

O. 50220 OPC

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	449922	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION		
			6-7-1976		

PATENTE DE INVENCION

90	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		8-7-1975		ITALIA
	25171 A/75				
47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		
64	TITULO DE LA INVENCION				
	"PROCEDIMIENTO DE ADICION DE ACIDOS ORGANICOS A COMPUESTOS ACETILENICOS CONTENIDOS EN CORRIENTES HIDROCARBURICAS, INORGANICAS U ORGANICAS"				
71	SOLICITANTE (S)				
	SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.				
72	INVENTOR (ES)				
	Rocco Faraci, Carlo Rescalli y Stefano Catini				
73	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE				
	Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET				

La presente invención se refiere a un procedimiento de adición de ácidos orgánicos a compuestos acetilénicos contenidos en corrientes hidrocarbúricas, inorgánicas u orgánicas.

5 Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento que permite tanto purificar las corrientes hidrocarbúricas como aprovechar los compuestos acetilénicos para obtener simultáneamente productos industrialmente interesantes.

10 Más particularmente todavía, la presente invención se refiere a un procedimiento:

- 1) para la eliminación, de corrientes de etileno (solo o en mezcla con etano y/o gases no condensables), del acetileno con producción simultánea de acetato de vinilo;
- 15 2) para la eliminación, de corrientes hidrocarbúricas constituidas por etileno, propileno y butadieno, solos o en mezcla con otros hidrocarburos saturados y/o insaturados con el mismo número de átomos de carbono, del acetileno, propino, 1 butino, 2 butino, vinilacetileno y diacetileno, con producción simultánea de vinilésteres y/o gem-diésteres de estos mismos compuestos acetilénicos;
- 20 3) para la eliminación del propino de una corriente hidrocarbúrica constituida por propileno, solo o en mezcla con otros hidrocarburos saturados y/o insaturados con el mismo número de átomos de carbono, con producción del correspondiente viniléster y/o gem-diéster;
- 25 4) para la eliminación del propino, 1 butino, 2 butino, vinilacetileno y diacetileno de una corriente hidrocar-

búrica constituida por butadieno, solo o en mezcla con otros hidrocarburos saturados y/o insaturados con el mismo número de átomos de carbono, obteniendo los correspondientes vinilésteres y/o gem-diésteres.

5 Es sabido que en la mayor parte de las aplicaciones los hidrocarburos saturados, olefínicos y en particular diénicos deben estar exentos de compuestos acetilénicos; por ejemplo, el contenido de acetileno en etileno debe ser como máximo 1 ppm, y ello se debe a su acción de envenenamiento y a reacciones secundarias peligrosas que pueden
10 provocar sobre los catalizadores empleados en las reacciones de producción de compuestos químicos de etileno y polietileno.

 Numerosos métodos han sido ya propuestos y se emplean
15 actualmente para la eliminación del acetileno del etileno, tales como por ejemplo:

- a) hidrogenación selectiva;
- b) destilación extractiva en presencia de disolventes apropiados.

20 Tales métodos permiten, particularmente el primero, el logro de la especificación de acetileno en etileno, pero requieren sustancialmente elevados costos operativos y la pérdida de un cierto porcentaje de etileno. Consideraciones análogas valen para la eliminación con los medios conocidos
25 de los compuestos acetilénicos de cualquier mezcla hidrocarbúrica que los contenga.

 Ahora se ha descubierto que es posible eliminar completamente los inconvenientes de la técnica conocida recurriendo

de manera sencilla y económica a la adición de ácidos orgánicos a los compuestos acetilénicos.

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento consistente en adicionar selectivamente a los compuestos acetilénicos contenidos en corrientes hidrocarbúricas, inorgánicas u orgánicas un ácido orgánico, particular y preferiblemente ácido acético, en presencia de una resina intercambiadora de iones ácida, cuyos centros hayan sido totalmente intercambiados ya sea con iones mercurícos (iones Hg^{++}) ya sea con iones de metales alcalinos o alcalinotérreos (iones Me^{n+}).

