la columna B a medida que la parte inferior del azeótropo se descarga por la parte superior de la columna B.

Si los requerimientos de pureza para isopreno fuesen menos moderados o si fuesen deseados por la misma razón segundos tratamientos para la eliminación de venenos de catalizadores tales como 1,3-ciclopentadieno y acetilenos, la configuración ilustrada en la figura 1 podría operarse con una reducida eficacia y podría utilizarse una mezcla impura de isopreno y n-pentano directamente o podría utilizarse tratamientos adicionales para obtener la pureza deseada.

La figura 2, ilustra aún otra realización

26 974

de la presente invención. Las columnas A y B son iguales que las descritas en la figura 1 y C es un contactor en donde el azeótropo se pone en contacto con anhídrido maleico u otro tratamiento químico para separar 1,3-ciclopentadieno. Este tratamiento con anhídrido maleico provoca una reacción con el 1,3-ciclopentadieno y el azeótropo se separa de estos productos de reacción en el lavador D como un producto superior, luego de haber sido puesto en contacto con la solución de agua de cáustico. Un método alternativo no ilustrado para recuperar el azeótropo purificado del aducto de anhídrido maleico-ciclopentadieno sería una simple destilación por vapor.

La figura 4, ilustra aún otra realización de la presente invención, donde las columnas A y B son iguales a las descritas en la figura 1 anteriormente y E es una unidad de hidrogenación para hidrogenar compuestos acetilénicos si es que están presentes en el azeótropo.

La figura 3, ilustra aún otra realización de la presente invención en donde las columnas A y B realizan las mismas funciones que las que tienen en la realización de la figura 1. La mezcla de azeótropo que deja la columna B se hace reaccionar adi-

26



cionalmente con hidrógeno mientras se está en presencia de un catalizador para hidrogenar los compuestos acetilénicos, que pueden estar presentes en el azeótropo. Luego de completarse la hidrogenación, la mezcla azeotrópica puede ponerse en contacto con anhídrido maleico u otro tratamiento químico para separar 1,3-ciclopentadieno en C y el aducto de 1,3-ciclopentadieno y anhídrido maleico se lava en el lavador D o se destila por vapor en una columna purificadora no ilustrada.

Debido a la naturaleza reactiva de 1,3-ciclopentadieno que se encuentra en concentraciones de hasta 20 por ciento en peso en corrientes de C-5 típicas, fácilmente se dimerizará a dicitlopentadieno. Como ya se indicó, muchos procedimientos conocidos para purificar o recuperar isopreno incluyen la dimerización de ciclopentadieno a dicitlopentadieno que generalmente se refiere como un empapamiento con calor. La realización preferida de la presente invención ha sido demostrada en corrientes de C-5 que contienen hasta 5 por ciento en peso de 1,3-ciclopentadieno. De manera de asegurar la recuperación de un azeótropo de isopreno/n-pentano con niveles muy bajos de 1,3-ciclopentadieno, puede ser deseable reducir las concentraciones de 1,3-ciclopentadieno en el suministro de la realización ilustrada en la figura 1, hasta cierta concentración inferior

26 AGO 1974



que la que se halla en una corriente fresca de C-5
de un craqueador de corriente de nafta. Es muy posi-
ble que si esta corriente de C-5 es almacenada duran-
te cierto período de tiempo antes de la destilación
5 para recuperar el isopreno, se halla dimerizado una
cantidad significativa del ciclopentadieno. En cual-
quier sistema de recuperación de isopreno, incluyendo
la configuración de la figura 1, la primera columna
de destilación o A puede diseñarse para proveer el
10 tiempo de empapamiento con calor necesario para dime-
rizar una cantidad significativa del ciclopentadieno.
En la mayoría de los diseños, una columna requerida
para realizar la operación provee un tiempo suficien-
te para la dimerización sin un cambio significativo
15 en las condiciones operativas o diseños de columna.
Este hecho es una ventaja de la presente invención
dado que los requerimientos y gastos para una opera-
ción separada de empapamiento con calor puede ser eli-
minada.

20 Sin embargo, como una alternativa para cual-
quiera de las realizaciones que han sido anteriormente
descritas, y en el caso de que la corriente de C-5 no
requiera ningún almacenamiento substancial antes de
la recuperación del isopreno, puede utilizarse una
25 unidad de empapamiento con calor preliminar para redu-

5 cir la concentración del ciclopentadieno en la corriente de suministro. Este medio se ilustra en la figura 5 que es una modificación de la realización de la figura 1 en donde F es simplemente un tanque grande de mantenimiento en donde la corriente de C-5 que contiene un porcentaje elevado de ciclopentadieno se mantiene a temperatura ambiente o mayor durante un período suficiente de tiempo para dimerizar una cantidad substancial del ciclopentadieno a dicitropentadieno que luego puede deshecharse en la parte inferior de la columna B a través del conducto 14 junto con los otros hidrocarburos menos volátiles que el azeótropo. Las columnas A y B operan en la figura 5 de la manera idéntica que en la figura 1.

