

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 799**

51 Int. Cl.:  
**C07C 7/08** (2006.01)  
**C07C 11/167** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05701352 .6**  
96 Fecha de presentación: **04.02.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1718585**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de 1,3-butadieno crudo**

30 Prioridad:  
**06.02.2004 DE 102004005930**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.07.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**HEIDA, Bernd**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 384 799 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de 1,3-butadieno crudo

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 1,3-butadieno crudo mediante destilación por extracción con un disolvente selectivo a partir de una fracción con 4 átomos de carbono, que contiene acetilenos con 4 átomos de carbono como componentes secundarios en una columna de pared separadora, o en columnas acopladas térmicamente.

La obtención de 1,3-butadieno a partir de una fracción con 4 átomos de carbono es un problema técnico de destilación complicado debido a las bajas diferencias de componentes de la fracción con 4 átomos de carbono en las volatilidades relativas. Por lo tanto, la separación se lleva a cabo mediante una denominada destilación por extracción, es decir, una destilación bajo adición de un agente de extracción que presenta un punto de ebullición más elevado que la mezcla a separar, y que aumenta las diferencias en las volatilidades relativas de componentes a separar. Mediante empleo de un agente de extracción apropiado, a partir de la citada fracción con 4 átomos de carbono, por medio de destilación por extracción, se puede obtener una fracción de 1,3-butadieno cruda, que se purifica adicionalmente a continuación en columnas de destilación pura.

En el presente caso se denomina 1,3-butadieno crudo una mezcla de hidrocarburos que se obtuvo a partir de una fracción con 4 átomos de carbono, a partir de la que se separó al menos un 90 % en peso de la suma de butanos y butenos, preferentemente al menos un 98 % en peso de la suma de butanos y butenos, de modo especialmente preferente al menos un 99 % en peso de la suma de butanos y butenos, y simultáneamente al menos un 90 % en peso de acetilenos con 4 átomos de carbono, preferentemente al menos un 96 % en peso de acetilenos con 4 átomos de carbono, de modo especialmente preferente al menos un 99 % en peso de acetilenos con 4 átomos de carbono. El 1,3-butadieno crudo contiene el producto de valor 1,3-butadieno frecuentemente en una fracción de al menos un 80 % en peso, preferentemente un 90 % en peso, de modo especialmente preferente más de un 95 % en peso, resto impurezas.

Por el contrario, se denomina 1,3-butadieno puro una mezcla de hidrocarburos que contiene el producto de valor 1,3-butadieno en una fracción de al menos un 98 % en peso, preferentemente de al menos un 99,5 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo entre un 99,7 y un 99,9 % en peso, resto impurezas.

Por la DE-A 101 05 660 es conocido un procedimiento con acondicionamiento constructivo de instalaciones simplificado frente a procedimientos más antiguos: la separación de la fracción con 4 átomos de carbono se efectúa en una columna de pared separadora con pared separadora que se extiende hasta el extremo superior de la columna de pared separadora, y una columna de lavado por extracción pre-conectada a la columna de pared separadora. Según el procedimiento de la DE A 101 05 660, de la cola de la columna de pared separadora empleada para la destilación por extracción se extrae una corriente de disolvente parcialmente desgasificada. El concepto "disolvente parcialmente desgasificado" es conocido en este caso por el especialista activo en la destilación por extracción para la obtención de 1,3-butadieno, y denomina un disolvente selectivo que contiene aún componentes disueltos de la fracción con 4 átomos de carbono a separar, y precisamente los componentes que presentan la máxima afinidad con el disolvente selectivo. Entre estos cuentan en especial los acetilenos con 4 átomos de carbono, sobre todo etilacetileno y vinilacetileno.

No obstante, una corriente de disolvente sólo parcialmente desgasificada no se puede reciclar en la destilación por extracción, ya que en caso contrario se acumularían acetilenos nocivos para la especificación. Por lo tanto, la corriente de cola extraída de la columna de pared separadora, antes del reciclaje en la destilación por extracción, se debería alimentar en primer lugar a una columna de desgasificado, como es conocida, por ejemplo, por la DE-A 27 24 365, que se acciona a presión más reducida frente a la columna de cuya cola se extrae la corriente parcialmente desgasificada. En la columna de desgasificado se efectúa la elaboración de la corriente de disolvente parcialmente desgasificada, bajo obtención de un disolvente purificado, es decir, completamente desgasificado, en la cola y una corriente de hidrocarburo en la cabeza de la columna de desgasificado, que se devuelve a la zona inferior de la columna de destilación por extracción a través de un compresor. Los acetilenos se excluyen a través de una corriente lateral.

