

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 453**

51 Int. Cl.:
C07C 11/167 (2006.01)
C07C 11/18 (2006.01)
C07C 7/05 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01976782 .1**
96 Fecha de presentación: **19.10.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1443035**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2004**

54 Título: **Proceso y aparato para separación y purificación de dienos conjugados**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.07.2012

73 Titular/es:
Zeon Corporation
6-2, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8246, JP

72 Inventor/es:
KANAUCHI, Masanobu y
KAJI, Masayoshi

74 Agente/Representante:
Illescas Taboada, Manuel

ES 2 384 453 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso y aparato para separación y purificación de dienos conjugados.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención está relacionada con un método y un aparato para separar y purificar dienos conjugados capaces de suprimir efectivamente la generación del polímero palomita de maíz dentro de un aparato de purificación cuando se separa y purifica isopreno, butadieno y otros dienos conjugados de alta pureza procedentes de destilados de petróleo.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 Los dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, isopropeno y cloropreno como hidrocarburos insaturados, son susceptibles de generar accidentalmente UN polímero poroso insoluble, conocido como polímero palomita de maíz, tanto en fase líquida como gaseosa. Particularmente, la destilación industrial satisface las diversas condiciones capaces de generar el polímero palomita de maíz, tales como temperatura adecuada de funcionamiento, monómero de alta pureza, coexistencia de fases gaseosa y líquida, ingrediente humedad, y la existencia de hierro oxidado. Una vez que se ha generado este polímero palomita de maíz, se hace un núcleo y el polímero palomita de maíz crece exponencialmente alrededor del núcleo dando lugar a un bloqueo rápido en un aparato. También, este polímero es tan fuerte que es insoluble en todos los disolventes conocidos y no se funde incluso cuando se calienta. Con el fin de eliminar este polímero, no existe otro proceso adecuado excepto su limpieza mediante medios mecánicos. Esta limpieza requiere interrumpir el aparato durante un tiempo y por ello no es posible evitar la desventaja económica.

20 Además, la limpieza mecánica no puede eliminar completamente el polímero por lo que cuando la operación comienza, una pequeña cantidad de polímero que se dejó se hace núcleo y el polímero crece de nuevo. Como método de prevención de la polimerización de dienos conjugados dentro de un aparato de separación y purificación, se han hecho una variedad de propuestas. Por ejemplo, la publicación de la patente Japonesa no examinada No. 50-112304 divulga un método de destilación de hidrocarburo C5 en presencia de una alquilhidroxilamina di-inferior y describe que el método permite la inhibición de la generación del polímero palomita de maíz en la destilación de isopreno.

30 También, la publicación de la patente Japonesa no examinada No. 56-81526 divulga un método de destilación extractiva en presencia de furfural y un producto de condensación del furfural en un disolvente de extracción. Además, la publicación de la patente Japonesa no examinada No. 45-19682 divulga un método de destilación extractiva para dienos conjugados hidrocarburos añadiendo un inhibidor de polimerización o un agente de transferencia de cadena de polimerización en un disolvente de extracción. Aquí, se divulga que también es posible añadir un inhibidor de polimerización o un agente de transferencia de cadena de polimerización en un disolvente de extracción.

35 JP 10251662 A divulga un proceso para separar dienos conjugados mediante destilación extractiva de una fracción de petróleo que contiene dienos conjugados con una torre de destilación extractiva, midiéndose la concentración de oxígeno en la fracción y en el extractante; se calcula el peso de oxígeno de entrada a partir de las concentraciones de oxígeno medidas y las cantidades de fracción y extractante suministradas; y se controla la cantidad de un inhibidor de polimerización suministrado a la torres en proporción del peso de oxígeno de entrada.

40 Sin embargo, de acuerdo con el método descrito en estas publicaciones, en algunos casos se añade una cantidad más que necesaria de inhibidor de polimerización para suprimir la generación de polímero palomita de maíz dentro del aparato, consecuentemente, los costes de separación y purificación tienden a incrementarse.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método y un aparato para separar y purificar dienos conjugados, capaz de suprimir de forma eficaz y estable la generación de polímero palomita de maíz en el aparato.

De acuerdo con la presente invención, un método de separación y purificación de dienos conjugados comprende los pasos de:

50 obtención de un primer producto de fondo mediante destilación de una mezcla de hidrocarburos incluyendo 80% o más dienos conjugados bajo un ambiente en presencia de un inhibidor de polimerización en una columna de destilación de baja ebullición;

obtención de un segundo producto de fondo mediante destilación de dicho primer producto de fondo bajo un ambiente en presencia de un inhibidor de polimerización en una columna de destilación de alta ebullición;

medida de cada una de las concentraciones de los inhibidores de polimerización incluyendo dicho primer producto de fondo y segundo producto de fondo; y

- 5 control de la concentración del inhibidor de polimerización incluido en dicho primer producto de fondo y/o segundo producto de fondo cambiando una cantidad de suministro del inhibidor de polimerización a dicha columna de destilación de baja ebullición y/o dicha columna de destilación de alta ebullición de acuerdo con la concentración medida del inhibidor de polimerización.

