



ESPAÑA

19 ES	11 403765	10 AT
21		
22	FECHA DE PRESENTACION 2-11-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 745.890	29-11-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 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	76299A-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. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	(P.- 67.331)
--	--------------

MCG.

1 Esta invención se relaciona con un método para re-
mover los alfa-acetilenos de las diolefinas que contienen -
de 4 a 8 átomos de carbono y mezclas de las diolefinas con
monoolefinas e hidrocarburos.

5 La presencia de los alfa-acetilenos tales como --
1-pentino y 1-penten-4-ino en el isopreno y mezclas de iso-
preno con monoolefinas e hidrocarburos (que en lo sucesivo
se denominarán materiales de polimerización) se sabe que ac-
túa como un contaminante para el catalizador, por ejemplo -
10 el catalizador de transición que se usa para elaborar polí-
meros y caucho estereoespecíficos de poliisopreno, por ejem-
plo los polímeros superiores de tipo cis o trans así como --
otros cauchos de diolefina. Consecuentemente, estos materia-
les de polimerización se han tratado para remover o neutra-
15 lizar los alfa-acetilenos presentes antes del paso de poli-
merización o tenían que usarse grandes cantidades del cata-
lizador debido a que se contaminaba mediante las impurezas.

 Se ha descubierto que los alfa-acetilenos conteni-
dos en un material de polimerización pueden isomerizarse en
20 presencia de un catalizador modificados con una base. Los -
acetilenos isomerizados obtenidos de esta manera pueden re-
moverse fácilmente del material de polimerización, puesto -
que tienen una temperatura de ebullición considerablemente
más elevada que sus precursores. De manera más específica,
25 la separación de 1-pentino (temperatura de ebullición(t.e)
de 40°C) y 1-penten-4-ino (temperatura de ebullición de --
43°C) a partir de isopreno (temperatura de ebullición de --
34°C) se complica mediante el hecho de que estos compues-
tos tienen temperaturas de ebullición críticas. La remoción
30 de los últimos vestigios de estos acetilenos es especialmen-

1 - te difícil. Sin embargo, el 1-pentino y el 1-penten-4-ino -
contenido en una corriente de isopreno puede isomerizarse -
en 2-pentino (temperatura de ebullición de 56°C.) y 1-pen-
ten-3-ino (temperatura de ebullición de 59°C.) poniendo en
5 contacto la corriente con un catalizador modificado en su -
base. Los acetilenos isomerizados luego pueden removerse de
manera efectiva a partir del isopreno, en vista de sus tem-
peraturas de ebullición elevadas.

10 El catalizador modificado con una base que se usa
para la isomerización de los alfa-acetilenos consiste de so-
portes inertes modificados mediante la adición de bases apro-
piadas. Los soportes que pueden usarse incluyen silicatos y
carbonatos de metales alcalinos (Grupo IA del Sistema Periódico),
15 óxidos, silicatos y carbonatos de metales alcalino -
térreos (Grupo IIA del Sistema Periódico), óxidos de meta-
les de los Grupos IIB, IVB, VIB del Sistema Periódico así -
como los óxidos de los metales que se conocen como soportes
o portadores. Los soportes se modifican mediante la adición
de bases inorgánicas. Estas bases pueden ser sodamida, ace-
20 tilidas de metal alcalino, alcóxidos de metal alcalino e hi-
dróxidos de metal alcalino. La concentración de la base so-
bre el soporte puede variar entre 5 y 40 por ciento en pe-
so, siendo la escala preferida entre 10 y 30 por ciento. La
alúmina cargada con hidróxido de potasio y/o de sodio es un
25 catalizador preferido en vista de su bajo costo y facilidad
de manejo. El hidróxido alcalino, después de dispersarse o
humedecerse sobre el soporte, se seca para remover el agua
y de preferencia se activa a temperaturas en exceso de - -
500°C. en una corriente de gas inerte, tal como argón o ni-
30 trógeno. Debe recalcar que este paso de activación es ven-

1 -tajoso pero no es esencial para la isomerización de los alfa-acetilenos.