No obstante, según el procedimiento de la DE-A 27 24 365, la corriente de cola extraída de la pared separadora, que se alimenta a la columna de desgasificado, contiene también cantidades considerables del producto de valor 1,3-butadieno, además de los acetilenos con 4 átomos de carbono. El 1,3-butadieno llega a la corriente de cabeza de la columna de desgasificado, que no se puede desechar en un modo de operación económico, sino que se devuelve a través de un compresor a la destilación por extracción, que se realiza a presión más elevada frente al desgasificador. El compresor tiene un consumo de energía elevado, por lo tanto, también el procedimiento de la DE-A 27 24 365 era ya un progreso frente a procedimientos más antiguos, según los cuales eran necesarios compresores con consumo de energía triple. No obstante, en el momento de la solicitud de la DE-A 27 24 365, el especialista no sabía que se puede realizar un control de procedimiento que puede prescindir completamente del compresor de modo sencillo desde el punto de vista técnico.

En la DE-A 103 22 655 se describe un procedimiento según el cual, a través de la regulación de la alimentación de energía en la columna de pared separadora a través del evaporador de cola de la misma, así como el diseño del número de etapas de separación teóricas en la zona de la columna inferior común, se ajusta el régimen de la columna de pared separadora de modo que a partir de la columna de pared separadora se puede extraer una corriente de cola que contiene ya disolvente purificado.

La US 2003/0181772 da a conocer un proceso para la elaboración de una fracción con 4 átomos de carbono.

Correspondientemente se suprime la columna de desgasificado, así como el compresor para la recirculación de corriente que contiene 1,3-butadieno, en la destilación por extracción.

Bajo el concepto disolvente purificado o disolvente completamente desgasificado, en el presente caso se entiende un disolvente que está enriquecido en componentes de la fracción con 4 átomos de carbono en tal medida que es apropiado para empleo como disolvente selectivo para la destilación por extracción de una fracción con 4 átomos de carbono, cumpliéndose las especificaciones predeterminadas para 1,3-butadieno crudo refinado 1. En este caso, los componentes clave son acetilenos con 4 átomos de carbono, en especial etilacetileno y vinilacetileno.

Por otro lado, era tarea de la invención poner a disposición un procedimiento mejorado para la destilación por extracción de 1,3-butadieno crudo en régimen sin compresor, que garantizara en especial menos impurificación en las columnas, una seguridad de operación y una rentabilidad elevada. Correspondientemente se encontró un procedimiento para la obtención de 1,3-butadieno crudo mediante destilación por extracción con un disolvente selectivo a partir de una fracción con 4 átomos de carbono, que contiene acetilenos con 4 átomos de carbono como componentes secundarios, que se lleva a cabo en una columna de pared separadora con un evaporador de cola, en el que está dispuesta una pared separadora en el sentido longitudinal de la columna bajo formación de una primera zona parcial, una segunda zona parcial, y una zona de columna inferior común, y a la que está pre-conectada una columna de lavado por extracción, que está caracterizado porque la alimentación de energía en la columna de pared separadora a través del evaporador de cola se regula de modo que a partir de la columna de pared separadora se extrae una corriente de cola, que contiene disolvente cargado con acetilenos con 4 átomos de carbono, cuya fracción en 1,3-butadieno está limitada como máximo a 0,1 hasta 2 veces la fracción de acetilenos con 4 átomos de carbono, de modo que la pérdida de 1,3-butadieno es aceptable desde el punto de vista económico, y de modo que la corriente de cola se alimenta a un desgasificador de acetileno, y en el desgasificador de acetileno se destilan los acetilenos con 4 átomos de carbono a través de la cabeza, y se obtiene disolvente purificado como corriente de cola.

Se descubrió que es posible separar en la columna de pared separadora la fracción predominante de hidrocarburos a partir de la fracción con 4 átomos de carbono, de modo que en el disolvente selectivo quedan esencialmente sólo los hidrocarburos más solubles en el mismo, es decir, los acetilenos con 4 átomos de carbono. Por lo tanto, únicamente es necesario separar los acetilenos con 4 átomos de carbono a partir de la corriente de cola de la columna de pared separadora, bajo obtención de un disolvente purificado, que se recicla ventajosamente en la destilación por extracción. Ya que el contenido en 1,3-butadieno en la corriente de cola de la columna de destilación por extracción se puede reducir a valores inferiores, desde el punto de vista económico se puede defender la recirculación de los mismos de nuevo a la destilación por extracción, bajo empleo de un compresor, que requiere energía elevada.

