

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES 21 22 10 A1
NUMERO 462239
FECHA DE PRESENTACION 9.9.77
28-MAR-1978
CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 722.189	32 FECHA 10.9.76	33 PAIS EE. UU.
---	---------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE ALFA-ACETILENO DE UNA FRACCION DE HIDROCARBURO"

71 SOLICITANTE (S)
THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY (76283A-SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1144 East Market Street, Akron, Ohio, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
James J. Tazuma y Angelo Bergomi

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.702)

1 Esta invención se relaciona con un método para -
remover los alfa-acetilenos a partir de diolefinas que con-
tienen de 4 a 8 átomos de carbono y mezclas de las diole-
finas con monoolefinas e hidrocarburos.

5 La presencia de los alfa-acetilenos tales como
acetileno de vinilo, 1-pentino y 1-penten-4-ino en las dio-
lefinas y mezclas de diolefinas con monoolefinas e hidro-
carburos (que en lo sucesivo se denominarán materiales de
10 polimerización) se sabe que actúa como un contaminante pa-
ra el catalizador, por ejemplo el catalizador de transi-
ción que se usa para elaborar polímeros y cauchos estereo-
específicos de polibutadieno o poliisopreno, por ejemplo
los polímeros superiores de tipo cis o de tipo trans, así
como otros cauchos de diolefina. Consecuentemente, estos
15 materiales de polimerización se han tratado para remover
o neutralizar los alfa-acetilenos presentes antes del pa-
so de polimerización o tenían que usarse grandes cantida-
des de catalizador debido a que se contaminaban mediante
las impurezas.

20 Se ha descubierto que las amidas alcalinas re-
mueven los alfa-acetilenos, por ejemplo acetileno de vini-
lo, 1-pentino y 1-penten-4-ino de los materiales de poli-
merización. Este método es particularmente apropiado cuan-
do los alfa-acetilenos están presentes en cantidades pe-
25 queñas, más específicamente a un nivel de parte por mi-
llón. La amida alcalina de preferencia se sustenta en un
soporte o sustentador apropiado para mejorar la reactivi-
dad de la amida con los alfa-acetilenos y para impedir la
obturación del reactor durante el funcionamiento. De he-
30 cho, la amida alcalina no sustentada es efectiva hasta --

1 -cierto punto pero además de mostrar reactividad más baja -
su uso puede conducir a la obturación del reactor puesto -
que ocurrió cierto hinchamiento del lecho durante la reac-
ción de los alfa-acetilenos con la amida.

5 Se ha descubierto además que el tiempo de contac
to de las amidas de metal alcalino con el material de poli
merización puede controlarse a fin de regular el nivel de
los alfa-acetilenos en el material de manera que el nivel
10 del alfa-acetileno no interfiera con el catalizador de po-
limerización. De esta manera, controlando la velocidad es-
pacial horaria del líquido (VEHL) entre 1 y 50 y de prefe-
rencia entre 5 a 20, el contenido de alfa-acetileno de los
materiales de polimerización puede controlarse de manera -
efectiva hasta niveles aceptables. Usualmente, la tempera-
15 tura se controla entre 20° y 250°C siendo la escala prefe-
rida de 20° a 150°C. Pueden usarse presiones mayores o me-
nores de la atmosférica. Asimismo, el procedimiento puede
llevarse a la práctica llevándose a cabo continuamente o -
de manera intermitente sin necesidad de solventes ni otros
20 reactivos a altas velocidades y bajo condiciones suaves de
temperatura y de presión, por ejemplo ya sea con una opera-
ción de lecho fijo o de lecho fluidizado.