15 En la operación de la realización de la figura 1, la corriente de hidrocarburos de 5 átomos de carbono mezclada cruda penetra en la columna A a través del conducto de entrada 11. Los componentes de hidrocarburos más volátiles que el azeótropo de isopreno/
20 n-pentano salen de la columna A por la parte superior a través del conducto 12 y se deshechan como se ha indicado anteriormente. Los componentes restantes salen de la columna A a través del conducto 13 y penetran en la columna B. En la columna B, el exceso de
25 n-pentano y todos los otros componentes menos voláti-

les que el azeótropo de isopreno/n-pentano salen de la columna B a través del conducto 14 y se deshechan como se ha indicado anteriormente. El azeótropo de isopreno/n-pentano se recupera de la columna B por la parte superior a través del conducto 15 para un uso adicional en la planta de polimerización.

En la realización ilustrada en la figura 2, A y B funcionan de manera idéntica a la figura 1; sin embargo, la mezcla azeotrópica penetra en el contactor C a través del conducto 15 y el anhídrido maleico o el anhídrido maleico en un solvente apropiado penetra a través del conducto 16. Luego de formarse el aducto de anhídrido maleico/ciclopentadieno, la mezcla total sale de C a través del conducto 17 hacia el lavador D donde el aducto se separa por lavado del azeótropo o alternativamente entra una columna de destilación por vapor, no ilustrada, donde el azeótropo se evapora del aducto. En D entra agua cáustica a través del conducto 22 y luego de ponerse en contacto con la mezcla para separar el aducto del azeótropo, el agua cáustica sale de D a través del conducto 19 y se desecha o se recicla para un uso adicional. El azeótropo sale de D a través del conducto 18 y se recupera para un uso posterior de polimerización.

En la operación de la realización ilustrada

en la figura 4, las columnas A y B funcionan de la misma manera que en la figura 1. La columna E se rellena con un catalizador apropiado de hidrogenación. El azeótropo de isopreno/n-pentano entra en la columna E a través del conducto 15. Hidrógeno en una cantidad para hidrogenar los acetilenos que pueden estar presentes en la mezcla azeotrópica entra en la columna E a través del conducto 20 y el azeótropo y el hidrógeno se dejan circular hacia arriba en la columna E para hidrogenar los acetilenos en el azeótropo como una hidrogenación por lecho inundado. El azeótropo y los productos hidrogenados de los acetilenos salen de la columna E a través del conducto 21 y se recogen para un uso adicional en una polimerización subsiguiente.

En la operación de la realización ilustrada por la figura 3, las columnas A y B operan de la misma manera que en la realización ilustrada en la figura 1. Cuando el azeótropo sale de la columna B a través del conducto 15, se hace pasar hacia la columna E. La columna E se rellena con un catalizador apropiado de hidrogenación. Hidrógeno entra en la columna E a través del conducto 20 y el azeótropo y el hidrógeno se dejan circular hacia arriba en la columna E para hidrogenar los acetilenos en el azeótropo en el lecho inundado. El azeótropo hidrogenado sale de la columna E a través del conducto 21, y entra en el contactor C. El contactor C y el lavador D operan de la misma manera que se indicó en la figura 2.



26 '90

En la operación de la realización ilustrada en la figura 5, la carga de suministro que consiste en hidrocarburos de C-5 que contiene cantidades substanciales de 1,3-ciclopentadieno se alimentan
5 del tanque de mantenimiento F a través del conducto 10. Luego de haber transcurrido suficiente tiempo para dimerizar una parte substancial del 1,3-ciclopentadieno a dicitopentadieno, la mezcla entra en la columna A a través del conducto 11. Las columnas A
10 y B funcionan desde ese punto en adelante de la manera idéntica en que lo hacen en la figura 1.

En cualquiera de las realizaciones ilustradas por las figuras 1, 2, 3, 4 ó 5, la mezcla azeotrópica purificada de isopreno y n-pentano luego se transfiere a la planta de poliisopreno. En la planta de
15 poliisopreno, el isopreno se polimeriza a un cis-1,4-poliisopreno superior si se desea hacer esto. Se conoce un número de sistemas catalizadores por los cuales isopreno puede convertirse en cis-1,4-poliisopreno superior generalmente como polimerización en so-
20 lución. Por otro lado, el isopreno que sale de la operación de recuperación puede emplarse para cualquier otro procedimiento ya que es una composición muy purificada de isopreno/n-pentano. El n-pentano en la
25 mezcla de isopreno suministra el solvente inerte en



26

ABO 1974

donde el isopreno y poliisopreno se disuelven durante la etapa de polimerización.