La denominada fracción con 4 átomos de carbono a emplear como mezcla de partida en el presente caso es una mezcla de hidrocarburos, predominantemente con cuatro átomos de carbono por molécula, fracciones con 4 átomos de carbono se obtienen, a modo de ejemplo en la obtención de etileno y/o propileno, mediante disociación térmica de una fracción de petróleo, como gas de petróleo licuado, gasolina ligera o gasoil. Además, en el deshidrogenado catalítico de n-butano y/o n-buteno se obtienen fracciones con 4 átomos de carbono. Las fracciones con 4 átomos de carbono contienen generalmente butanos, n-buteno, iso-buteno, 1,3-butadieno, además de cantidades reducidas de hidrocarburos con 3 y 6 átomos de carbono, así como butinos, en especial 1-butino (etilacetileno) y butenino (vinilacetileno). En este caso, el contenido en 1,3-butadieno no sobrepasa en general un 10 a un 80 % en peso, preferentemente un 20 a un 70 % en peso, en especial un 30 a un 60 % en peso, mientras que el contenido en vinilacetileno y etilacetileno no sobrepasa en general un 5 % en peso.

Para la destilación por extracción ya definida al inicio, a fin de resolver el presente problema de separación, la obtención de 1,3-butadieno a partir de la fracción con 4 átomos de carbono, como agente de extracción, es decir, como disolventes selectivos, generalmente entran en consideración sustancias o mezclas que presentan un punto de ebullición más elevado que la mezcla a separar, así como una afinidad con dobles enlaces y triples enlaces conjugados mayor que con dobles enlaces simples, así como enlaces sencillos, preferentemente disolventes dipolares, de modo especialmente preferente disolventes dipolares apróticos. Por motivos técnicos de instalación son preferentes sustancias poco corrosivas o no corrosivas.

Disolventes selectivos apropiados para el procedimiento según la invención son, por ejemplo, butirolactona, nitrilos, como acetonitrilo, propionitrilo, metoxipropionitrilo, cetonas, como acetona, furfuro, amidas de ácido alifáticas inferiores substituidas con N-alquilo, como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, N-

formilmorfolina, amidas de ácido cíclicas substituidas con N-alquilo (lactamas), como N-alquilpirrolidonas, en especial N-metilpirrolidona. En general se emplean amidas de ácido alifáticas inferiores substituidas con N-alquilo, o amidas de ácido cíclicas substituidas con N-alquilo. Son especialmente convenientes dimetilformamida, acetonitrilo, furfurol, y en especial N-metilpirrolidona.

- 5 No obstante, también se pueden emplear mezclas de estos disolventes entre sí, por ejemplo de N-metilpirrolidona con acetonitrilo, mezclas de estos disolventes con codisolventes, como agua y/o terc-butiléter, por ejemplo metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, propil-terc-butiléter, n- o iso-butyl-terc-butiléter.

10 Es especialmente apropiada N-metilpirrolidona, en el presente caso abreviada como NMP, preferentemente en disolución acuosa, en especial con un 7 a un 10 % en peso de agua, de modo especialmente preferente con un 8,3 % en peso de agua.

La destilación por extracción se lleva a cabo en una columna de pared separadora, en la que está dispuesta una pared separadora en el sentido longitudinal de la columna, bajo formación de una primera zona parcial, una segunda zona parcial y una zona de columna inferior común, y que está unida a una columna de lavado por extracción pre-conectada.

- 15 Las columnas de pared separadora se emplean de modo conocido para tareas de separación más complejas, generalmente para mezclas de al menos tres componentes, obteniéndose los componentes aislados respectivamente en forma pura. Estas presentan una pared separadora, es decir, por regla general una chapa plana orientada en el sentido longitudinal de la columna, que impide un mezclado transversal de corrientes de líquido y vapores en zonas parciales de la columna.

- 20 En el presente caso se emplea una columna de pared separadora equipada especialmente, cuya pared separadora se extiende hasta el punto superior de la columna, y por consiguiente permite un mezclado de corrientes de líquido y vapores únicamente en la zona de la columna inferior común. La denominada primera y segunda zona parcial están separadas entre sí por la pared separadora.

- 25 De modo conocido por el especialista, la columna de pared separadora se puede substituir por columnas acopladas térmicamente conectadas correspondientemente.

La columna de lavado por extracción es una columna de lavado en contracorriente. En ninguna columna existen limitaciones respecto a los elementos de inserción eficaces en separación empleables; por motivos de costes son preferentes cuerpos de relleno.

- 30 El desgasificador de acetileno es una columna de extracción; la corriente de cola cargada con acetilenos con 4 átomos de carbono de la destilación por extracción se introduce en la zona superior del desgasificador de acetileno, y a partir de la misma se desgasifican los acetilenos con 4 átomos de carbono en contracorriente con la corriente gaseosa caliente ascendente.