5 Se ha descubierto además que el tiempo de contacto del catalizador modificado con una base con el material de polimerización se puede controlar para regular el nivel de los alfa-acetilenos en el material de manera que el nivel del alfa-acetileno no interfiera con el catalizador de polimerización. De esta manera, poniendo en contacto a una velocidad espacial horaria líquida (VEHL) entre 0,5 y 20 y 10 de preferencia entre 1 y 5 el contenido del alfa-acetileno de los materiales de polimerización puede conectarse con -- productos menos volátiles que pueden separarse fácilmente -- mediante destilación fraccionada. Por lo general, la temperatura para el tratamiento anteriormente citado se controla 15 entre 50° y 200°C siendo la escala preferida de 50° a 150°C. Pueden usarse presiones mayores o menores que la presión atmosférica. Asimismo, el procedimiento puede llevarse a la -- práctica de manera continua o intermitente sin necesidad de solventes u otros reactivos a velocidades elevadas y bajo -- 20 condiciones de temperatura y de presión suaves, por ejemplo con una operación ya sea con lecho fijo o con lecho fluidizado.

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

1 --nado por el subíndice. Las corrientes secundarias relativa-
mente ricas en olefinas o diolefinas, pueden obtenerse como
los productos de las operaciones de refinación y termofrac-
5 cionación y la cantidad de diolefinas puede aumentarse me-
diante termofraccionación apropiada de la fracción apropia-
da de la escala de ebullición deseada y/o fraccionación de
las columnas. Luego, estas fracciones termofraccionadas o -
destilas ricas en diolefinas tales como isopreno, butadie--
no, 1,3-pentadieno algunas veces llamadas fracciones de C₄
10 y C₅, pueden utilizarse para materiales de polimerización -
después de remover las impurezas o los contaminadores del -
catalizador.

La naturaleza de esta invención y sus ventajas --
puede verse más fácilmente de los siguientes ejemplos ilus-
15 trativos en donde todas las partes y porcentajes son en pe-
so, a no ser que se indique lo contrario.

EJEMPLO I

Preparación del Catalizador

20 El soporte, por ejemplo, alúmina, se impregnó con
una solución acuosa diluida que contenía la cantidad desea-
da de hidróxido alcalino, y de 5 a 10 por ciento en peso de
agua. El volumen del agua se removió a temperatura de 50° a
60°C bajo presión reducida. El soporte seco se cargó en el
25 reactor en donde activó a temperatura de 550°C durante dos
horas en una corriente de argón.

Algunos ejemplos para ilustrar la escala de apli-
cación del catalizador se dan a conocer a continuación. En
estos ejemplos, se usó como el soporte la alúmina Alcoa - -
30 H151 TM.

EJEMPLO II

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 catalizador (5 centímetros cúbicos) y otra capa de empaque. El reactor se calentó en un horno eléctrico. La alimentación se reguló a través del lecho catalizador al régimen de flujo deseado. El material de partida y los productos isomerizados se analizaron mediante cromatografía de gas.

Se hizo pasar una corriente de isopreno a través de 10 por ciento de KOH/alúmina a temperatura de 100°C y una velocidad espacial horaria de líquido = 6. La composición del material de partida y del producto isomerizado se dan a conocer a continuación. Como puede verse, se logró una conversión considerable de los alfa-acetilenos en sus isómeros internos:

	<u>Material de partida</u>	<u>Producto isomerizado</u>
n/Pentano	1,8	2,0
Olefinas de C ₅	6,6	7,2
Isopreno	89,2	88,2
1-Pentino	1,1	0,4
2-Pentino	--	0,8
1-Penten-4-ino	1,2	--
1-Penten-3-ino	--	1,1
Otros	0,1	0,3