Para lograr el proyecto anterior, un aparato para separación y purificación de dienos conjugados que se usa en la presente invención comprende

- 10 una columna de destilación de baja ebullición para la obtención de un primer producto de fondo mediante la destilación de una mezcla de hidrocarburos incluyendo 80% o más dienos conjugados bajo un ambiente en presencia de un inhibidor de polimerización;

una columna de destilación de alta ebullición para la obtención de un segundo producto de fondo mediante la destilación del primer producto de fondo bajo un ambiente en presencia de un inhibidor de polimerización;

- 15 unos medios de medición para medir cada concentración de los inhibidores de polimerización incluidos en el primer producto de fondo y segundo producto de fondo respectivamente;

un sistema de suministro para suministrar un inhibidor de la polimerización reciente a la columna de destilación de baja ebullición y/o columna de destilación de alta ebullición; y

- 20 unos medios de control para controlar la concentración del inhibidor de polimerización incluido en el primer producto de fondo y/o segundo producto de fondo cambiando la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización hacia la columna de destilación de baja ebullición y/o columna de destilación de alta ebullición de acuerdo con la medida de la concentración del inhibidor de polimerización.

- 25 En la presente invención, es preferible usar un aparato de análisis, tal como un cromatógrafo de iones, un cromatógrafo de líquidos y un cromatógrafo de gases, para medir la concentración del inhibidor de polimerización.

- 30 En la presente invención, como método para cambiar la cantidad suministrada de inhibidor de polimerización a la columna de destilación, por ejemplo, cuando la concentración medida del inhibidor de polimerización excede el valor superior extremo de un intervalo de referencia, la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización a la columna de destilación podría ser disminuida, mientras que cuando la concentración medida del inhibidor de polimerización esté por debajo de valor inferior extremo de un intervalo de referencia, la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización a la columna de destilación podría ser incrementada. En la presente invención, un medio para cambiar la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización en la columna de destilación se puede controlar manualmente o automáticamente.

- 35 En la presente invención, como método para cambiar una etapa de suministro de inhibidor de polimerización a una columna de destilación, por ejemplo, cuando la concentración medida del inhibidor de polimerización excede el valor superior extremo de un intervalo de referencia, la etapa de suministro del inhibidor de polimerización a la columna de destilación se podría reducir, mientras que cuando la concentración medida del inhibidor de polimerización esté por debajo de valor inferior extremo de un intervalo de referencia, la etapa de suministro del inhibidor de polimerización a la columna de destilación se podría elevar. En la presente invención, un medio para cambiar la etapa de suministro del inhibidor de polimerización a la columna de destilación se puede controlar manualmente o automáticamente.

- 45 Una mezcla de hidrocarburos incluyendo dienos conjugados, que se puede aplicar a la presente invención es normalmente una mezcla de hidrocarburos incluyendo dienos conjugados de C4 o más obtenidos mediante ruptura de nafta y separación de etileno, propileno y otros hidrocarburos C2 y C3, preferiblemente una fracción de hidrocarburo C4 o una fracción de hidrocarburos C5, más preferiblemente una fracción de hidrocarburos C4 que incluya butadieno o una fracción de hidrocarburos C5 que incluya isopreno.

- 50 En una mezcla de hidrocarburos incluyendo dienos conjugados, que se puede aplicar a la presente invención, el contenido (concentración) de dienos conjugados se aumenta previamente mediante destilación extractiva o así. En este caso, los dienos conjugados incluidos en la mezcla de hidrocarburos son normalmente, 80% o más, preferiblemente, 90% o más, y más preferiblemente, 95% o más.

Un inhibidor de polimerización, el cual se puede usar en la presente invención, se usa para suprimir la generación de polímero palomita de maíz dentro del aparato y no está limitado particularmente.