- 35 Sobre el desgasificador de acetileno está ubicado preferentemente un lavador de agua, donde los restos de disolvente de la corriente de acetileno desgasificada se lavan con reflujo y agua fresca. El lavador de agua está dimensionado preferentemente con diámetro significativamente más reducido frente al desgasificador de acetileno. En la cabeza del lavador de agua se produce una corriente que contiene los acetilenos con 4 átomos de carbono, que se condensa y se introduce de nuevo como reflujo en el lavador de agua, y por lo demás se esclusa del procedimiento, en especial se alimenta a una instalación de craqueo o se somete a combustión.

- 40 La corriente de cola del desgasificador de acetileno contiene disolvente purificado, y se recicla preferentemente en la destilación por extracción.

Según un control de procedimiento preferente

- la fracción con 4 átomos de carbono se alimenta a la primera zona parcial de la columna de pared separadora, preferentemente en su zona media,
  - la corriente de cola de la primera zona parcial de la columna de pared separadora se alimenta a la columna de lavado por extracción, en su zona inferior,
  - en la columna de lavado por extracción se lleva a cabo una extracción en contracorriente mediante alimentación con una primera corriente parcial de disolvente selectivo en la zona superior de la columna de lavado por extracción,
- 45

## ES 2 384 799 T3

- los componentes de la fracción con 4 átomos de carbono menos solubles que 1,3-butadieno en el disolvente selectivo se extraen a través de la cabeza de la columna de lavado por extracción como el denominado refinado 1,
  - la corriente de cola de la columna de lavado por extracción se devuelve a la zona superior de la primera zona parcial de la columna de pared separadora,
- 5 - a la columna de pared separadora en la zona superior de la segunda zona parcial se alimenta una segunda corriente parcial de disolvente selectivo,
- el producto de cabeza de la segunda zona parcial (B) de la columna de pared separadora se extrae como 1,3-butadieno crudo, y
- 10 - de la zona de la columna común de la columna de pared separadora se extrae una corriente de cola constituida por disolvente cargado con acetilenos con 4 átomos de carbono, cuya fracción en 1,3-butadieno está limitada de modo que la pérdida de 1,3-butadieno es aceptable desde el punto de vista económico,
- la corriente de cola (17) se alimenta al desgasificador de acetileno (AG), donde los acetilenos con 4 átomos de carbono se destilan a través de la cabeza, y se obtiene disolvente purificado como corriente de cola (27), que se recicla en el procedimiento.
- 15 Por consiguiente, la fracción con 4 átomos de carbono a separar se alimenta preferentemente a la primera zona parcial de la columna de pared separadora, de modo especialmente preferente a su zona central;
- la corriente de cola de la primera zona parcial de la columna de pared separadora se alimenta a la columna de lavado por extracción pre-conectada en su zona inferior,
- 20 en la columna de lavado por extracción se lleva a cabo una extracción en contracorriente mediante alimentación con una primera corriente parcial de disolvente selectivo en la zona superior de la columna de lavado por extracción,
- los componentes de la fracción con 4 átomos de carbono menos solubles en el disolvente selectivo que 1,3-butadieno se extraen a través de la cabeza de la columna de lavado por extracción, de modo especialmente preferente en un condensador en la cabeza de la columna de lavado por extracción, y parcialmente se introducen de nuevo como reflujo en la columna de lavado por extracción, por lo demás como un producto secundario que contiene predominantemente butanos y butenos, frecuentemente denominado refinado 1.
- 25
- Mediante la alimentación de la corriente de cola de la columna de lavado por extracción, es decir, una corriente que contiene, además del disolvente selectivo, 1,3-butadieno, butanos, butenos, así como los componentes de la fracción con 4 átomos de carbono más solubles que 1,3-butadieno en el disolvente selectivo, en la zona superior de la primera zona parcial de la columna de pared separadora, mediante el intercambio de substancias entre esta corriente y la fracción con 4 átomos de carbono introducida en forma de vapor, en la zona superior de la primera zona parcial de la columna de pared separadora se puede efectuar una extracción en contracorriente bajo empobrecimiento de los componentes menos solubles en el disolvente selectivo que 1,3-butadieno en la cabeza de la primera zona parcial de la columna de pared separadora.
- 30
- En el extremo inferior de la pared separadora se produce una corriente en forma de vapor que, además de 1,3-butadieno, contiene los componentes de la fracción con 4 átomos de carbono más solubles en el disolvente selectivo que 1,3-butadieno, en especial acetilenos con 4 átomos de carbono. Estos se lavan de la corriente ascendente en forma de vapor en contracorriente con una segunda corriente parcial de disolvente selectivo, que se introduce en la zona superior de la segunda zona parcial de la columna de pared separadora. El producto de cabeza en forma de vapor de la segunda zona parcial de la columna de pared separadora se extrae, condensándose preferentemente en un condensador en la cabeza de la columna, añadiéndose de nuevo como reflujo una corriente parcial de la corriente de cabeza condensada, y extrayéndose la corriente de cabeza condensada como 1,3-butadieno crudo por lo demás.
- 35
- 40
- En la zona de la columna inferior común se efectúa un desgasificado de disolvente, obteniéndose en la cola de la columna de destilación por extracción un disolvente que contiene los acetilenos con 4 átomos de carbono y 1,3-butadieno en una fracción cuya pérdida es aceptable desde el punto de vista económico.
- 45
- En la determinación de la alimentación de energía necesaria a tal efecto a través del evaporador de cola de la columna de destilación por extracción, el técnico de procedimiento considerará la resistencia térmica de la substancia o de la mezcla de substancias, que se emplearon respectivamente en el caso concreto como disolvente selectivo.