5 Luego de haberse polimerizado el isopreno, el n-pentano se recupera de la etapa de recuperación del polímero y el n-pentano puede despacharse para uso como un solvente o puede despacharse para uso como una corriente de suministro para el craqueo por vapor para producir etileno. Como se ha descrito anteriormente, la práctica del procedimiento de la presente invención divide una fracción de C-5 a partir de un craqueo por vapor de nafta en porciones útiles que pueden utilizarse para mezclas de gasolina, usos químicos, producción de poliisopreno o craqueo por vapor de cargas de suministro. Por lo tanto, no solo la presente invención provee un método único y económico para la recuperación de isopreno de calidad de polimerización, sino que también provee un método excelente para proveer solvente purificado para la polimerización en solución de isopreno. También provee valiosos subproductos para gasolina y usos químicos y suministros para procedimientos de craqueo adicionales.

15 La práctica de la presente invención será más evidente con referencia a los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, todos los porcentajes son

26 A60.



en peso menos que se indique lo contrario. Estos ejemplos están destinados a ser ilustrativos en lugar de restrictivos del alcance de la presente invención. Estas destilaciones se llevaron a cabo de la manera que se indicó en la figura 1.

EJEMPLO I

Una corriente de hidrocarburos mezclados que contenía predominantemente hidrocarburos de 5 átomos de carbono resultante del craqueo por vapor de nafta se destiló en dos etapas. En la primera etapa de destilación, la columna utilizada era de 7,62 cm por 11 m equivalente a 118 placas teóricas. Hidrocarburos más volátiles que la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano se separaron en la parte superior. La parte inferior se volvió a destilar en la segunda etapa de destilación utilizando una columna similar a la utilizada en la primera etapa de destilación también equivalente a 118 placas teóricas donde el azeótropo de isopreno/n-pentano se separó en la parte superior del pentano normal en exceso y otros materiales menos volátiles que la mezcla azeotrópica que fue rechazada como la parte inferior de la segunda etapa de destilación.

Una corriente de hidrocarburos de C-5 típica que tenía la composición indicada más abajo se

5 suministró a la columna de destilación de la primera etapa (columna A en la figura 1) a un régimen de manera que el contenido de isopreno en la parte superior solo promedió aproximadamente 3,2 por ciento en peso.

Suministro a la Primera Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en peso</u>
	3-metil-1-butino	0,004
	isoprino	0,07
10	2-butino	0,48
	3-metil-1-buteno	0,44
	1,4-pentadieno	1,4
	isopentano	11,7
	1-penteno v	2,6
15	2-metil-1-buteno	4,2
	isopreno	15,2
	n-pentano	19,4
	trans-2-penteno	1,6
	cis-2-penteno	0,8
20	2-metil-2-buteno	2,5
	1,3-ciclopentadieno	5,3
	2-metil pentano	3,0
	1-trans-3-pentadieno	6,1
	3-metil pentano	1,1
	ciclopenteno	3,2
25	1-cis-3-pentadieno	3,3

26 ABO 1974



	ciclopentano	3,3
	n-hexano	1,3
	1,5-hexadieno	0,4
	3-metil-trans-2-penteno	0,1
5	benceno	0,6
	pesados	12,6


La columna se operó durante un período de aproximadamente 16 días bajo las siguientes condiciones.

	<u>Gama</u>	<u>Promedio</u>	
10			
	Fracción superior 20	36,6-38,1	37,3
	Suministro y reflujo	33,8-38,1	36,1
	Fracción inferior 20	53,6-55,5	54,4
	Presión de fracción superior (kg/cm ²)	0,50-0,52	0,51
15	Columna P, en H ₂ O	29,2-35,9	32,8
	Relación de reflujo promedio		100/1

El producto de destilado superior de esta primera etapa de destilación tenía un contenido promedio como se indica seguidamente.

Fracción Superior de Primera Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en Peso</u>
	3-metil-1-butino	0,01
	isoprino	0,4
25	2-butino	2,1

26 A 

	3-metil-1-buteno	2,0
	1,4-pentadieno	6,4
	isopentano	52,2
	1-penteno	12,6
5	2-metil-1-buteno	21,0
	isopreno	3,2

El producto de destilación inferior de la primera etapa de destilación tenía una composición promedio como se indica seguidamente.

