

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 961**

51 Int. Cl.:

C07C 7/08 (2006.01)

C07C 7/20 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

C07C 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01972566 .2**

96 Fecha de presentación: **28.09.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1437336**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2004**

54

Título: **Procedimiento y aparato para separar y purificar dienos conjugados**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.09.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.09.2012

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 2 386 961 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

Procedimiento y aparato para separar y purificar dienos conjugados

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento y un aparato para separar y purificar dienos conjugados capaces de suprimir eficazmente la generación de sustancias elásticas en el interior de un aparato de purificación cuando se separa y purifica isopreno de alta pureza, butadieno y otros dienos conjugados procedentes de destilados de petróleo.

Antecedentes de la técnica

Los dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, isopreno y cloropreno, como hidrocarburos insaturados, son propensos a homopolimerizar o copolimerizar con otros compuestos insaturados que pueden ser copolimerizados en etapas de destilación, destilación extractiva, extracción, tratamiento de hidrogenación, purificación por hidrogenación y tratamiento térmico, etc., y cuando se almacenan, transportan y procesan, etc.

El dieno conjugado está incluido en una mezcla de hidrocarburos de C2 o más después de eliminar el metano, el hidrógeno y el nitrógeno, etc. a partir de un gas craqueado y un gas efluente emitidos en un horno de pirólisis; una mezcla de hidrocarburos de C3 o más después de separar y purificar etileno mediante un procedimiento por destilación criogénica, etc.; una fracción de hidrocarburos C4; una fracción de hidrocarburos C5; y una mezcla de hidrocarburos de C5 o más después de eliminar una fracción de hidrocarburos C4 y una fracción de hidrocarburos C5; etc.

En un aparato para separar y purificar estas fracciones de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos, las sustancias elásticas que se consideran generadas por la polimerización o la copolimerización del dieno conjugado se adhieren dentro del aparato provocando un bloqueo, particularmente, son propensas a ser generadas en un evaporador y en el fondo de una columna de destilación cuando la mezcla de hidrocarburos se expone a una elevada temperatura, por lo que el aparato debe detenerse sobre una base regular o irregular para deshacerse del bloqueo mediante su limpieza interior.

Por lo tanto, hay una demanda de un procedimiento para evitar la polimerización o la copolimerización de dienos conjugados dentro de un aparato de separación y purificación para una mezcla de hidrocarburos que incluye dienos conjugados para suprimir los bloqueos.

Como procedimiento para evitar la polimerización del dieno conjugado dentro de un aparato de separación y purificación se han realizado varias propuestas.

Por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa no Examinada N° 50-112304 divulga un procedimiento para destilar hidrocarburos C5 en presencia de una alquilhidroxilamina di-inferior.

También, la Publicación de Patente Japonesa no Examinada N° 56-81526 y la Publicación de Patente Japonesa Examinada N° 43-20281 divulgan un procedimiento para extraer y destilar en presencia de furfural y un producto de condensación del furfural en un disolvente de extracción.

Adicionalmente, la Publicación de Patente Japonesa Examinada N° 47-41323 y N° 45-19682 divulga un procedimiento para extraer y destilar un hidrocarburo dieno conjugado mediante la adición de un inhibidor de la polimerización o un agente de transferencia de cadena de polimerización en un disolvente de extracción.

Adicionalmente, la Publicación de Patente Japonesa Examinada N° 49-6886 y N° 49-7126 divulgan un procedimiento para prevenir la polimerización de un hidrocarburo dieno conjugado mediante la adición de un compuesto éster fosfórico orgánico.

Sin embargo, según el procedimiento descrito en la publicación, en algunos casos, se añade una cantidad mayor de la necesaria para suprimir la generación de sustancias elásticas dentro del aparato y consecuentemente, los costes de separación y purificación tienden a incrementarse.

El documento JP 10-251662 A divulga un procedimiento para separar dienos conjugados mediante destilación extractiva de una fracción de petróleo que contiene dienos conjugados con una torre de destilación extractiva, se miden la concentración de oxígeno en la fracción y en un extractor; se calcula el peso del flujo de entrada de oxígeno a partir de las concentraciones de oxígeno medidas y las cantidades de fracción y extractor suministradas; y se controla la cantidad de un inhibidor de la polimerización suministrado a la torre en proporción con el peso del flujo de entrada de oxígeno.

Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento y un aparato para separar y purificar dienos conjugados, capaces de suprimir de forma eficaz y estable la generación de sustancias elásticas en el aparato, mediante el cual no se deja un excesivo inhibidor de la polimerización en los dienos conjugados.

(1) Para conseguir el objeto anterior, según un primer aspecto, un procedimiento para separar y purificar dienos conjugados incluye

una etapa de obtención de un primer producto de fondo extrayendo una mezcla de hidrocarburos que incluye dieno conjugado en un ambiente en presencia de un inhibidor de la polimerización que incluye al menos uno de entre un nitrito y una alquilhidroxilamina di-inferior según se define a continuación mediante la fórmula química 1 en una columna de destilación extractiva;

una etapa de obtención de un segundo producto de fondo destilando el primer producto de fondo en una columna de difusión;

una etapa de recuperación del segundo producto de fondo y suministración a la columna de destilación extractiva;

una etapa de medición de la concentración de un inhibidor de la polimerización incluido en el segundo producto de fondo; y

una etapa de control de la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en el segundo producto de fondo modificando la cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a la columna de destilación extractiva según la concentración medida de inhibidor de la polimerización.

(2) Para conseguir el objeto anterior, un aparato para separar y purificar dienos conjugados según el primer aspecto comprende

una columna de destilación extractiva para obtener un primer producto de fondo extrayendo una mezcla de hidrocarburos que incluye dieno conjugado en un ambiente en presencia de un inhibidor de la polimerización que incluye al menos uno de entre un nitrito y una alquilhidroxilamina di-inferior según se define a continuación mediante la fórmula química 1;

una columna de difusión para obtener un segundo producto de fondo destilando el primer producto de fondo;

un primer sistema de suministro para recuperar el segundo producto de fondo y suministrarlo a la columna de destilación extractiva;

un medio de medición para medir la concentración de un inhibidor de la polimerización incluido en el segundo producto de fondo;

un segundo sistema de suministro para suministrar el inhibidor de la polimerización de nuevo en la columna de destilación extractiva; y

un medio de control para controlar la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en el segundo producto de fondo modificando la cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a la columna de destilación extractiva según la concentración medida del inhibidor de la polimerización.

(3) En la presente invención, es preferible usar un aparato analizador, tal como un cromatógrafo iónico, un cromatógrafo líquido y un cromatógrafo de gases, para medir la concentración del inhibidor de la polimerización, y más preferiblemente se usa un aparato de análisis por cromatografía líquida.

En la presente invención, como procedimiento para modificar una cantidad suministrada de un inhibidor de la polimerización a una columna de destilación extractiva, por ejemplo, cuando la concentración medida del inhibidor de la polimerización supera el valor del límite superior de un intervalo de referencia, la cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a la columna de destilación extractiva se disminuye, mientras que si la concentración medida del inhibidor de la polimerización está por debajo del valor del límite inferior del intervalo de referencia, la cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a la columna de destilación extractiva se aumenta.

En la presente invención, un medio para modificar la cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a la columna de destilación extractiva puede ser controlado manualmente o controlado automáticamente.

(4) Una mezcla de hidrocarburos que incluye dieno conjugado, que puede aplicarse a la presente invención, no está particularmente limitada, pero normalmente es una mezcla de hidrocarburos de C4 o más obtenidos mediante el craqueado de nafta y la separación de etileno, propileno y otros hidrocarburos C2 y C3, preferiblemente una fracción

de hidrocarburos C4 o una fracción de hidrocarburos C5, más preferiblemente una fracción de hidrocarburos C4 que incluye butadieno o una fracción de hidrocarburos C5 que incluye isopreno.