EJEMPLO III

La corriente de isopreno descrita en el ejemplo

1 - II se puso en contacto con 20 por ciento de KOH/alúmina a temperatura de 100°C y una velocidad espacial horaria de líquido igual a 2 para proporcionar un producto isomerizado con la siguiente composición:

5	n-Pentano	1,8
	Olefina de C ₅	6,7
	Isopreno	89,2
	1-Pentino	tr
	2-Pentino	1,1
10	1-Penten-4-ino	--
	1-Penten-3-ino	1,0
	Otros	0,2

Se logró una conversión completa de los alfa-acetileno en sus isómeros internos.

15

EJEMPLO IV

Una corriente de isopreno se hizo pasar a través de 30 por ciento de KOH/alúmina a temperatura de 100°C y una velocidad espacial horaria de líquido igual a 2. La composición del material de partida y del producto isomerizado se dan a conocer a continuación:

	<u>Material de partida</u>	<u>Producto isomerizado</u>	
25	n-Pentano	1,8	1,7
	Olefinas de C ₅	6,4	6,1
	Isopreno	87,0	88,0
	1-Pentino	2,2	0,1
	2-Pentino	--	1,9
	1-Penten-4-ino	2,5	--
30	1-Penten-3-ino	--	2,0
	Otros	0,1	0,2

1

EJEMPLO V

Una corriente de isopreno se puso en contacto con 20 por ciento de KOH/alúmina a temperatura de 100°C y una velocidad espacial horaria de líquido igual a 2. La composición del material de partida y del producto isomerizado se dan a conocer a continuación:

5

	<u>Material de partida</u>	<u>Producto isomerizado</u>
n-Pentano	21,7	21,7
1-Penteno	1,1	1,1
2-Metil-1-Buteno	3,3	3,3
t-2-Penteno	0,2	0,2
Isopreno	73,7	73,7
1-Pentino	120 ppm*	--
2-Pentino	--	105
1-Penten-4-ino	160 ppm	--
1-Penten-3-ino	--	105
Materiales pesados	--	traza

10

15

* ppm -- partes por millón.

20

EJEMPLO VI

La corriente de isopreno usada en el ejemplo IV se puso en contacto con 20 por ciento de NaOH/alúmina a temperatura de 100°C y a una velocidad espacial horaria de líquido igual a 2 para proporcionar un producto isomerizado semejante a aquel dado a conocer en el ejemplo anterior.

25

Las fracciones de hidrocarburo de los ejemplos II a VI se sometieron a destilación en una columna de fraccionación para extraer de la parte superior el isopreno y para dejar en el fondo de la torre de fraccionación aque--

30

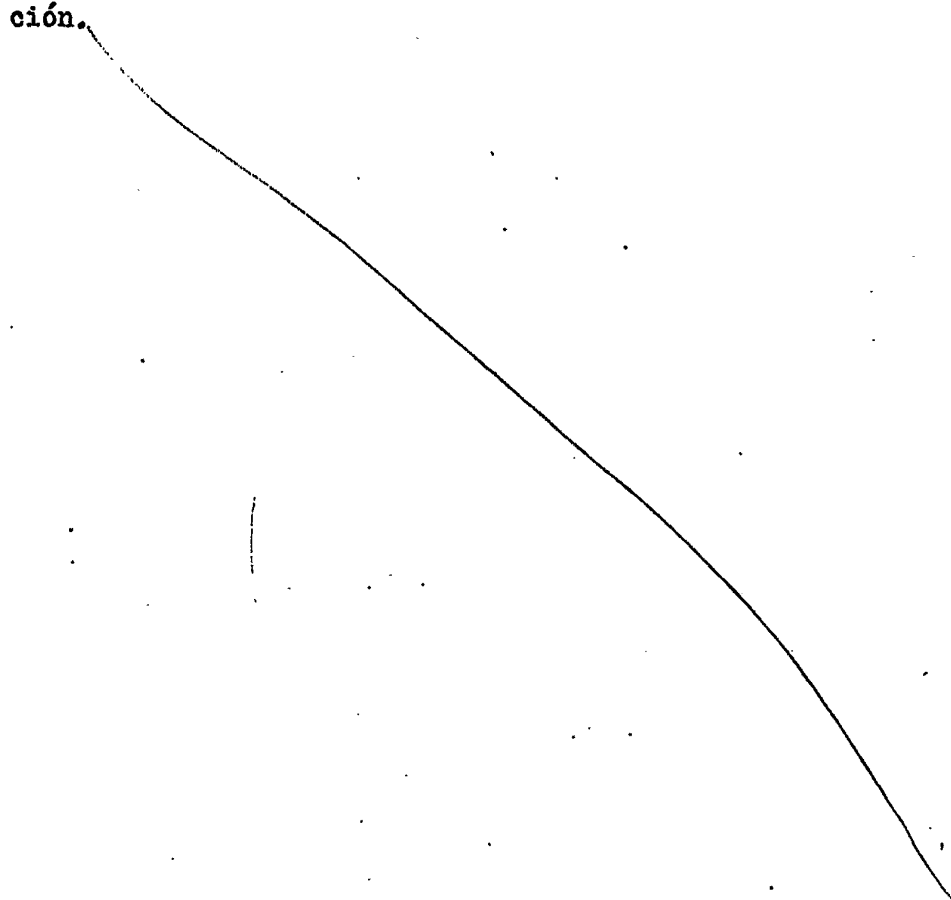
1 - llos hidrocarburos con temperaturas de ebullición más eleva
das que el isopreno. Por lo general la fracción de isopreno
obtenida tenía una temperatura final durante la destilación
de menos de 50°C.

5 La fracción de isopreno obtenida de la fracciona-
ción podía polimerizarse con el catalizador cis, superior -
de metal de transición en poliisopreno cis superior. Pueden
obtenerse resultados semejantes cuando de sustituyente hi--
dróxido de sodio u otros hidróxidos de metal alcalino en el
10 ejemplo I para preparar el catalizador para usarse en los -
ejemplos II a VI.

Aun cuando se han mostrado ciertas modalidades y
detalles representativos con el objeto de ilustrar la inven-
ción, será evidente para aquellas personas expertas en el -
15 ramo que pueden hacerse varios cambios y modificaciones en
la misma sin desviarse del espíritu o alcance de la inven-
ción.

20

25



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

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 las impurezas alfa-acetilénicas poniendo en contacto la fracción de hidrocarburo con un catalizador modificado con una base, conectar los alfa-acetilenos con sus isómeros de temperatura de ebullición más elevada y separar los isómeros del isopreno mediante destilación fraccionada.

2ª.- El método de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1ª, en donde el catalizador modificado con una base consiste de hidróxidos alcalinos sustentados sobre alúmina.

3ª.- El método de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1ª, en donde el contacto se efectúa a una velocidad espacial horaria de líquido de 0,5 a 20.

4ª.- El método de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1ª, en donde la fracción de hidrocarburo se pone en contacto con el hidróxido alcalino a temperatura de 50º a 150º C.

5ª.- El método de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1ª, en donde el álcali es sodio.

6ª.- El método de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1ª, en donde el álcali es potasio.

1 7ª.- El método de conformidad con lo reivindicado
en la cláusula 5ª, en donde la fracción contiene butadieno.

 8ª.- El método de conformidad con lo reivindicado
en la cláusula 7ª, en donde la fracción contiene isopreno.


5 9ª.- Un método para reducir el contenido de alfa-
-acetileno de una fracción de hidrocarburo.

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

10 Esta Memoria consta de diez hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 02.NOV.1977

P.A. Oscar de Elzaburu
Por Poder.



F C M

26