10 Fracción Inferior de Primera Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en Peso</u>
	2-metil-1-buteno	t
	isopreno	14,5
	n-pentano	26,8
15	trans-2-penteno	2,9
	cis-2-penteno	1,4
	2-metil-2-buteno	3,7
	1,3-ciclopentadieno	4,7
	2-metil pentano	5,5
20	3- ó 4-metil-1-penteno	0,2
	1-trans-3-pentadieno	5,6
	3-metil pentano	1,9
	ciclopenteno	3,7
	1-cis-3-pentadieno	4,0
25	ciclopentano	2,6



	hexano	1,8
	desconocido	0,3
	1,5-hexadieno	0,4
	2,3-dimetil-butano	0,2
5	2-metil-1-penteno	0,5
	2-pentino	0,2
	3-metil-trans-2-penteno	0,2
	benceno	1,0
10	pesados (primordialmente di- ciclopentadieno)	18,7

El producto de destilación inferior se suministró a la columna de segunda etapa (columna B en la figura 1) a un régimen de manera que el contenido de isopreno rechazado en la parte superior promedió solo 1,1 por ciento.

La columna se operó bajo las siguientes condiciones durante aproximadamente 12 días.

	<u>Gama</u>	<u>Promedio</u>	
20	Fracción superior °C	42,6-44,0	43,3
	Suministro y reflujo °C	34,3-38,3	36,2
	Fracción inferior °C	65,0-77,6	73,0
	Presión de fracción superior (kg/cm ²)	0,51-0,53	0,52
	Columna P, en H ₂ O	29,9-36,7	33,4
25	Relación de reflujo promedio		100/1



La segunda etapa de destilación produjo un destilado superior que consistía predominantemente del azeótropo de isopreno-n-pentano y tenía una composición promedio como se indica más abajo, que es útil para la polimerización a poliisopreno mediante el uso de un catalizador tal como una mezcla de compuestos de aluminio trialquílicos y tetracloruro de titanio.

Fracción Superior de Segunda Etapa

10	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en Peso</u>
	1-pentino	0,1 ppm
	isoprino	< 2,0 ppm
	2-butino	< 10. ppm
	2-metil-1-buteno	0,04
15	isopreno	74,02
	n-pentano	25,91
	1,3-ciclopentadieno	< 2,0 ppm
	1-penten-4-ino	33,0 ppm

Los productos de destilado de la segunda etapa que fueron rechazados tenían una composición promedio como se indica seguidamente.

Fracción Inferior de Segunda Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en peso</u>
	isopreno	1,1
25	n-pentano	23,2



	trans-2-penteno	3,4
	cis-2-penteno	1,7
	2-metil-2-buteno	4,4
	1,3-ciclopentadieno	2,5
5	2-metil pentano	6,2
	3- ó 4-metil-1-penteno	0,3
	1-trans-3-pentadieno	8,4
	3-metil pentano	2,5
	ciclopenteno	5,9
10	1-cis-3-pentadieno	5,8
	ciclopentano	3,4
	n-hexano	2,2
	2,3-dimetil-butano	0,2
	2-metil-1-penteno	1,0
15	2-pentino	0,1
	3-metil-trans-2-penteno	0,1
	benceno	1,0
	pesados (primordialmente dicitopentadieno)	28,6

Ejemplo II

20 Una corriente de hidrocarburos mezclados que contenía predominantemente hidrocarburos de 5 átomos de carbono resultante del craqueo por vapor de nafta se destiló en dos etapas en una columna de destilación similar a la empleada en la primera destilación en el Ejemplo I. Los materiales de ebulli-

25

5 ción por debajo del azeótropo de isopreno/n-pentano
 se separaron en la parte superior en la primera columna
 na. La parte inferior de la primera columna se destiló
 en una segunda etapa de destilación nuevamente utili-
 zando una columna similar a la empleada en la segunda
 destilación del Ejemplo I en donde el azeótropo de iso-
 preno/n-pentano se separó en la parte superior del ex-
 ceso de n-pentano y otros materiales de ebullición su-
 perior que el azeótropo siendo estos materiales sepa-
 10 rados como la parte inferior de la segunda etapa de
 destilación.

15 Una corriente de hidrocarburos de C-5 típica
 que tenía la composición indicada más abajo se suminis-
 tro a la columna de destilación de primera etapa a un
 régimen de manera que el contenido de isopreno de las
 fracciones livianas superiores promedió aproximadamente
 8,7 por ciento.