En tanto lo permita la resistencia térmica del disolvente selectivo, la temperatura en la cola de la columna de destilación por extracción se ajusta ventajosamente tan elevada que en la cabeza de la columna de destilación por extracción se puede condensar aún con agentes refrigerantes económicos, a modo de ejemplo con agua corriente.

5 No obstante, si no es suficiente la resistencia térmica del disolvente selectivo empleado en concreto a la temperatura que sería necesaria para obtener en la cola disolvente, cuya fracción en 1,3-butadieno está tan limitada que la pérdida de 1,3-butadieno no es aceptable desde el punto de vista económico, en la cola de la columna se debe trabajar a una temperatura que es aun admisible para el disolvente selectivo, y refrigerar correspondientemente en la cabeza de la columna con un agente refrigerante más costoso frente a agua corriente.

10 Un disolvente selectivo especialmente preferente, como se indica anteriormente, es NMP, preferentemente en disolución acuosa, en especial con un 7 a un 10 % en peso de agua, de modo especialmente preferente con un 8,3 % en peso de agua.

15 Bajo la condición de que NMP se emplee como disolvente selectivo, la temperatura en el evaporador de cola de la columna de destilación por extracción se ajusta preferentemente en el intervalo entre 150 y 210°C, de modo especialmente preferente a 178°C. Correspondientemente, la presión de cabeza en la segunda zona parcial de la columna de destilación por extracción, configurada como columna de pared separadora, se ajusta en el intervalo de 1 a 10 bar absolutos, preferentemente de 2 a 5 absolutos, de modo especialmente preferente a 3,5 bar absolutos. El desgasificador de acetileno se acciona preferentemente a una presión de cabeza en el intervalo de 1 bar absoluto hasta la presión de cola en la columna de pared separadora (TK) como máximo.

20 En principio no es necesario prever la obtención de producto secundario de butanos y butenos, el denominado refinado 1, en una columna de lavado por extracción preconectada, separada de la columna de destilación por extracción. También es posible integrar la columna de lavado por extracción en la primera zona parcial de la columna de pared separadora empleada como columna de destilación por extracción, en tanto sea realizable desde el punto de vista técnico y económico, bajo consideración de las condiciones marginales concretas para el procedimiento, en especial la composición de la fracción con 4 átomos de carbono a separar y la especificación para refinado 1, el aumento correspondiente del número de etapas de separación teóricas en la primera zona parcial de la columna de pared separadora.

25 Las variantes de procedimiento preferentes del procedimiento de la DE-A 101 05 660, descritas a continuación, son igualmente aplicables también para el procedimiento de la presente invención.

30 En una variante de procedimiento preferente, la corriente de vapores se separa en el extremo inferior de la pared separadora de la columna de pared separadora mediante medidas apropiadas, de tal manera que la corriente parcial, que se conduce a la primera zona parcial de la columna de pared separadora, es mayor que la corriente parcial que se conduce a la segunda zona parcial de la columna de pared separadora. Mediante la regulación de la distribución de la corriente de vapores en el extremo inferior de la pared separadora se puede garantizar de manera sencilla y segura la especificación de producto necesaria de la corriente de 1,3-butadieno crudo extraída en la cabeza de la segunda zona parcial de la columna de pared separadora.

35 De modo especialmente preferente se puede conseguir tal separación no uniforme de corriente de vapores en el extremo inferior de la pared separadora disponiéndose la pared separadora en posición excéntrica, y precisamente de manera que la segunda zona parcial sea menor frente a la primera zona parcial de la columna de pared separadora.

40 La pared separadora se dispone preferentemente en posición excéntrica, de tal manera que la proporción de sección transversal de la primera zona parcial respecto a la segunda zona parcial se sitúa en el intervalo de 8 : 1 a 1,5 : 1, en especial en 2,3 : 1.