Concretamente, como para inhibir y suprimir la polimerización mediante radicales de barrido con radicales estables, 1,1-difenil-2-picrilhidrazil, 1,3,5-trifenil ferudacil, 2,6-di-t-butilo- α -(3,5-di-t-butilo-4-oxo-2,5-cyclohexadieno-1-indeno)-p-toliloxi, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona-1-oxil, N-(3-N-oxianilino-1,3-dimetilbutadieno)-óxido de anilina, 2-(2-cianopropil)-ferudacil; como para inhibir y suprimir la polimerización mediante una reacción de transferencia de cadena, unos que hayan activado el enlace NH tales como difenilpicrilhidracina, difenilamina, dietilhidroxilamina, dimetilhidroxilamina, metiletilhidroxilamina, dipropilhidroxilamina, dibutilhidroxilamina, dipentilhidroxilamina; unos que hayan activado el enlace OH del fenol tales como hidroxiquinona y t-butilcatecol; ditiobenzoildisulfuro,p,p'-ditolil trisulfuro,p,p'-tioliltetrasulfuro, dibencil tetrasulfuro, 1,2-benzantraceno, tetraceno; derivados de benzoquinona tales como cloranil, p-benzoquinona, 2,6-diclorobenzoquinona, 2,5-dicloro benzoquinona, compuestos con grupos nitro tales como furfuralideno-malonitrilo y m-dinitrobenceno, compuestos nitrosos tales como nitrosobenceno, 2-metil-2-nitrosopropeno; además, sales de metal tales como cloruro férrico y bromuro férrico se ejemplizan.

Aparte de los inhibidores de polimerización mencionados, unos que inhiben y suprimen la polimerización mediante una reacción de transferencia de cadena, particularmente se prefiere alquilhidroxilamina di-inferior. Concretamente, se prefiere dietilhidroxilamina.

Además, estos inhibidores de polimerización se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más. Una cantidad de inhibidor de polimerización está normalmente entre 0.1 a 200 ppm en función del peso de una mezcla de hidrocarburos incluyendo dienos conjugados. Un método de empleo de un inhibidor de polimerización no está limitado particularmente y se podría lograr simplemente trayendo los dienos conjugados o la mezcla de hidrocarburos incluyendo dienos conjugados en contacto con el inhibidor de la polimerización.

Funcionamiento y efecto de la invención

En un método de separación y purificación de dienos conjugados usando aparatos de separación y purificación de acuerdo con la presente invención, se mide la concentración del inhibidor de polimerización incluido en un producto de fondo retirado después de una destilación, y se cambia una cantidad suministrada del inhibidor de polimerización a la columna de destilación respecto a los mismos. Por lo tanto, es posible suministrar un inhibidor de polimerización en la cantidad exacta requerida para suprimir la generación de polímero palomita de maíz dentro del aparato, y la generación del polímero palomita de maíz se puede suprimir eficaz y establemente. Como resultado, los costes de separación y purificación de dienos conjugados se pueden reducir en comparación con las técnicas convencionales.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama de bloques que muestra un ejemplo de un sistema de separación y purificación usando un aparato de separación y purificación empleado en la presente invención.

2	un sistema de separación y purificación
8	una columna de destilación extractiva
35	De 8d a 8e, 8h una línea
82a	una línea de reflujo
8i	una válvula de ajuste de la cantidad suministrada
14	una columna de destilación de baja ebullición
16	una columna de destilación de alta ebullición
40	De 16a a 16d, 16f una línea
162a	una línea de reflujo
163a	un condensador
16e	una válvula de ajuste de la cantidad suministrada
22a, 22b	un dispositivo de control (medios de control)
45	De 18a a 18a un dispositivo, de análisis de cromatografía de líquidos o de cromatografía de gases (dispositivo de medida)

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación, se explicaran en detalle un aparato para separar y purificar dienos conjugados usado en la presente invención y un método de separación y purificación de dienos conjugados de acuerdo a la presente invención, basados en los aspectos de la invención mostrados en las figuras. En la realización presente de la invención, como un ejemplo de un aparato para separar y purificar dienos conjugados; se hace una explicación tomando como ejemplo de aparato de separación y purificación empleado para purificar un butadieno altamente concentrado procedente de una fracción de hidrocarburo C4 en la cual la concentración de butadieno se aumenta previamente mediante destilación fraccionada o así.

Sistema de separación y purificación 2

Como muestra la FIG. 1, un sistema de separación y purificación 2 de acuerdo a la realización presente de la invención comprende una columna de destilación de baja ebullición 14 y una columna de destilación de alta ebullición 16. La columna de destilación de baja ebullición 14 es una columna para llevar a cabo la destilación de una fracción de hidrocarburo C4 en la cual la concentración de butadieno se aumenta y se retira una primera porción de destilación y un primer producto de fondo, el cual se conecta a la columna de destilación de alta ebullición 16 posteriormente explicada mediante una línea 16a. La línea 16a está provista con un dispositivo de análisis cromatógrafo de líquidos o cromatógrafo de gases (dispositivo de medida) 18a para medir la concentración de inhibidor de polimerización incluido en el primer producto de fondo fluyendo allí, y la concentración medida del inhibidor de polimerización se envía como una señal de salida predeterminada al dispositivo de control (medios de control) 22a. De acuerdo con la realización presente de la invención, en una línea de reflujo 82a provista cerca de la parte superior del cuerpo de la columna de destilación extractiva 8, se conecta una línea 8h para el suministro de inhibidor de polimerización.