Suministro a Primera Etapa

<u>Componente</u>	<u>Por ciento en Peso</u>
1-buteno	0,2
20 3-metil-1-butino	25 ppm
isoprino	0,1
2-butino	0,4
3-metil-1-buteno	1,5
trans-2-buteno	0,1
1,4-pentadieno	1,9
cis-2-buteno	0,2
25 1,3-butadieno	0,2

26 AGO 1974

	isopentano	8,8
	1-penteno	5,8
	2-metil-1-buteno	6,9
	isopreno	17,5
5	n-pentano	13,9
	trans-2-penteno	4,2
	cis-2-penteno	2,0
	2-metil-2-buteno	4,1
	1,3-ciclopentadieno	2,4
10	2-metil pentano	2,1
	3- ó 4-metil-1-penteno	0,2
	1-trans-3-pentadieno	7,3
	3-metil pentano	0,6
	ciclopenteno	3,0
15	1-cis-3-pentadieno	4,7
	ciclopentano	1,3
	n-hexano	0,7
	1,5-hexadieno	0,2
	2,3-dimetil butano	0,2
20	2-metil-1-penteno	0,4
	2-pentino	0,05
	benceno	0,4
	pesados	8,9

25 La columna se operó durante un período de aproximadamente 14 días bajo las siguientes condicio-



26 ABO. 1974

nes.

	<u>Gama</u>	<u>Promedio</u>
Fracción superior °C	35,6-38,7	37,6
Suministro y reflujo °C	33,1-37,0	35,3
5 Fracción inferior °C	54,6-62,4	60,1
Presión de fracción superior (kg/cm ²)	0,49-0,52	0,51
Columna 2ΔP, en H ₂ O	28,1-37,5	32,5
Relación de reflujo promedio		100/1

10 La parte superior de esta primera etapa de destilación tenía una composición promedio como se indica seguidamente.

Fracción Superior de Primera Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en Peso</u>
15	isobutileno	0,3
	1-butino	0,3
	3-metil-1-butino	0,02
	isoprino	0,3
	2-butino	1,5
20	3-metil-1-buteno	5,1
	trans-2-buteno	0,2
	1,4-pentadieno	7,2
	cis-2-buteno	0,6
	1,3-butadieno	0,1
25	isopentano	29,4



26 AUG. 1974

	1-penteno	20,3
	1,2-butadieno	0,7
	2-metil-1-buteno	25,4
	isopreno	8,7
5	n-pentano	vestigio

La parte superior de esta primera etapa de destilación tenía una composición promedio como se indica seguidamente.

10

Fracción Inferior de Primera Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en peso</u>
	isopreno	22,1
	n-pentano	17,0
	trans-2-penteno	5,8
15	cis-2-penteno	3,4
	2-metil-2-buteno	5,3
	1,3-ciclopentadieno	1,8
	2-metilpentano	3,0
	3- ó 4-metil-1-penteno	0,2
20	1-trans-3-pentadieno	10,2
	3-metil pentano	1,2
	ciclopentano	4,6
	1-cis-3-pentadieno	6,1
	ciclopenteno	2,0
25	desconocido	0,5

26 AOO




	n-hexano	1,0
	1,5-hexadieno	0,2
	2,3-dimetil butano	0,1
	2-pentino	0,1
5	benceno	0,5
	3-metil-trans-2-pentino	0,1
	pesados (primordialmente di- ciclopentadieno)	14,6

10 La parte inferior de la primera etapa de destilación se suministró a la segunda columna de destilación a un régimen de manera que el contenido de isopreno rechazado en la parte inferior promedió 1,5 por ciento. Esta columna se operó bajo las siguientes condiciones durante aproximadamente 7 días.

		<u>Gama</u>	<u>Promedio</u>
15	Fracción superior °C	42,9-45,0	43,5
	Suministro y reflujo °C	33,6-38,6	35,8
	Fracción inferior °C	65,5-75,6	71,1
	Presión de fracción superior, kg/cm ²	0,49-0,52	0,51
	Columna 2 P, en H ₂ O	29,8-37,5	33,7
10	Relación de reflujo promedio		100/1

25 La segunda etapa de destilación produjo una parte superior que consistía predominantemente de la mezcla azeotrópica de isopreno/n-pentano y tenía una composición promedio como sigue que es útil para la polimerización a poliisopreno mediante

26 ABO



catalizador tal como una mezcla de un compuesto de aluminio trialquílico y tetracloruro de titanio.

Fracción Superior de Segunda Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en Peso</u>
5	1-pentino	0,1 ppm
	isoprino	2 ppm
	2-butino	10 ppm
	2-metil-1-buteno	0,05
	isopreno	73,30
10	n-pentano	26,61
	1,3-ciclopentadieno	2 ppm
	1-pentino-4-ino	126 ppm

La parte inferior de la segunda etapa que se rechazó tenía una composición promedio como se indica seguidamente.