45 Alternativa o adicionalmente a la disposición excéntrica de la pared separadora, la corriente de vapores en el extremo inferior de la pared separadora se puede dividir mediante medidas adicionales, a modo de ejemplo válvulas o chapas guía, en la proporción deseada sobre ambas zonas parciales de la columna de la pared separadora.

Otra medida adicional o alternativa para la división de la corriente de vapores en el extremo de la pared separadora consiste en el ajuste del rendimiento de eliminación de calor del condensador en la cabeza de la segunda zona parcial de la columna de pared separadora.

50 Una variante de procedimiento preferente está caracterizada porque las presiones en el extremo superior de ambas zonas parciales de la columna de pared separadora son regulables por separado respectivamente. De este modo se puede asegurar la especificación de producto necesaria de 1,3-butadieno crudo.

Las presiones de cabeza de ambas zonas parciales de la columna de pared separadora se pueden ajustar preferentemente a través de una regulación Split-Range en cada caso. El concepto regulación Split-Range designa de modo conocido una disposición según la cual la salida de regulación de gas está unida simultáneamente al conducto de gas inerte y ventilación. La zona de ajuste de válvula del regulador de presión está dividida de modo que se acciona respectivamente sólo una válvula, es decir, o bien afluye gas inerte o se ventila. De este modo se puede minimizar la cantidad de gas inerte, así como las pérdidas de producto unidas a la corriente de aire de escape.

Adicional o alternativamente a la regulación Split-Range es posible regular las presiones de cabeza en ambas zonas parciales de la columna de pared separadora respectivamente a través del rendimiento de descarga de calor de los condensadores en la cabeza de la segunda zona parcial de la columna de pared separadora, o bien en la cabeza de la columna de lavado por extracción.

En una variante de ejecución preferente es posible integrar estructuralmente el desgasificador de acetileno en la zona inferior de la columna de pared separadora. A tal efecto, el número de etapas de separación teóricas en la zona de la columna inferior común de la columna de pared separadora se aumentará, y en el lugar que corresponde al extremo superior del desgasificador de acetileno estará prevista una separación hermética a gases en la columna de pared separadora, pero garantizándose de modo apropiado una conexión con el líquido, a modo de ejemplo mediante extracción de líquido por encima de la separación, y nueva alimentación del mismo por debajo de la separación.

El contenido térmico de la corriente de cola de la columna de destilación por extracción se puede utilizar ventajosamente para la integración de calor en el propio procedimiento, en especial para la calefacción mediante transmisión de calor indirecta en la corriente de cola extraída del desgasificador de acetileno y/o en el líquido que se extrae de una o varias etapas de separación de la columna de pared separadora, se calienta y/o se evapora mediante intercambio de calor indirecto con la corriente de cola caliente, y se devuelve de nuevo a la zona de la columna inferior común de la columna de pared separadora, eligiéndose la(s) etapa(s) de separación ventajosamente de modo que la demanda de energía total para la columna de destilación por extracción es mínima.

Adicional o alternativamente se puede utilizar el contenido térmico de la corriente de cola del disolvente purificado del desgasificador de acetileno para la transmisión de calor indirecta sobre el líquido, que se extrae de una o varias etapas de separación apropiadas a partir de la zona de la columna inferior común de la columna de destilación por extracción, el líquido se calienta y/o se evapora y se alimenta de nuevo a la columna de destilación por extracción y/o para la transmisión de calor a través de intercambio de calor indirecto con la fracción con 4 átomos de carbono que se alimenta a la columna de destilación por extracción.

Se descubrió que la integración de calor en el presente procedimiento, debido al perfil térmico en la columna de destilación por extracción, esencialmente descendente de manera abrupta, considerado desde el evaporador de cola a través de las etapas de separación más inferiores de la columna de destilación por extracción, es más conveniente frente a procedimientos conocidos, en especial frente al procedimiento de la DE-A 103 22 655, en especial en aproximadamente un 10 % frente al procedimiento conocido.

Mediante el modo de operación especial de la columna de destilación por extracción, en el que la separación de acetilenos con 4 átomos de carbono se lleva a cabo en una instalación o parte de instalación separada de la misma, en el presente procedimiento se garantiza una seguridad operacional elevada, ya que se excluye el peligro de acumulación de acetileno más allá de su límite de descomposición.