En la línea 8h, se proporciona una válvula de ajuste de la cantidad suministrada 8i para ajustar la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización, y la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización se puede ajustar en base a la señal de salida enviada desde el dispositivo de control 22e.

Una columna de destilación de baja ebullición 14 comprende generalmente un cuerpo de columna, un condensador para enfriar el vapor agotado desde la parte superior del cuerpo de la columna y condensarlo a un líquido, un tambor de reflujo para almacenaje de la porción de destilación condensada a líquido por el condensador, una línea de reflujo para re-suministrar una parte de la porción de destilación almacenada en el tambor de reflujo hasta cerca de la parte superior del cuerpo de la columna, y una re-caldera dispuesta en la parte inferior del cuerpo de la columna, pero éstos son omitidos en la figura de la realización presente de la invención. Una forma de la columna de destilación puede ser, por ejemplo, cualquiera de columna de plato donde dentro el cuerpo de la columna se divide mediante bandejas horizontales, de modo que el contacto entre el líquido y el vapor se hace gradualmente, o una columna empaquetada rellena con un relleno para un movimiento de material eficiente entre las diferentes fases, etc. La precisión de la destilación (capacidad de separar aquellos con puntos de ebullición próximos) se hace mayor según el número de bandejas horizontales de etapa se hace mayor, sin embargo, cuando el número es demasiado grande, el coste se incrementa, por lo que se selecciona considerando un balance entre la capacidad y el coste.

Obsérvese que el número de referencia "8d" en la FIG. 1 es una línea de extracción de los disolventes de extracción desde una columna de destilación extractiva 8 en la parte inferior del cuerpo de la columna y el número de referencia "16i" es una línea de extracción de la primera porción de destilación desde el tambor de reflujo (no mostrado).

La columna de destilación de alta ebullición 16 es una columna para destilar el primer producto de fondo suministrado a través de la línea 16a y extraer una segunda porción de destilación y un segundo producto de fondo. Cerca de la parte más superior de la columna de destilación de alta ebullición 16, se conecta una línea 16d para suministrar inhibidor de polimerización. Concretamente, de acuerdo con la realización presente de la invención, la línea 16d no está conectada a la línea de reflujo 162a donde se extrae la segunda porción de destilación desde la parte superior del cuerpo de la columna de la porción de destilación de alta ebullición 16. Además, de acuerdo con la realización presente de la invención, la posición de conexión de la línea 16d a la columna de destilación de /alta ebullición 16, concretamente, la posición de suministro del inhibidor de polimerización a la columna de destilación de alta ebullición 16 es móvil en movimiento hacia arriba y abajo en respuesta de una señal de salida desde el dispositivo de control 22b. La línea 16d está provista con una válvula de ajuste de la cantidad suministrada 16e para ajustar una cantidad suministrada del inhibidor de polimerización, y la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización se puede ajustar en base a la señal de salida enviada desde el dispositivo de control 22a.

Cerca de la etapa más superior de la columna de destilación de alta ebullición 16, se conecta una línea 16c para extraer la segunda porción de destilación. La línea 16c está provista con un dispositivo de análisis cromatógrafo de líquidos o cromatógrafo de gases (dispositivo de medida) 18c para medir la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en la segunda porción de destilación fluyendo allí, y la concentración medida del inhibidor de polimerización se envía como una señal de salida predeterminada a un dispositivo de control (medios de

control) 22b. Cerca de la etapa inferior de la columna de destilación de alta ebullición 16, se conecta una línea 16b para extraer el segundo producto de fondo. La línea 16b está provista con un dispositivo de análisis cromatógrafo de líquidos o cromatógrafo de gases (dispositivo de medida) 18b para medir la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en el segundo producto de fondo fluyendo allí, y la concentración medida del inhibidor de polimerización se envía como una señal de salida predeterminada a un dispositivo de control (medios de control) 22a. Una forma de la columna de destilación de alta ebullición 16, como se menciona anteriormente, puede ser una columna de platos o una columna empaquetada. Cuando se usa una columna de platos, el número de bandejas de etapa se selecciona considerando el balance entre la capacidad y el coste del mismo modo que con la columna de destilación de baja ebullición 14 mencionada anteriormente.