Fracción Inferior de Segunda Etapa

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en Peso</u>
	isopreno	1,5
	n-pentano	11,9
20	trans-2-pentino	8,5
	cis-2-pentino	5,2
	2-metil-2-buteno	8,4
	1,3-ciclopentadieno	2,2
	2-metilpentano	4,5
25	3- ó 4-metil-1-pentino	0,4



26 ACO 1974

	1-trans-3-pentadieno	16,6
	ciclopenteno	7,1
	3-metilpentano	1,8
	1-cis-3-pentadieno	9,8
5	ciclopentano	3,1
	desconocido	0,8
	n-hexano	1,4
	1,5-hexadieno	0,4
	2,3-dimetil butano	0,1
10	2-pentino	0,1
	benceño	0,7
	3-metil-trans-2-penteno	0,1
	pesados (primordialmente di- ciclopentadieno)	15,0

15 Se ha demostrado experimentalmente que isopreno de calidad de polimerización puede recuperarse directamente por destilación de corrientes de C-5 en la forma de azeótropo de isopreno/n-pentano. El número de placas teóricas requerido es elevado, pero los

20 requerimientos de destilación son comparables con aquellos para corrientes de isopreno de la misma pureza sin ningún n-pentano presente. Las destilaciones que se realizan experimentalmente son equivalentes a

25 de reflujo de 30/l.



Por lo tanto, la presente invención es un método de recuperación de isopreno a partir de una corriente de hidrocarburos que consiste predominantemente en hidrocarburos de C-5 y que contiene isopreno, n-pentano y otros hidrocarburos de 5 átomos de carbono que comprende someter dicha corriente de hidrocarburos a dos destilaciones sucesivas de elevada eficiencia, siendo la primera destilación llevada a cabo de una manera para eliminar como una fracción superior, componentes de hidrocarburos de dicha corriente que son más volátiles que el azeótropo de isopreno/n-pentano y como una fracción inferior los otros hidrocarburos en dicha corriente, someter a fracción inferior de la primera destilación a una segunda destilación, siendo la segunda destilación llevada a cabo de manera de eliminar el azeótropo de isopreno/n-pentano como una fracción superior y como una fracción inferior los otros hidrocarburos que son menos volátiles que el azeótropo de isopreno/n-pentano, y recuperar el azeótropo de isopreno/n-pentano.

La presente invención también incluye como una realización el método precedente en donde el azeótropo de isopreno/n-pentano se somete a un tratamiento químico para separar cualquier 1,3-ciclopentadieno

26 AGO. 1974



5 presente. También se incluye la realización del método precedente en donde el azeótropo de isopreno/n-pentano se somete a hidrogenación para eliminar acetilenos presentes. También se incluye la realización del método precedente en donde el azeótropo se somete a tanto al tratamiento químico y la hidrogenación. También se incluye el concepto de llevar a fracción superior en la segunda etapa de destilación del método precedente exceso de n-pentano junto con el azeótropo.

10

15 Si bien ciertas realizaciones representativas y detalles han sido demostrados con el propósito de ilustrar la presente invención, será evidente para aquellos expertos en esta materia que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones en los mismos sin apartarse del espíritu o alcance de la invención.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 3 de Abril de 1974, bajo el número 457.329, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

21-8-74



26 ABO

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
5 VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método para recuperar isopreno de una corriente de hidrocarburos que consiste predominantemente en hidrocarburos de C-5 y que
10 contiene isopreno, n-pentano y otros hidrocarburos de 5 átomos de carbono, caracterizado por someter, dicha corriente de hidrocarburos a dos destilaciones sucesivas de elevada eficiencia, siendo la primera destilación llevada a cabo de manera de se-
15 parar como una fracción superior, componentes de hidrocarburos de dicha corriente que son más volátiles que el azeótropo de isopreno/n-pentano y como una fracción inferior los otros hidrocarburos en dicha corriente, someter la fracción inferior de dicha pri-
20 mera destilación a una segunda destilación, siendo la segunda destilación llevada a cabo de manera de separar el azeótropo de isopreno/n-pentano como una fracción superior y como una fracción inferior los otros hidrocarburos que son menos volátiles que el
25

21-8-74

- 41 -



azeótropo de isopreno/n-pentano, y recuperar el azeótropo de isopreno/n-pentano.

5 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el isopreno/n-pentano se somete a un tratamiento químico para separar 1,3-ciclopentadieno presente.