Además, mediante el modo de operación especial se consigue un perfil de temperatura especialmente ventajoso en la columna de pared separadora: aunque el evaporador de cola de la columna de pared separadora se acciona a temperatura insignificadamente reducida frente al procedimiento conocido, en el presente procedimiento no se alcanza una temperatura crítica para la impurificación, es decir una temperatura generalmente  $> 150^{\circ}\text{C}$ , en ninguna columna, en especial tampoco en la columna de pared separadora y el desgasificador de acetileno. Por el contrario, en la zona en la que se desgasifican los acetilenos, la temperatura se reduce claramente en unos  $30\text{-}40^{\circ}\text{C}$  frente al procedimiento conocido, en especial con la consecuencia de que se produce sensiblemente menos impurificación.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de un dibujo y un ejemplo de ejecución:

la figura 1 muestra el esquema de una instalación según la invención.

En una columna de pared separadora TK con una pared separadora T dispuesta en sentido longitudinal de la columna, que divide la columna de pared separadora en una primera zona parcial A, una segunda zona parcial B, y una zona de columna inferior común C, se alimenta una fracción 1 con 4 átomos de carbono a la primera zona parcial A. A modo de ejemplo, la segunda zona parcial B contiene 40 etapas de separación teóricas y la zona de la columna inferior común 10 contiene 10 etapas de separación teóricas. La corriente de cola 2 de la zona parcial A se

conduce a la zona inferior de la columna de lavado por extracción K pre-conectada, a modo de ejemplo con 20 etapas de separación teóricas. La columna de lavado por extracción K se alimenta con una primera corriente parcial de disolvente 3, en su zona superior, tiene lugar una extracción en contracorriente, produciéndose una corriente de cola 7, que se devuelve a la zona superior del sector parcial A de la columna de pared separadora TK, y una corriente de cabeza 4, que se condensa en un condensador en la cabeza de la columna de lavado por extracción K, añadiéndose de nuevo una corriente parcial de condensado como corriente 5 a la columna de lavado por extracción K, y extrayéndose el condensado como corriente 6 por lo demás.

La columna de pared separadora TK se alimenta con una segunda corriente parcial de disolvente 13 en su segunda zona parcial B. De la segunda zona parcial B se extrae y se condensa una corriente de cabeza 14, se añade una corriente parcial 15 de la corriente de cabeza condensada 14 como reflujo en la segunda zona parcial B de la columna de pared separadora, y la corriente de cabeza condensada 14 se extrae como 1,3-butadieno crudo (corriente 16) por lo demás.

De la cola de la columna de pared separadora (TK) se alimenta la instalación con energía externa a través del evaporador de cola (V1) de la columna de pared separadora (TK). Mediante una integración de calor apropiada dentro del procedimiento se alimenta energía a la instalación desde el exterior, de modo preferente exclusivamente en este punto.

La corriente de cola 17, disolvente cargado con los acetilenos con 4 átomos de carbono, cuya fracción de 1,3-butadieno no sobrepasa un límite superior cuya pérdida es aceptable desde el punto de vista económico, preferentemente tras integración de calor con la corriente de cola con la corriente de cola del desgasificador de acetileno (AG), y además preferentemente con líquido que se extrae de la zona de la columna inferior común (C) de la columna de pared separadora (TK), se alimenta al desgasificador de acetileno (AG) en la zona superior del mismo. En el desgasificador de acetileno (AG) se extrae una corriente de cola 27, que contiene disolvente puro, que se recicla en el procedimiento, como se representa en la figura, preferentemente tras integración de calor con líquido, que se extrae de la zona de la columna inferior común (C) de la columna de pared separadora, así como con la fracción con 4 átomos de carbono alimentada a la columna de pared separadora, corriente 1, como corriente 3 y corriente 13.

Sobre el desgasificador de acetileno (AG) se aplica un lavador de agua, donde se lavan restos de disolvente de la corriente de acetileno desgasificada con reflujo y agua fresca. En la cabeza del lavador de agua (W) se extrae una corriente 24 que contiene acetilenos, se condensa en un condensadores la cabeza de la columna, se añade de nuevo como reflujo 25 al lavador de agua (W), y por lo demás se esclusa del procedimiento como corriente 26.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de 1,3-butadieno crudo mediante destilación por extracción con un disolvente selectivo a partir de una fracción con 4 átomos de carbono, que contiene acetilenos con 4 átomos de carbono como componentes secundarios, en una columna de pared separadora (TK) con un evaporador de cola (V1), en el que está dispuesta una pared separadora (T) en el sentido longitudinal de la columna bajo formación de una primera zona parcial (A), una segunda zona parcial (B), y una zona de columna inferior común (C), y a la que está pre-conectada una columna de lavado por extracción (K), caracterizado porque la alimentación de energía en la columna de pared separadora (TK) a través del evaporador de cola (V1) se regula de modo que a partir de la columna de pared separadora (TK) se extrae una corriente de cola (17), que contiene disolvente cargado con acetilenos con 4 átomos de carbono, cuya fracción en 1,3-butadieno está limitada como máximo a 0,1 hasta 2 veces la fracción de acetilenos con 4 átomos de carbono, de modo que la pérdida de 1,3-butadieno es aceptable desde el punto de vista económico, y de modo que la corriente de cola (17) se alimenta a un desgasificador de acetileno (AG), y en el desgasificador de acetileno (AG) se destilan los acetilenos con 4 átomos de carbono a través de la cabeza, y se obtiene disolvente purificado como corriente de cola (27).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción de 1,3-butadieno en la corriente de cola (17) de la columna de pared separadora (TK) se limita a 0,3 veces la fracción de acetilenos con 4 átomos de carbono.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la energía de la corriente de cola (17) de la columna de pared separadora (TK) se utiliza para el cambio de calor directo con la corriente de cola (27) del desgasificador de acetileno y/o con el líquido, que se extrae de una o varias etapas de separación a partir de la zona de la columna inferior común C de la columna de pared separadora, seleccionándose etapa de separación de la que se extrae el líquido de tal manera que la demanda de energía para la columna de pared separadora (TK) es mínima.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el contenido térmico de la corriente de cola (27) del desgasificador de acetileno (AG) se utiliza para el cambio de calor indirecto con el líquido que se extrae de una o varias etapas teóricas a partir de la zona de la columna inferior común (C) de la columna de pared separadora, determinándose la(s) etapa(s) separadora(s), de la(s) que se extrae el líquido, de tal manera que la demanda de energía para la columna de pared separadora (TK) es mínima y/o porque el contenido térmico de la corriente de cola (27) se utiliza para el cambio de calor indirecto con la fracción con 4 átomos de carbono (1), alimentada a la columna de pared separadora (TK).
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en lugar de la columna de pared separadora (TK) se emplean columnas acopladas térmicamente.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque
- la fracción con 4 átomos de carbono (1) se alimenta a la primera zona parcial (A) de la columna de pared separadora (TK), preferentemente en su zona media,
  - la corriente de cola (2) de la primera zona parcial (A) de la columna de pared separadora (TK) se alimenta a la columna de lavado por extracción (K), en su zona inferior,
  - en la columna de lavado por extracción (K) se lleva a cabo una extracción en contracorriente mediante alimentación con una primera corriente parcial (3) de disolvente selectivo en la zona superior de la columna de lavado por extracción (K),
  - los componentes de la fracción con 4 átomos de carbono menos solubles que 1,3-butadieno en el disolvente selectivo se extraen a través de la cabeza de la columna de lavado por extracción (K) (4);
  - la corriente de cola (7) de la columna de lavado por extracción (K) se devuelve a la zona superior de la primera zona parcial (A) de la columna de pared separadora (TK),
  - a la columna de pared separadora (TK) en la zona superior de la segunda zona parcial (B) se alimenta una segunda corriente parcial (13) de disolvente selectivo,
  - el producto de cabeza (14) de la segunda zona parcial (B) de la columna de pared separadora (TK) se extrae como 1,3-butadieno crudo (16), y
  - de la zona de la columna inferior común (C) de la columna de pared separadora (TK) se extrae una corriente de cola (17) constituida por disolvente cargado con acetilenos con 4 átomos de carbono, cuya fracción en 1,3-butadieno está limitada de modo que la pérdida de 1,3-butadieno es aceptable desde el punto de vista económico,

- la corriente de cola (17) se alimenta al desgasificador de acetileno (AG), donde los acetilenos con 4 átomos de carbono se destilan a través de la cabeza, y se obtiene disolvente purificado como corriente de cola (27), que se recicla en el procedimiento.

5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura en el evaporador de cola (V1) de la columna de pared separadora (TK) se regula a un valor en el intervalo de 150 a 210°C, preferentemente a 178°C, y la presión de cabeza de la segunda zona parcial (B) de la columna de pared separadora (TK) se ajusta a un valor en el intervalo de 1 a 10 bar absolutos, preferentemente a un valor de 2 a 5 bar absolutos, de modo especialmente preferente a 3,5 bar absolutos, y la presión de cabeza en el desgasificador de acetileno (AG) se ajusta a un valor en el intervalo de 1 bar absoluto hasta como máximo la presión de cola en la columna de  
10 pared separadora (TK).

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el desgasificador de acetileno (AG) se integra estructuralmente en la zona de la columna inferior común (C), diseñándose correspondientemente mayor el número de etapas de separación teóricas en la zona de la columna inferior común (C), e incorporándose en la columna de pared separadora (TK) una separación hermética a gases en el punto que corresponde al extremo  
15 superior del desgasificador de acetileno (AG) integrado en la zona de la columna inferior común (C).