10 Efectos

Un sistema de separación y purificación 2 de acuerdo a la realización presente de la invención muestra los efectos siguientes.

La columna de destilación de baja ebullición 14 se suministra con una fracción de hidrocarburo C4 en la cual la concentración de butadieno se aumenta a través de una línea 8e y una línea de reflujo 82a dispuesta cercana a la parte superior de la columna de destilación extractiva 8. Además, la columna de destilación de baja ebullición 14 se suministra con el inhibidor de polimerización a través de la línea 8e, el cual procede de la línea 8h y se mezcla con la fracción de hidrocarburo C4 en la línea de reflujo 82e. Una posición de suministro de la fracción de hidrocarburo C4 y el inhibidor de polimerización a la columna de destilación de baja ebullición 14 no está particularmente limitada, pero normalmente es en aproximadamente una etapa media. Además, el inhibidor de polimerización se suministra preferiblemente antes del condensador en la línea de reflujo 82a y se mezcla con la fracción de hidrocarburo C4. Sin embargo, el inhibidor de polimerización se puede suministrar desde otra posición, tal como la línea 8e. También, la línea 8h se puede conectar directamente a la columna de destilación de baja ebullición 14 y el inhibidor de polimerización y la fracción de hidrocarburo C4 se pueden suministrar por separado. Conjuntamente con el suministro de la fracción de hidrocarburo C4 y el inhibidor de polimerización, la destilación se realiza calentando por medio de la re-caldera (no mostrada) dispuesta en la parte inferior de la columna de destilación de baja ebullición 14. Una presión dentro de la columna de destilación de baja ebullición 14 no está limitada particularmente y es normalmente de entre 4 y 6 atms. (405 a 608 kPa) y una temperatura en la parte inferior es el punto de ebullición bajo la presión. Desde la parte superior de la columna de destilación de baja ebullición 14, se extrae una porción de destilación que incluye mucho metil acetileno, se condensa la porción de destilación en el condensador (no mostrado), una parte del mismo es refluída para devolverse a la parte superior de la columna de destilación de baja ebullición 14, y la porción restante se extrae como una primera porción de destilación a través de la línea 16f. Por otro lado, desde la parte inferior de la columna de destilación de baja ebullición 14, la fracción que incluye mucho más butadieno, cis-2-buteno y penteno se extrae como el primer producto de fondo y se suministra a la columna de destilación de alta ebullición 16 a través de la línea 16a. Y la columna de destilación de alta ebullición 16 se suministra con el inhibidor de polimerización a través de la línea 16d.

Una posición de suministro del primer producto de fondo a la columna de destilación de alta ebullición 16 no está particularmente limitada, pero normalmente es en una etapa media aproximada y una posición de suministro del inhibidor de polimerización a la columna de destilación de alta ebullición 16 es preferiblemente en una etapa superior.

El inhibidor de polimerización empleado aquí es preferible no mezclarlo con butadieno de alta pureza, el cual podría ser un material de polibutadieno. Cuando la posición de suministro del inhibidor de polimerización se convierte más alta, el efecto del inhibidor de polimerización en el polímero palomita de maíz también se hace mayor, sin embargo, el inhibidor de polimerización se responsabilizaba de mezclarse con butadieno de alta pureza. Cuando la posición de suministro del inhibidor de polimerización se convierte más baja, el inhibidor de polimerización era difícil de mezclar con butadieno de alta pureza, sin embargo, el efecto del inhibidor de polimerización en el polímero palomita de maíz también se hace menor.

Concretamente, por ejemplo, cuando se usa como columna de destilación de alta ebullición 16 la columna de platos, la posición de suministro está preferiblemente en la primera etapa desde la parte superior. Conjuntamente con el suministro del primer producto de fondo y el inhibidor de polimerización, la destilación se lleva a cabo calentando con la re-caldera (no mostrada) dispuesta en la parte inferior de la columna de destilación de alta ebullición 16. La presión dentro de la columna de destilación de alta ebullición 16 no está limitada particularmente, pero es normalmente es de entre 4 y 6 atms. (405 a 608 kPa) y la temperatura en la parte inferior es el punto de ebullición X bajo la presión. Desde la parte inferior de la columna de destilación de alta ebullición 16, se extrae la fracción que incluye mucho más cis-2-butadieno alto y penteno como el segundo producto de fondo y se recupera a través de la línea 16b.

Por otro lado, se extrae una fracción que incluye mucho butadieno altamente concentrado desde la parte superior de la columna de destilación de alta ebullición 16, y la fracción se condensa en el condensador 163a. Una parte de la misma se devuelve a la parte superior de la columna de destilación de alta ebullición 16 a través de la línea de reflujo 162a, y la porción restante se extrae como porción de destilación a través de la línea 16c. Finalmente,

la segunda porción de destilación extraída desde la línea 16c se suministra como butadieno de alta pureza a un material de polibutadieno, etc.

En la realización presente de la invención, la línea 16a está provista con un dispositivo de análisis cromatógrafo de líquido o cromatógrafo de gas (dispositivo de medida) 18a para medir la concentración de un inhibidor de polimerización incluido en el primer producto de fondo. La concentración medida del inhibidor de polimerización se envía como una señal de salida (un valor de concentración) al dispositivo de control 22a, donde el valor de concentración se compara con un intervalo de referencia (concentración en un intervalo predeterminado). La concentración del intervalo de referencia depende del tipo de inhibidor de polimerización, sin embargo, con dietilhidroxilamina, está entre 1 a 20 ppm preferiblemente, y entre 5 a 10 ppm más preferiblemente. Como resultado, cuando la concentración realmente medida se considera que está por encima del valor superior límite, el dispositivo de control 22a envía a las válvulas 8i una señal para disminuir la cantidad de suministro del inhibidor de polimerización en la columna de destilación de baja ebullición 14. Inversamente, cuando la concentración del inhibidor de polimerización incluido en el primer producto de fondo fluyendo en la línea 16a se considera que está por debajo del valor inferior límite, el dispositivo de control 22a envía a las válvulas 8i una señal para incrementar la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización a la columna de destilación de baja ebullición 14. En la realización presente de la invención, como se explica anteriormente, el control de encendido y apagado se hace para ajustar la concentración del inhibidor de polimerización incluido en el primer producto inferior fluyendo en la línea 16a para que esté en un intervalo de referencia, pero podría controlarse mediante otro algoritmo de control, por ejemplo, control proporcional, control por integral proporcional, control por diferenciación de integral proporcional, control difuso y control adaptativo, etc.

En la realización presente de la invención, la línea 16b está provista con un dispositivo de análisis cromatógrafo de líquido o cromatógrafo de gases (dispositivo de medida) 18b para medir la concentración de un inhibidor de polimerización incluido en el segundo producto de fondo. La concentración medida del inhibidor de polimerización se envía como una señal de salida (un valor de concentración) al dispositivo de control 22a, donde el valor de concentración se compara con un intervalo de referencia (concentración en un intervalo predeterminado). La concentración del intervalo de referencia depende del tipo de inhibidor de polimerización, sin embargo, con dietilhidroxilamina, está entre 500 a 10000 ppm preferiblemente, y entre 1500 y 8000 ppm más preferiblemente. Como resultado, cuando la concentración realmente medida se considera que está por encima del valor superior límite, el dispositivo de control 22a envía a las válvulas 16e una señal para disminuir la cantidad de suministro del inhibidor de polimerización en la columna de destilación de alta ebullición 16. Después de un tiempo predeterminado bajo estas condiciones, cuando la concentración del inhibidor de polimerización incluido en el segundo producto de fondo fluyendo en la línea 16b se considera que está por debajo del valor inferior límite, el dispositivo de control 22a envía a las válvulas 16e una señal para incrementar la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización a la columna de destilación de alta ebullición 16.

En la realización presente de la invención, como se explica anteriormente, el control de encendido y apagado se hace para ajustar la concentración del inhibidor de polimerización incluido en el segundo producto de fondo fluyendo en la línea 16b para que esté en un intervalo de referencia, pero podría controlarse mediante otro algoritmo de control anteriormente mencionado. Además, en la realización presente de la invención, la línea 16c está provista con un dispositivo de análisis cromatógrafo de líquido o cromatógrafo de gases (dispositivo de medida) 18c para medir la concentración de un inhibidor de polimerización incluido en la segunda porción de destilación. La concentración medida del inhibidor de polimerización se envía como una señal de salida (un valor de concentración) al dispositivo de control 22b, donde el valor de concentración se compara con un valor de referencia. El valor de referencia es de 2 ppm o menos preferiblemente, y de 1 ppm o menos más preferiblemente. Como resultado, cuando la concentración realmente medida se considera que está por encima del valor de referencia, el dispositivo de control 22b envía a la línea 16d una señal para disminuir la etapa de suministro del inhibidor de polimerización en la columna de destilación de alta ebullición 16.

En la realización presente de la invención, como se explica anteriormente, el control de encendido y apagado se hace para ajustar la concentración del inhibidor de polimerización incluido en la segunda porción de destilación fluyendo en la línea 16c para que esté en un valor de referencia, pero podría controlarse mediante otro algoritmo de control anteriormente mencionado.

Nótese que la concentración medida del inhibidor de polimerización, como se menciona anteriormente, no se hace necesariamente en modo en línea. La medida se puede realizar en modo fuera de línea, es decir, extrayendo una pequeña cantidad de la porción de destilación desde cada línea, midiendo la concentración de la porción de destilación en un lugar diferente, e insertando el resultado medido a los dispositivos de control 22a y 22b.

El sistema de separación y purificación 2 de acuerdo a la realización presente de la invención muestra los efectos descritos anteriormente, y es posible suministrar un inhibidor de polimerización en la proporción justa requerida para suprimir la generación del polímero palomita de maíz, y la generación del polímero palomita de maíz se puede suprimir de forma eficiente y estable. Como resultado, se puede separar y purificar butadieno de alta pureza con un coste menor en comparación con los casos convencionales.

5 También en la realización presente de la invención, midiendo la concentración del inhibidor de polimerización incluido en el primer y segundo productos de fondo fluyendo en la línea 16a y en la línea 16b y la segunda porción de destilación extraída desde la línea 16c usando un dispositivo de análisis cromatógrafo de líquido y cromatógrafo de gases 18a a 18c, la medición de la concentración del inhibidor de polimerización se puede hacer fácilmente y efectivamente. Nótese que en la realización presente de la invención, como las señales de salida se envían continuamente desde los dispositivos de análisis 18a y 18b hacia el dispositivo de control 22a y desde el dispositivo de análisis 18c hacia el dispositivo de control 22b respectivamente, las operaciones antes mencionadas se llevan a cabo continuamente en los dispositivos de control 22a y 22b. Sin embargo, un método en el cual el intervalo de medida se establece desde varias horas a varios días para enviar las señales a los dispositivos de control 22a y 22b (control digital) es más económico.

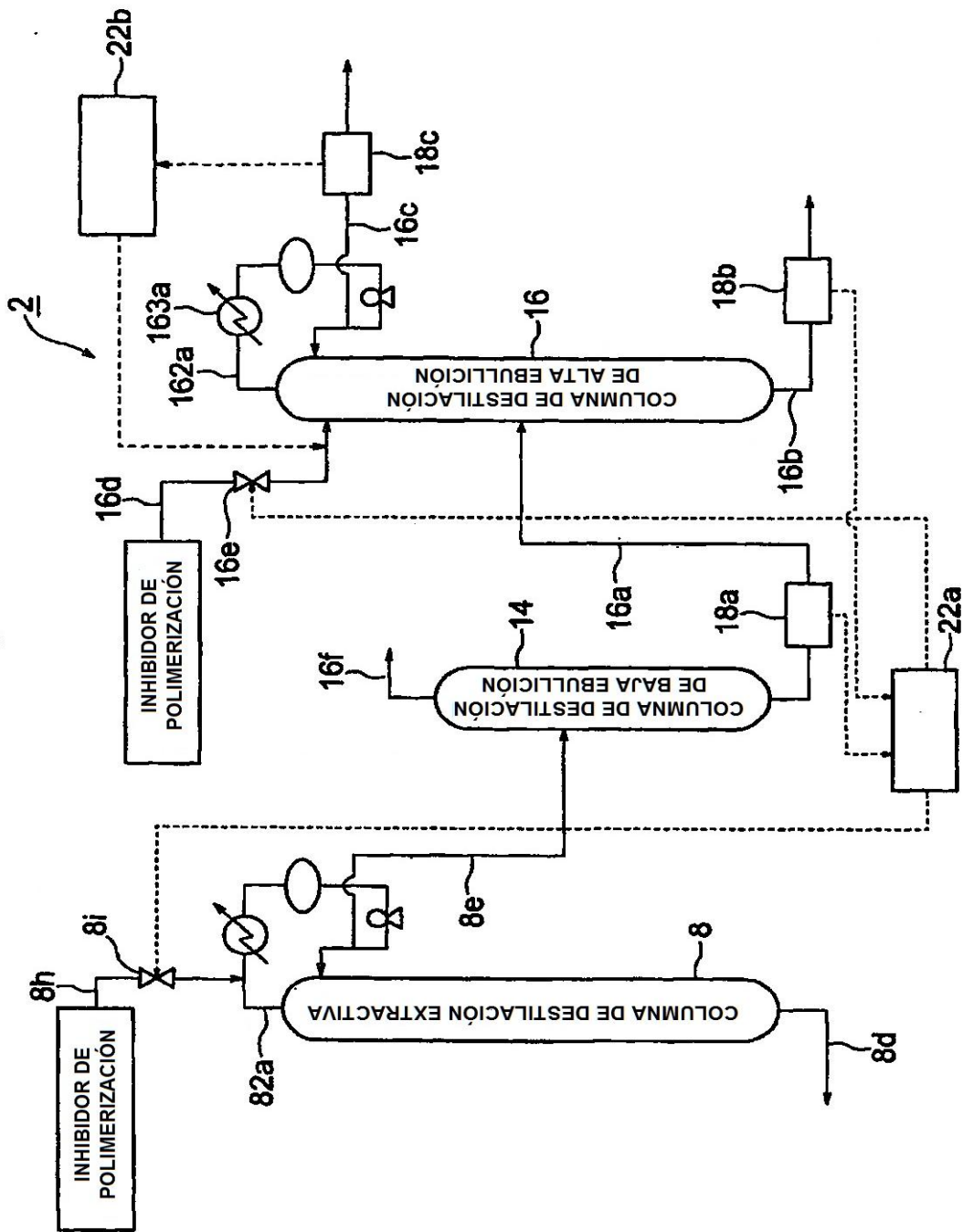
10

Los aspectos de la presente invención se explicaron anteriormente. La presente invención se puede llevar a cabo naturalmente en varias realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones presentes. Por ejemplo, en la realización anterior de la invención, X butadieno se separa y purifica desde una fracción de hidrocarburo C4, pero isopropeno se puede separar y purificar también desde una fracción de hidrocarburo C5.

REIVINDICACIONES

1. Un método de separación y purificación de dienos conjugados, que comprende los pasos de:
5 obtención de un primer producto de fondo mediante destilación de una mezcla de hidrocarburos incluyendo 80% o más de dienos conjugados en un ambiente con presencia de un inhibidor de polimerización en una columna de destilación de más baja ebullición;
obtención de un segundo producto de fondo mediante destilación de dicho primer producto de fondo en un ambiente con presencia de un inhibidor de polimerización en una columna de destilación de más alta ebullición;
10 medición de cada una de las concentraciones de los inhibidores de polimerización incluidos en dicho primer producto de fondo y segundo producto de fondo respectivamente; y
control de la concentración del inhibidor de polimerización incluido en dicho primer producto de fondo y/o segundo producto de fondo cambiando una cantidad de suministro del inhibidor de polimerización a dicha columna de destilación de más baja ebullición y/o a dicha columna de destilación de más alta ebullición de acuerdo con la concentración medida del inhibidor de polimerización.
15
2. El método de separación y purificación de dienos conjugados según la reivindicación 1 donde la concentración de los dienos conjugados es del 90% o más.
3. El método de separación y purificación de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 donde el inhibidor de polimerización es una di-*alquil*hidroxilamina inferior.
20
4. El método de separación y purificación de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el peso del inhibidor de la polimerización es de 0.1 a 200 ppm basado en el peso de una mezcla de hidrocarburo incluyendo dienos conjugados.
25
5. El método de separación y purificación de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde una mezcla de hidrocarburo incluyendo dienos conjugados es una mezcla de hidrocarburo incluyendo dienos conjugados de C4 o más.
30
6. El uso de un aparato para separar y purificar dienos conjugados, donde el aparato comprende
una columna de destilación de más baja ebullición para la obtención de un primer producto de fondo mediante la destilación de una mezcla de hidrocarburos incluyendo 80% o más de dienos conjugados en un ambiente con presencia de un inhibidor de polimerización;
35 una columna de destilación de más alta ebullición para la obtención de un segundo producto de fondo mediante la destilación de dicho primer producto de fondo en un ambiente con presencia de un inhibidor de polimerización;
unos medios de medición para medir cada concentración de los inhibidores de polimerización incluidos en dichos primer y segundo productos de fondo respectivamente;
40 un sistema de suministro para suministrar un inhibidor de la polimerización de nuevo a dicha columna de destilación de más baja ebullición y/o a dicha columna de destilación de más alta ebullición; y
unos medios de control para controlar la concentración del inhibidor de polimerización incluido en el primer producto de fondo y/o segundo producto de fondo cambiando la cantidad suministrada del inhibidor de polimerización hacia dicha columna de destilación de más baja ebullición y/o columna de destilación de más alta ebullición de acuerdo con dicha medida de la concentración del inhibidor de polimerización.
45
7. El uso del aparato para separación y purificación de dienos conjugados según la reivindicación 6 donde los medios de medición para medir dicha concentración son un aparato de análisis cromatógrafo de líquidos o un aparato de análisis cromatógrafo de gases.
50

FIG. 1



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- JP 50112304 A [0003]
- JP 56081526 A [0004]
- JP 4519682 B [0004]
- JP 10251662 A [0005]