10 3ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el azeótropo de isopreno/n-pentano se somete a hidrogenación para eliminar acetilenos presentes.

15 4ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el azeótropo de isopreno/n-pentano se somete a hidrogenación para eliminar acetilenos y el azeótropo de isopreno/n-pentano hidrogenado se somete a un tratamiento químico para separar 1,3-ciclopentadieno.

20 5ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se separa exceso de n-pentano junto con el azeótropo de isopreno/n-pentano como una fracción superior en la segunda destilación.

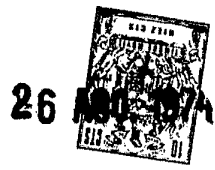
6ª.- Un método para recuperar isopreno.

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.

25

21-8-74

- 42 -



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

Madrid, 26 AGO. 1974

P.A.

5

Alberio de Elzohurs
Per Rodas

10

15

20

25

21-8-74 CAL.

- 43 -

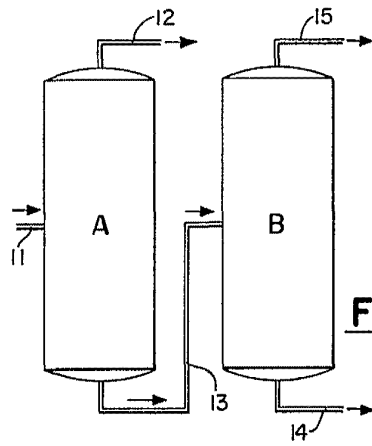


FIG. 1

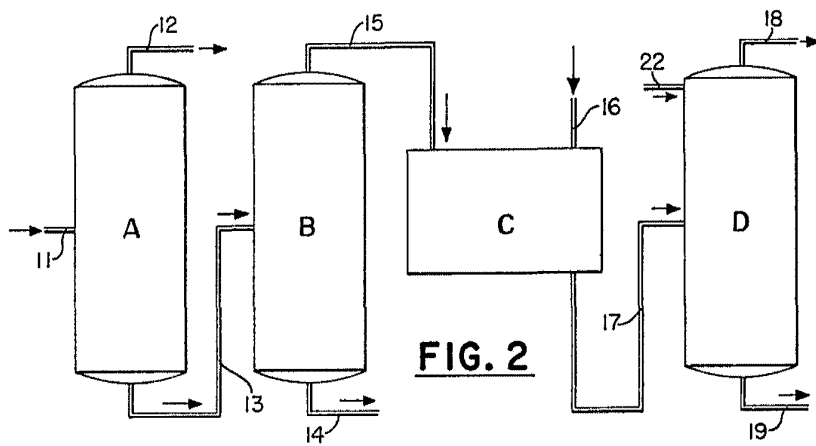


FIG. 2

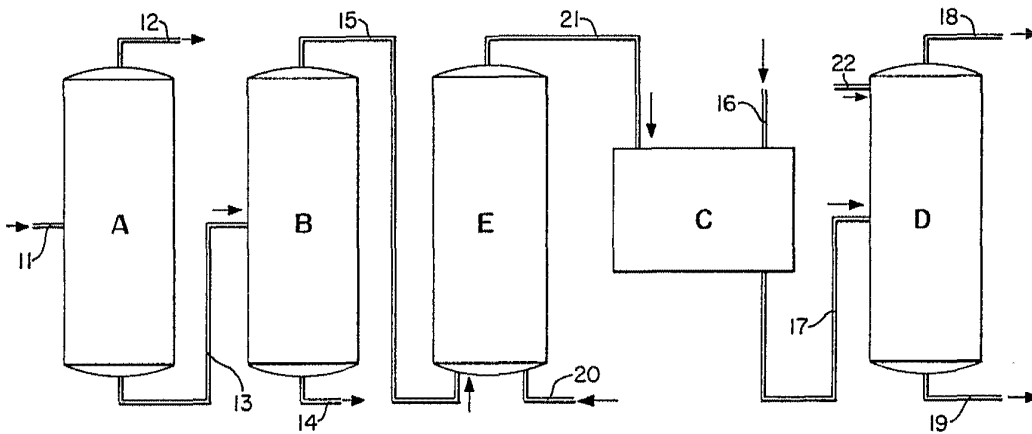
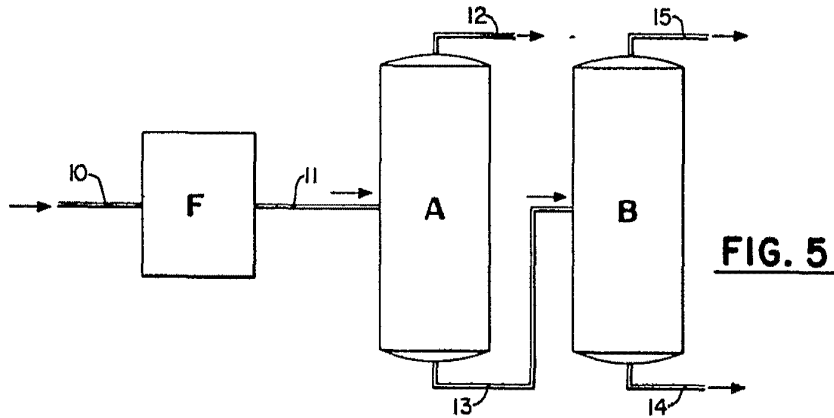
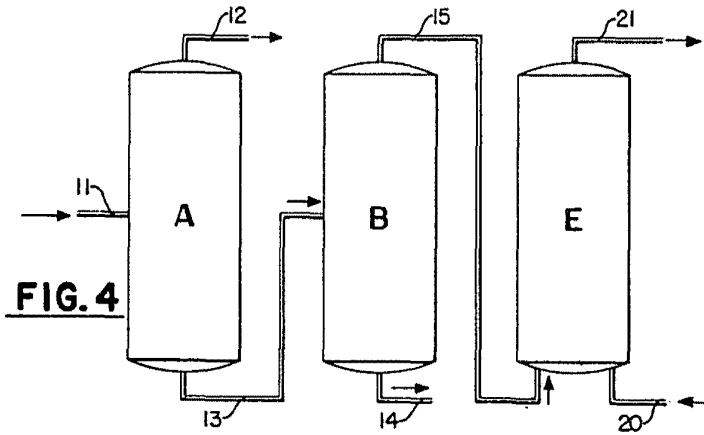