Más particularmente, la presente invención prevé la eliminación del acetileno contenido en una corriente hidrocarbúrica, inorgánica u orgánica cualquiera mediante adición selectiva al mismo, en fase líquida o vapor, de ácido acético operando en presencia de una resina intercambiadora de iones conteniendo ya sea iones mercurícos como iones de sodio.

Los ésteres que se forman son sucesivamente extraídos y recuperados mediante sencillas y económicas operaciones de rectificación.

La resina intercambiadora de iones empleada, arriba indicada, tiene carácter ácido y contiene preferiblemente grupos sulfónicos ($-SO_3H$ soportado sobre resinas preferiblemente poliestirénicas, divinilbencénicas o polifenólicas o mezclas de las mismas), pero también pueden emplearse resinas que contengan grupos $-COOH$ preferiblemente soportados sobre resinas acrílicas.

En general, los iones mercúricos pueden adicionarse a la resina como sales de los mismos, particular y preferiblemente como nitrato o acetato de mercurio; el contenido de iones Hg^{++} de la resina resultará, sin embargo, ligeramente inferior a la total capacidad catiónica de la propia resina. Los grupos ácidos de la resina no neutralizados con iones mercúricos son neutralizados con iones de sodio o de metales alcalinos o alcalinotérreos y estos son adicionados a la resina como sales de los mismos, pero a tal fin pueden también emplearse hidróxidos. El contenido de iones Hg^{++} de la resina podrá resultar superior al de los iones Me^{n+} .

Para la neutralización de la resina es preferible emplear soluciones acuosas y que la resina, después de los tratamientos, sea deshidratada por ejemplo mediante lavado con metanol anhidro. Seguidamente, la misma debe ser lavada con el ácido, que se emplee en la reacción, necesariamente anhidro.

La reacción de adición puede efectuarse en una amplia gama de temperaturas y presiones; se opera ventajosamente entre $20^{\circ}C$ y $120^{\circ}C$, y todavía más ventajosamente entre $50^{\circ}C$ y $80^{\circ}C$, a una presión elegida de modo que, a la temperatura de reacción, se mantengan en fase líquida o en fase gaseosa las corrientes hidrocarbúricas en cuestión (según la conveniencia de tratar estas últimas en fase vapor o en fase líquida). Más particularmente, en el caso del acetileno en etileno, la reacción de esterificación con ácido acético glacial se lleva a cabo a una temperatura

próxima a la de ebullición del acetato de vinilo.

Operando en fase gaseosa, la velocidad espacial $[V/V/h]$ (volumen de gas por volumen de catalizador por hora) de la reacción se halla preferiblemente aunque no limitativamente comprendida entre 7,5 y 30 (l/l/h). Se opera en presencia de un ligero exceso estequiométrico del ácido respecto al acetileno presente en la corriente que deba tratarse después de que la resina haya sido completamente bañada con el ácido.

Es interesante observar que operando de acuerdo con la presente invención la resina intercambiada totalmente con iones mercúricos y de metales alcalinos o alcalinotérreos conserva su actividad durante un período de tiempo al menos 3 veces superior al de la resina sin iones de metales alcalinos o alcalinotérreos. Ello es debido probablemente también al hecho de que empleando la resina tratada de acuerdo con la presente invención juegan un papel menos importante las reacciones secundarias que suelen producirse generalmente en presencia de resinas de intercambio de iones ácidas.

A continuación se expone un ejemplo con la finalidad de mejor ilustrar la invención, sin limitarla empero en modo alguno.

EJEMPLO 1

A 600 ml de solución acuosa al 3,0 % en peso de $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ se adicionan 150 g de resina tipo Amberlyst 15, conteniendo grupos ácidos tipo $-SO_3H$. Se mantiene la mezcla bajo agitación durante 1 hora, se lava con agua desmineralizada y se trata con 1300 ml de una solución al 5 % de

bicarbonato sódico en agua desmineralizada y se agita durante 1 hora. Se filtra bajo vacío y se lava la resina sucesivamente con agua, metanol anhidro y después con ácido acético glacial hasta la desaparición del metanol.