 Los materiales de polimerización de utilidad - -
principal en esta invención son las llamadas corrientes o
25 fracciones de destilación de C₄, C₅, C₆, C₇ y C₈ que pue-
den obtenerse como un subproducto de las operaciones de --
termodifraccionamiento o refinación de petróleo crudo. Las -
llamadas fracciones o corrientes de C₄, C₅, etcétera por -
lo general designan una fracción de destilación compuesta
30 de hidrocarburos que contienen el número de átomos de car-

1 — bono designados mediante el subíndice. Las corrientes se-
cundarias relativamente ricas en olefinas o diolefinas --
pueden obtenerse como productos de las operaciones de re-
finación y termofraccionamiento y la cantidad de diolefi-
5 nas se puede aumentar mediante termofraccionamiento apro-
piado de la fracción adecuada de la escala de ebullición
deseada y/o la fraccionación de las corrientes. Luego, es-
tas fracciones termofraccionadas o destiladas ricas en --
diolefinas tales como isopreno, butadieno, 1,3-pentadieno,
10 llamadas algunas veces fracciones de C_4 y C_5 , se pueden --
usar para materiales de polimerización después de la remo-
ción de las impurezas o de los contaminantes del cataliza-
dor.

15 Las amidas alcalinas apropiadas para la remo- --
ción de los alfa-acetilenos de preferencia se elaboran --
dispersando los metales alcalinos es decir sodio, pota- --
sio, litio, rubidio, cesio y/o mezclas de los mismos a --
través de un soporte apropiado y haciendo luego reaccio- --
nar el metal alcalino con amoníaco para formar la amida.

20 Los metales alcalino puros se dispersan a tra- --
vés de una variedad de soportes. Los metales alcalinos --
pueden ser sodio, potasio, litio, rubidio, cesio o mez- --
clas de los mismos. La concentración del metal alcalino --
en el soporte puede variar de 5 a 50 por ciento, siendo --
25 la escala preferida de 10 a 40 por ciento en peso. La alú-
mina es un soporte excelente pero son también apropiados
otros soportes inertes. Estos soportes incluyen silicatos
y carbonatos de metales alcalinos (Grupo IA del Sistema -
Periódico), óxidos, silicatos y carbonatos de metales al-
30 calino térreos (Grupo IIA del Sistema Periódico), óxidos

1 de metales de los Grupos IIB, IVB, VIB del Sistema Periódico así como óxidos de metales que se conocen como soportes o portadores para el catalizador. El metal alcalino, después de dispersarse en el soporte se trata con amoníaco para proporcionar la amida de metal alcalino correspondiente.

5 La naturaleza de esta invención y sus ventajas pueden comprenderse más fácilmente de los siguientes ejemplos ilustrativos y representativos en donde todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se indique lo contrario.

EJEMPLO I

15 La alúmina (ALO401P de Harshaw Chemical Company) es un polvo microesferoidal de gran actividad que contiene 97 por ciento de Al_2O_3 que tiene un tamaño de partícula apropiado para un funcionamiento de lecho fluido. Tenía una superficie de 180 a 200 metros cuadrados por gramo (m^2/g) y una densidad volumétrica (de 0,85 gramos por centímetro cúbico) (g/cc).

20 La alúmina se secó a temperatura de 400°C al vacío durante una hora. La cantidad deseada del metal de sodio se añadió a temperatura de 250°C en una atmósfera inerte. La mezcla se mantuvo a temperatura de 250°C durante una hora con agitación ocasional, se enfrió a temperatura ambiente y se trasladó hacia el reactor en donde se trató con amoníaco gaseoso durante dos horas a temperatura de 150°C y presión atmosférica para obtener una amida de sodio sobre un soporte de óxido de aluminio.

Remoción de alfa-Acetilenos de una Muestra de Isopreno

30 El reactor consistía de un tubo de acero inoxidable

1 ble, de 30 centímetros de largo y 9,5 milímetros de diámetro
 5 tro interno (D.I. milímetros) empacado con una capa de acero
 inoxidable, una capa de Sodamida/alúmina (5 centímetros
 cúbicos) y otra capa de empaque de acero. La temperatura
 se supervisó mediante un par termoeléctrico colocado inter
 10 namente en el tubo que coincidía con el centro del lecho
 catalizador. El isopreno crudo se alimentó hacia el reac
 tor a un régimen de flujo deseado. El producto purificado
 se recogió en una trampa fría y se analizó mediante cromatografía
 de gas. Se da a conocer a continuación un análisis del isopreno
 antes y después de su tratamiento con sodamida.

CUADRO I

	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Isopreno	91,0%	91,0%
Olefinas de C ₅	9,0%	9,0%
1-Pentino	16 ppm	---
1-Penten-4-ino	223 ppm	---
Ciclopentadieno	---	---
1-Penten-3-ino	---	16* ppm
Sustancias pesadas	---	---

25 El reactor consistía de un tubo de acero inoxidable de 30 centímetros de largo y 9,5 milímetros de diámetro interno empacado con una capa de empaque de acero inoxidable, una capa de sodamida/alúmina (5 centímetros cúbicos) y otra capa de empaque de acero. La temperatura

30 * De la isomerización de 1-penten-4-ino.

1 se supervisó mediante un par termoelectrónico colocado inte
riormente que coincidía con el centro del lecho de sodami
da. El butadieno, contenido en un cilindro se suministró
de manera regulada a través de rotómetro y se hizo pasar
5 a través del lecho de sodamida a temperatura de 25°C y --
una velocidad espacial horaria de líquido de 10. El monó-
mero purificado se recogió en una bomba sellada a tempera
tura de -80°C. Al final de la prueba se retiró una mues--
tra de butadieno del envase y se sometió a un análisis --
10 cromatográfico de gas. Los resultados se dan a conocer en
el Cuadro II:

CUADRO II

15	<u>Antes del tratamiento</u>	<u>Después del tratamiento</u>
Butadieno	98,6%	100,0%
Acetileno de Vinilo	380 ppm.	36 ppm.
Ciclohexeno de Vinilo	1,4%	No detectado

20 La corriente de isopreno purificada del ejemplo
I y la corriente de butadieno purificada del ejemplo II,
libre o separada del agente de contacto se lavaron con --
agua para remover cualquier vestigio de amoníaco despedi-
do de la reacción entre la sodamida y los alfa-acetileno
25 y se secaron sobre tamices moleculares. Las corrientes --
luego se polimerizaron con un catalizador de alquil alumi
nio-haluro de titanio para proporcionar el polímero de al
to contenido respectivo sin experimentar contaminación de
catalizador seria.

30 Aun cuando se han mostrado ciertas modalidades

1 -y detalles representativos con el objeto de ilustrar la in
vención, será evidente para aquellas personas expertas en
el ramo que pueden hacerse varios cambios y modificaciones
en la misma sin desviarse del espíritu o alcance de la in-
5 vención.

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª.- Un método para reducir el contenido de alfa-acetileno de una fracción de hidrocarburo que consiste de una diolefina que contiene de 4 a 8 átomos de carbono y cantidades vestigiales de alfa-acetileno poniendo en contacto la fracción de hidrocarburo con una mida de metal alcalino y separando la fracción de la amida.

15

2ª.- El método de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde la amida de metal alcalino descansa en un soporte de alúmina.

20

3ª.- El método de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde el contacto es a una velocidad espacial horaria de líquido de 1 a 50.

25

4ª.- El método de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde la fracción de hidrocarburo se pone en contacto con la amida de metal alcalino a temperatura de 20° a 250°C.

5ª.- El método de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde la amida es amida de sodio.

6ª.- El método de conformidad con la reivindicación 5ª, en donde la fracción contiene butadieno.

7ª.- El método de conformidad con la reivindicación 6ª, en donde la fracción contiene isopreno.

30

8ª.- Un método para reducir el contenido de al-

123

-fa-acetileno de una fracción de hidrocarburo.

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

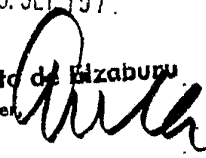
Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

09. SET. 197.

Alberto de Izaburu
Por Poder



F C M