FIG. 3

Alfonso de Elzoburu
[Signature]

10 22 3 11
-8 MAR 1975



Alberto de Elizaburu

Por Poder

Alberto de Lizauru
Por Poderes

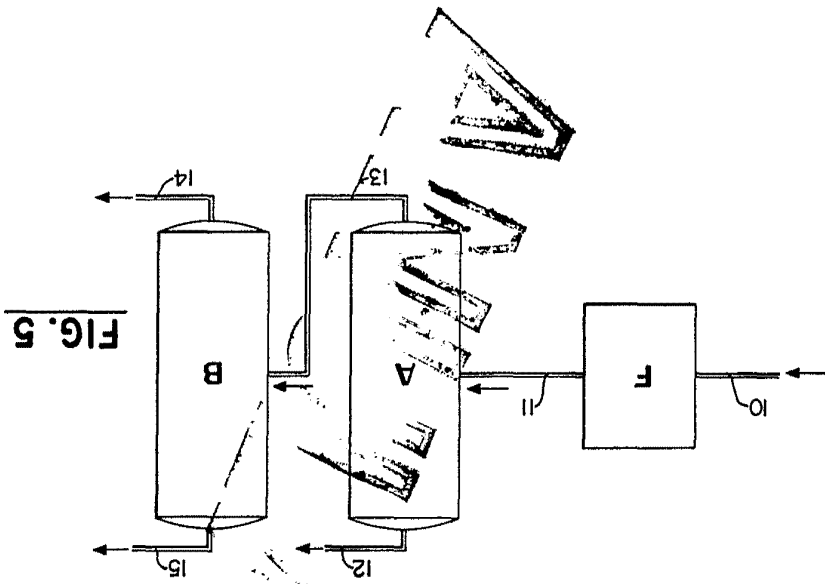


FIG. 5

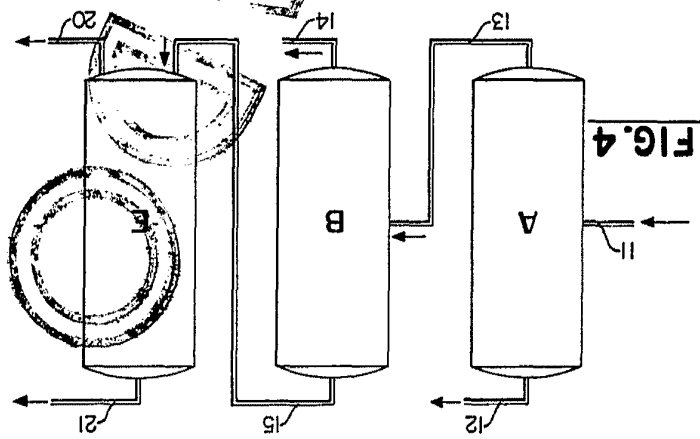


FIG. 4

86 APR 1958

I I / I I

THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY