

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21	438.185	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		20-5-1975	

## PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
23008 A/74	21-5-1974	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; B01D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE BUTADIENO DE UNA CORRIENTE DE HIDROCARBUROS C <sub>4</sub> OBTENIDA POR CRAQUEO CON VAPOR"		
71 SOLICITANTE (S)		
SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.		
72 INVENTOR (ES)		
Carlo Rescalli, Alessandro Ginnasi		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de butadieno de una corriente de hidrocarburos  $C_4$  obtenida por craqueo con vapor.

Es sabido que las corrientes de hidrocarburos  $C_4$  procedentes del craqueo con vapor son actualmente la fuente principal del butadieno empleado en la industria como polímero y/o copolímero sustitutivo del caucho natural; una composición típica de tales corrientes es la siguiente:

	Hidrocarburos $C_4$ saturados	~ 6 % en peso		
10	Hidrocarburos $C_4$ olefínicos lineales	~ 28 %	"	"
	Isobutileno	~ 28 %	"	"
	Butadieno	~ 37 %	"	"
	Compuestos acetilénicos	~ 1 %	"	"

También es sabido que el butadieno de "grado polimerización" debe presentar determinados requisitos de pureza y, concretamente,

- a) debe presentar una pureza  $\geq 99,5$  % en peso
- b) el contenido de compuestos acetilénicos debe ser inferior a 50 ppm en peso.

Actualmente, la recuperación del butadieno de la corriente  $C_4$  procedente del craqueo con vapor se realiza principalmente por extracción en presencia de disolventes apropiados, tales como dimetil formamida, N-metil pirrolidona, acetonitrilo, formil morfolina.

En la práctica, la separación del butadieno comprende las siguientes etapas:

- 1) eliminación mediante destilación extractiva o

- lavado líquido-líquido o gas-líquido del n-butano, del isobutano, del 1 buteno, del isobutileno, del 2 buteno trans y del 2 buteno cis (compuestos menos polares que el butadieno);
- 5           2) eliminación mediante destilación extractiva del 1 butino, del vinil acetileno, del diacetileno (compuestos más polares que el butadieno) y de parte del propino;
- 3) eliminación mediante rectificación de la parte
- 10           restante del propino.

Las principales dificultades que deben ser solucionadas al recuperarse el butadieno de acuerdo con el precedente esquema son las siguientes:

- reducir al mínimo valor posible la cantidad de

15           disolvente utilizada para la separación de los compuestos menos polares, ya que dicha cantidad incide notablemente en los costos operativos (consumo de vapor para calentar el disolvente) y en los costos de la instalación (mayores dimensiones de

20           las columnas y de los aparatos necesarios para la recuperación parcial del calor sensible del disolvente a fin de minimizar los gastos de funcionamiento);

- evitar elevadas concentraciones de compuestos

25           acetilénicos ya que, al ser particularmente el vinilacetileno y el diacetileno compuestos altamente inestables, existe la posibilidad de que se presenten situaciones extremadamente peligrosas para la

instalación (es sabido que las plantas de extracción de butadieno han sufrido graves daños a causa de explosiones debidas a insuficiencias que dieron lugar a que la concentración de los compuestos  
5 arriba indicados llegara a valores superiores a los límites de seguridad).

Para evitar todo ello resulta preciso aceptar normalmente pérdidas muy considerables de butadieno (las corrientes acetilénicas se extraen del ciclo a bajo nivel de concentración).  
10

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible recuperar el butadieno tanto con costos inferiores como también con mayor seguridad de trabajo simplemente mediante la eterificación del isobuteno y de compuestos acetilénicos.  
15

La presente invención se refiere por tanto a un procedimiento para la separación de butadieno de una corriente de hidrocarburos que lo contengan, consistente en eterificar isobutileno con metanol u otro alcohol en presencia  
20 de una resina ácida de intercambio de iones y en eterificar compuestos acetilénicos con metanol u otro alcohol en presencia de la misma resina o de otra resina ácida diferente de intercambio de iones que contenga también iones mercúricos.

25 La eterificación del isobutileno puede realizarse tanto antes de la eterificación de los compuestos acetilénicos en un reactor diferente (en total 2 reactores), como simultáneamente en un mismo reactor.

Los éteres obtenidos y los otros compuestos se extraen después del butadieno mediante operaciones de destilación.

5 Como resina ácida de intercambio de iones puede elegirse una cualquiera de las obtenibles en el mercado, pero resulta preferible emplear una resina que contenga grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) o grupos carboxílicos.

Más particularmente todavía, dicha resina se elige del tipo de las que presentan una matriz poliestirénica o polifenólica.

10 Los iones mercúricos pueden adicionarse a la resina en forma de sales de mercurio, por ejemplo particularmente en forma de nitrato de Hg; el contenido de iones mercúricos de la resina puede también ser inferior a la total capacidad catiónica de la propia resina.

A continuación se describirá una forma de realización particular del procedimiento según la presente invención, en relación con la Fig. 1 del dibujo adjunto, debiéndose considerar dicha forma de realización en todo caso como no limitativa de la invención. Dicha forma de realización particular comprende las siguientes etapas:

20 - eterificar con metanol alimentado por 2 la mayor parte del isobutileno (85 ÷ 95 % del isobutileno presente en la corriente de alimentación conducida por 1) en el reactor 3, operando en presencia de una resina ácida de intercambio de iones; la reacción se efectúa a una temperatura del orden de 25 20 a 80°C, con una presión de trabajo al menos

igual a la presión de vapor de la mezcla de alimentación y con un LHSV (velocidad espacial expresada en volúmenes de líquido por hora y por volumen de catalizador) del orden de 2 a 30;

- 5           - recuperar por 5 el metil ter-butil éter formado, del fondo de la columna de destilación 4;
- eterificar con metanol alimentado por 7 el isobuteno restante en la corriente de hidrocarburos conducida por 6 y todos los compuestos acetilénicos presentes en dicha corriente en el reactor 8, operando en presencia de una resina ácida de intercambio de iones a la cual se han adicionado iones mercúricos; la temperatura en dicho segundo reactor es del orden de 20 a 80°C con una presión de trabajo al menos igual a la presión de vapor de la mezcla de alimentación y con un LHSV del orden de 1 a 30;
- 10           - separar los hidrocarburos saturados y olefínicos lineales del butadieno mediante destilación extractiva en la columna 9. Los hidrocarburos saturados y olefínicos se descargan como producto de cabeza por 10.

Se emplea un disolvente selectivo para butadieno y éteres.

Como disolventes selectivos pueden mencionarse

- 25           N-formil morfolina, N-metil pirrolidona, dimetil formamida, acetonitrilo, dimetil acetamida, N-metil imidazol, 1,3 dimetil imidazolidin 2 ona,  $\beta$ metoxipropionitrilo;

- separar, en la columna de separación 11, el butadieno por 12 del disolvente extractivo por 13, empleado en la columna precedente.

De la fase vapor de un plato intermedio de la columna 5 11 se descarga por 14 una corriente rica en productos de eterificación, los cuales, formados en el reactor 8, han sido alimentados a la columna 9; estos productos se extraen del ciclo reciclando dicha corriente a la columna de destilación 4.

10 A continuación se expone un ejemplo destinado a servir de mejor ilustración de la invención, sin limitarla en modo alguno.

#### EJEMPLO 1

Sé hace referencia al dibujo adjunto.

15 Al reactor 3 se alimentaron, juntamente con 16,7 kg/h de metanol (2) (isobuteno/ metanol = 1,0 moles/mol) 100 kg/h de una corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> (1) constituida por:

	n-butano	=	3,73 % en peso
20	isobutano	=	0,86 % " "
	1 buteno	=	16,44 % " "
	isobuteno	=	29,19 % " "
	2 buteno trans	=	5,89 % " "
	2 buteno cis	=	4,29 % " "
25	1,3 butadieno	=	39,07 % " "
	propino	=	0,03 % " "
	vinil acetileno	=	0,40 % " "
	1 butino	=	0,10 % " "

El reactor 3 operó en las siguientes condiciones:

	Temperatura:	60°C
	Presión:	10 atmósferas
	LHSV:	5
5	Resina	Amberlist 15

La corriente que salía del reactor se alimentó a la columna 4, operando bajo las siguientes condiciones:

	Presión de cabeza	=	4 atmósferas
	Platos	=	30
10	Relación de reflujo (L/D)	=	1

Mientras que la corriente de fondo (5), conteniendo todo el metil terbutil éter formado, se extrajo del ciclo, la corriente (6) descargada como producto de cabeza se alimentó al reactor 8 juntamente con 0,35 kg/h de metanol (7); el reactor 8 operó bajo las siguientes condiciones:

	Temperatura:	40°C
	Presión:	7 atmósferas
	LHSV:	5
20	Resina:	Amberlist 15, a la cual se habían adicionado iones $Hg^{++}$ en una cantidad suficiente para neutralizar el 20 % de los grupos $(-SO_3H)$ de la resina.

La corriente de salida del reactor 8 se alimentó a la columna de destilación extractiva 9, a la porción superior de la cual se envió simultáneamente una corriente (13) constituida por 900 kg/h de disolvente extractivo (Formil morfolina-agua = 95/5 en peso). Las condiciones operativas en la columna 9 fueron las siguientes:

Presión de cabeza: 4 atmósferas

L/D = 1,2

Platos = 90

Como producto de cabeza se descargó una corriente

5 (10) constituida por:

n-butano = 3,73 kg/h

isobutano = 0,86 "

1 buteno = 16,43 "

2 buteno trans = 5,85 "

10 2 buteno cis = 4,14 "

1,3 butadieno = 0,35 "

La corriente de fondo se alimentó a la columna 11 que operaba en las siguientes condiciones:

Presión: 1,2 atmósferas

15 L/D = 1

Platos = 30

Mientras que del 5º plato (fase vapor) desde el fondo se descargó una corriente (14) que (después de su condensación) se recicló a la columna 4 y que contenía, además del metil ter-butil éter, también todos los éteres vinílicos formados en el reactor 8 y el metanol en exceso respecto al necesario para la reacción, de la porción superior se descargó una corriente (12) de butadieno con la pureza deseada (38,0 kg/h).

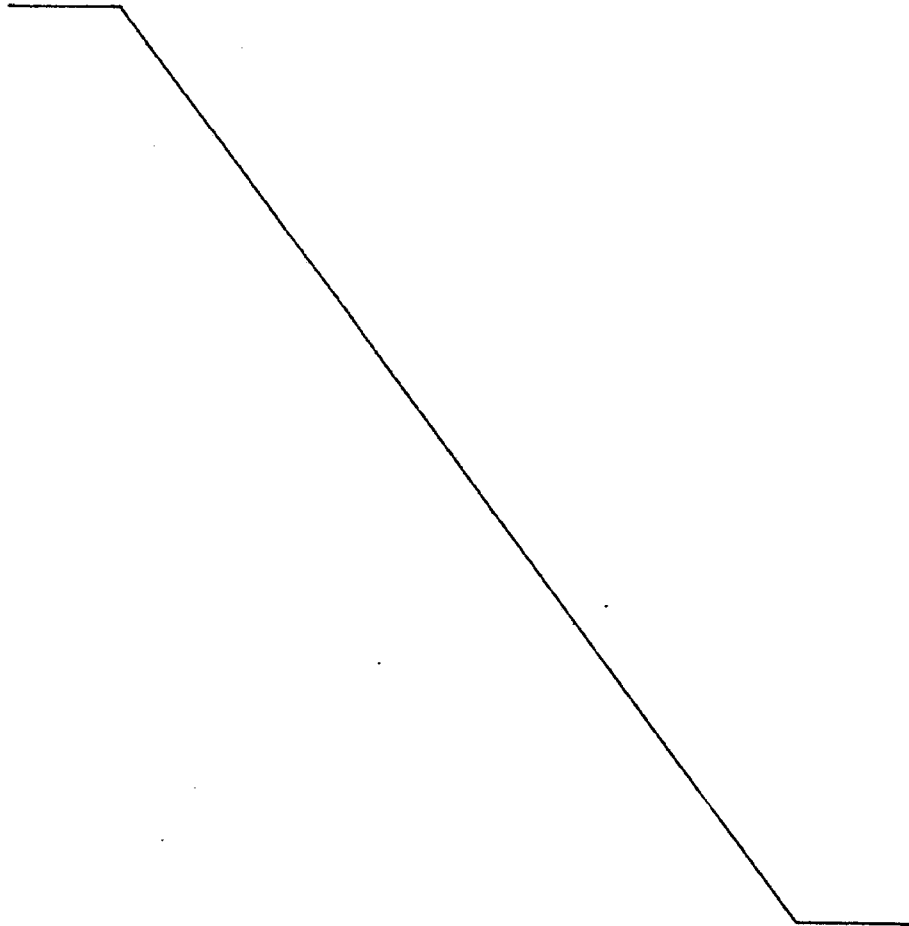
25 El disolvente (13) descargado del fondo de la columna 11 se volvió a utilizar como disolvente extractivo en la columna 9.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención

5 corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 23008 A/74, depositada en Italia en 21 de Mayo de 1974, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por

10 veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la separación de butadieno de una corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> obtenida por craqueo con vapor, conteniendo, además del butadieno, hidrocarburos saturados y olefínicos lineales C<sub>4</sub>, isobutileno y compuestos acetilénicos, caracterizado porque el isobutileno se eterifica en un primer reactor con metanol u otro alcohol en presencia de una resina ácida de intercambio de iones, los compuestos acetilénicos se eterifican con metanol u otro alcohol en un segundo reactor en presencia de la misma resina o de otra resina ácida diferente de intercambio de iones que contenga iones mercúricos en una cantidad incluso inferior a la de los iones ácidos, y la mezcla conteniendo los éteres se somete a operaciones de destilación para separar del butadieno tanto los hidrocarburos saturados y olefínicos como los éteres producidos.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la eterificación del isobutileno y la eterificación de los compuestos acetilénicos se realizan en el mismo reactor.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el 85 % al 95 % en peso del isobutileno alimentado se eterifica en un primer reactor con metanol en presencia de una resina ácida de intercambio de iones, el metil ter-butíil éter producido se separa por destilación en una columna, el isobutileno restante en la corriente de hidrocarburos y todos los compuestos acetilénicos contenidos en dicha corriente se eterifican luego en

un segundo reactor con metanol en presencia de una resina ácida de intercambio de iones a la cual se han adicionado iones mercúricos, y los hidrocarburos saturados y olefínicos C<sub>4</sub> se extraen como producto de cabeza de una subsiguiente columna de destilación extractiva que opera con un disolvente selectivo para butadieno y éteres, obteniéndose como producto de fondo una mezcla de disolvente, éteres y butadieno de la cual se extrae el butadieno, por separación en una columna, como producto de cabeza, mientras que los éteres se descargan en fase vapor de un plato intermedio de dicha columna de separación y se vuelven a enviar a la columna de destilación del ter-butyl éter, y el disolvente recuperado vuelve a utilizarse en la columna de destilación extractiva.

15           4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la resina ácida de intercambio de iones contiene grupos sulfónicos.

          5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la resina ácida de intercambio de iones contiene grupos carboxílicos.

20           6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resina ácida de intercambio de iones presenta una matriz poliestirénica.

          7<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la resina ácida de intercambio de iones presenta una matriz polifenólica.

25           8<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los iones mercúricos se adi-

cionan en forma de sales de mercurio, particularmente en forma de nitrato de mercurio.

5 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción en el primer reactor se realiza a una temperatura del orden de 20 a 80°C, a una presión de trabajo al menos igual a la presión de vapor de la mezcla de alimentación, y a una velocidad espacial del orden de 2 a 30.

10 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción en el segundo reactor se realiza a una temperatura del orden de 20 a 80°C, a una presión de trabajo al menos igual a la presión de vapor de la mezcla de alimentación, y a una velocidad espacial del orden de 1 a 30.

15 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la separación de los hidrocarburos saturados y olefínicos C<sub>4</sub> se efectúa mediante una columna de extracción líquido-líquido que opera con un disolvente selectivo para butadieno y éteres.

20 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el disolvente selectivo para butadieno y éteres se selecciona de entre N-formil morfolina, N-metil pirrolidona, dimetil formamida, acetonitrilo, dimetil acetamida, N-metil imidazol, 1,3 dimetil imidazolidin 2 ona,  $\beta$ -metoxipropionitrilo.

25 13<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE BUTADIENO DE UNA CORRIENTE DE HIDROCARBUROS C<sub>4</sub> OBTENIDA POR CRAQUEO CON VAPOR,

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de trece hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 20 de Mayo de 1975.

SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.

**J. GOMEZ-ACEBO Y MODET**  
c. c. Fdo.: E. Ferragüela Colón



ESQUEMA

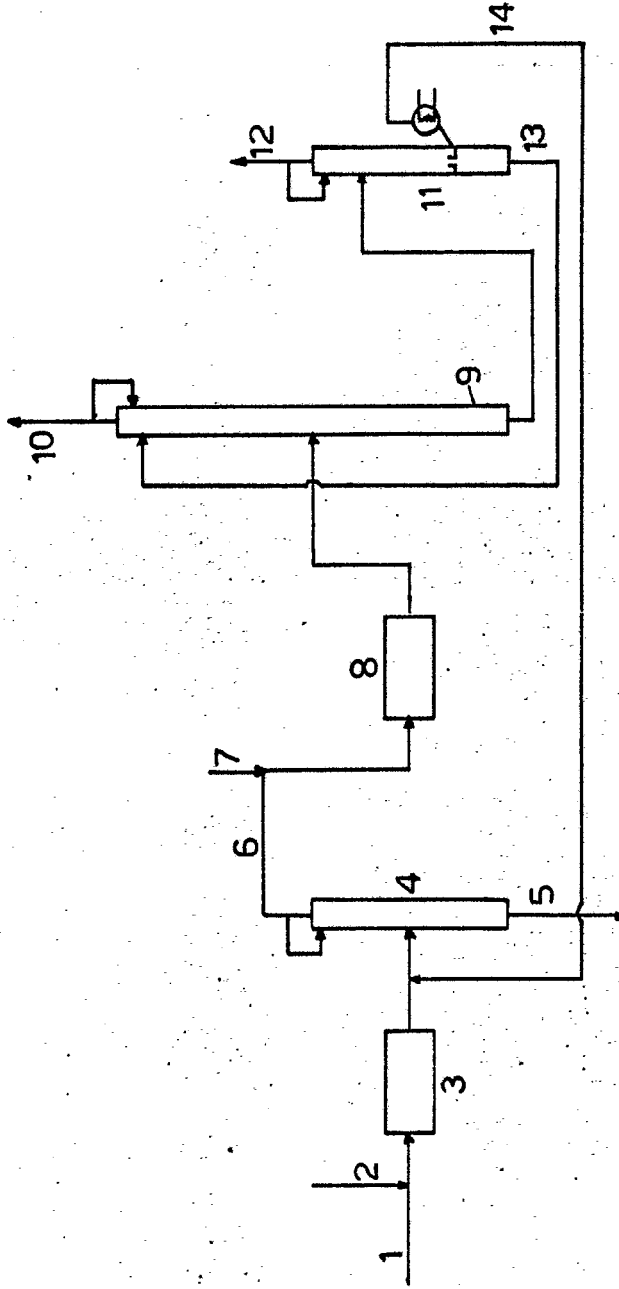


FIG.1

BARCELONA, 10 de Mayo de 1975  
SNAMPROGETTI S.P.A.  
INGENIEROS Y ARQUITECTOS  
P.P.

INGENIEROS Y ARQUITECTOS  
S.A. (I.A.A.)  
CARRER DE LA PAZ, 100  
08001 BARCELONA, ESPAÑA

*Edy*

**POOR  
QUALITY**

SNAMPROGETTI S.p.A.