5 Parte de la resina así tratada (120 g) se introduce en un reactor encamisado y se baña con ácido acético glacial anhidro.

Por este reactor se hace pasar el gas que deba purificarse a una velocidad espacial V/V/h variable.

10 La temperatura se mantiene entre 55 y 75°C.

La composición del gas de entrada es la siguiente:

- etileno 98,07 % Molar
- acetileno 1,93 % Molar

15 Del contenido de acetileno determinado en el gas purificado a la salida del reactor, después de la eliminación del acetato de vinilo por enfriamiento, en el intervalo de 10 horas, con intervalos de 1 hora entre los mismos, se han calculado las conversiones que se indican a continuación:

Temperatura de 55°C

20	V/V/h (l/l/h)	7,5	15	20	30
	conversión acetileno	100,0	100,0	99,6	97,9

Temperatura de 65°C

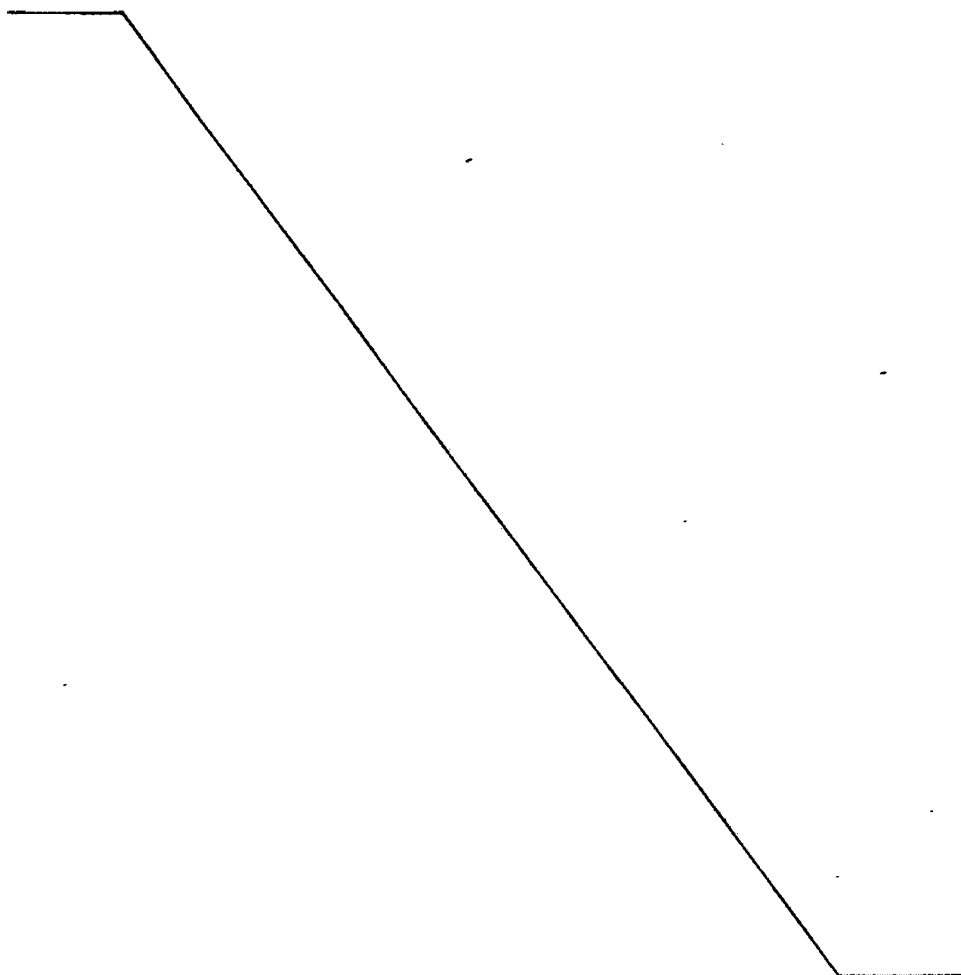
	V/V/h (l/l/h)	7,5	15	20	30
	conversión acetileno	100,0	100,0	99,7	98,2

25 Temperatura de 75°C

	V/V/h (l/l/h)	7,5	20	30	40
	conversión acetileno	100,0	100,0	100,0	99,2

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 corresponde a
5 la descrita en la Solicitud de Patente Nº 25171 A/75, depo-
sitada en Italia en 8 de Julio de 1975, 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 veinte años, lo que queda resumido en las
10 siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

- 1^a.- Procedimiento de adición de ácidos orgánicos a compuestos acetilénicos contenidos en corrientes hidrocarbúricas, inorgánicas u orgánicas, caracterizado porque a dichos compuestos acetilénicos se adiciona un ácido orgánico en presencia de una resina intercambiadora de iones ácida, en la cual los grupos ácidos han sido totalmente intercambiados con iones mercúricos y iones de metales alcalinos o alcalinotérreos.
- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la resina intercambiadora de iones ácida contiene grupos sulfónicos de la fórmula $-SO_3H$.
- 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque los grupos sulfónicos están soportados sobre resinas poliestirénicas, polifenólicas, divinilbencénicas o mezclas de las mismas.
- 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la resina intercambiadora de iones ácida contiene grupos carboxílicos de la fórmula $-COOH$.
- 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque los grupos carboxílicos están soportados sobre resinas acrílicas.
- 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los iones mercúricos se adicionan a la resina en forma de sales de mercurio.
- 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque las sales de mercurio se eligen entre nitrato y acetato.



8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los iones de los metales alcalinos o alcalinotérreos se adicionan a la resina en forma de sales o de hidróxidos.

5 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo entre 20°C y 120°C.

10 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de adición se efectúa en fase líquida.

11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque la reacción de adición se efectúa en fase gaseosa.

15 12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, particularmente para la eliminación de acetileno, propino, 1 butino, 2 butino, vinilacetileno y diacetileno de una corriente hidrocarbúrica constituida por etileno, propileno y butadieno, solos o en mezcla con otros hidrocarburos saturados y/o insaturados con el mismo número de
20 átomos de carbono, caracterizado porque dicha eliminación se efectúa mediante una reacción de adición en las condiciones citadas, y los vinilésteres y/o los gem-diésteres obtenidos se separan por rectificación.

25 13^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 11^a, particularmente para la eliminación de acetileno de una corriente hidrocarbúrica constituida por etileno, sólo o en mezcla con etano y/o gases no condensables, caracterizado porque dicha eliminación se efectúa mediante



una reacción de adición en las condiciones citadas,
y el viniléster y/o el gem-diéster obtenido se separan
luego por rectificación.

14^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a
5 11^a, particularmente para la eliminación del propino de
una corriente hidrocarbúrica constituida por propileno,
solo o en mezcla con otros hidrocarburos saturados y/o
insaturados con el mismo número de átomos de carbono,
caracterizado porque dicha eliminación se efectúa median-
10 te una reacción de adición en las condiciones citadas, y
el viniléster y/o el gem-diéster obtenido se separan
luego por rectificación.

15 15^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a
11^a, particularmente para la eliminación del propino,
1 butino, 2 butino, vinilacetileno, diacetileno de una
corriente hidrocarbúrica constituida por butadieno, solo
o en mezcla con otros hidrocarburos saturados y/o insa-
turados con el mismo número de átomos de carbono, carac-
terizado porque dicha eliminación se efectúa mediante una
20 reacción de adición en las condiciones citadas, y los
vinilésteres y/o los gem-diésteres obtenidos se separan
luego por rectificación.

25 16^a.- PROCEDIMIENTO DE ADICION DE ACIDOS ORGANICOS
A COMPUESTOS ACETILENICOS CONTENIDOS EN CORRIENTES
HIDROCARBURICAS, INORGANICAS U ORGANICAS,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de once hojas mecanografiadas por

una sola cara.

BARCELONA, 6 de Julio de 1976.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.
J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI
P. A. Fdo.: E. Ferradella Colón