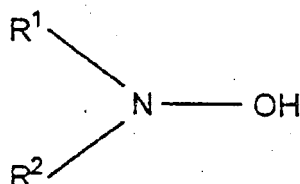
(5) Un inhibidor de la polimerización que puede utilizarse en la presente invención se usa para suprimir la generación de sustancias elásticas dentro del aparato, y puede contener (a) nitrito y/o (b) alquilhidroxilamina di-inferior según se define a continuación mediante la fórmula 1, adicionalmente, (c) un compuesto que contiene fósforo según se define a continuación.

(a) Como nitrito puede mencionarse nitrito sódico y nitrito potásico, etc.

Como procedimiento para suministrar el nitrito en términos de operatividad y velocidad de suministro, preferiblemente se disuelve en agua o en un disolvente polar, tal como dimetilformamida (DMF) para ser suministrado, y en términos de solubilidad, es particularmente preferible disolverlo en agua para ser suministrado.

(b) La alquilhidroxilamina di-inferior se expresa mediante la fórmula química 1 a continuación, por ejemplo, pueden mencionarse compuestos tales como dietilhidroxilamina, dimetilhidroxilamina, metiletilhidroxilamina, dipropilhidroxilamina, dibutilhidroxilamina y dipentilhidroxilamina.

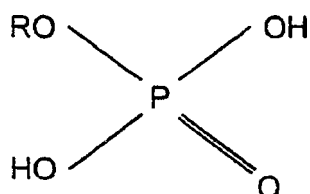
Fórmula química 1



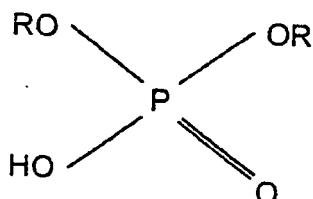
(Nótese que R¹ y R² en la fórmula química 1 son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que presentan entre 1 y 10 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 6 átomos de carbono, respectivamente. Como grupo alquilo puede mencionarse un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo y un grupo ciclohexilo, etc.)

(c) El compuesto que contiene fósforo se selecciona de entre ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido difosfónico, ácido difosfórico, ácido tripolifosfórico y ácido metafosfórico; dihidrogenofosfato de alquilo descrito mediante la fórmula química 2, hidrogenofosfato de dialquilo expresado mediante la fórmula química 3, y fosfato de trialquilo expresado mediante la fórmula química 4,

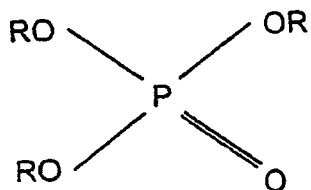
Fórmula química 2



Fórmula química 3

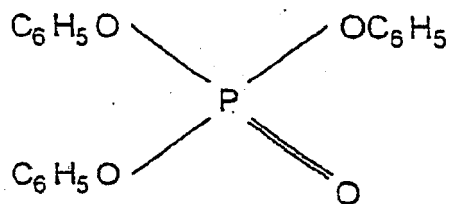


Fórmula química 4

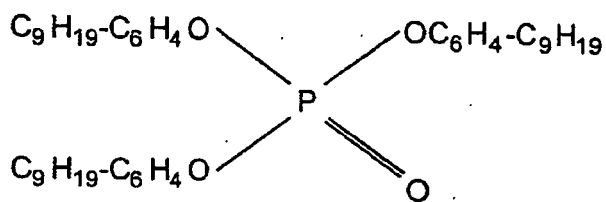


- 5 (Nótese que R en las fórmulas químicas 2 a 4 incluye grupos hidrocarburos tales como un grupo alquilo, un grupo fenilo y un alquilfenilo; y grupos hidrófobos tales como un grupo alquilfenilo, un grupo óxido de polietileno y un grupo óxido de alquilfenilpolietileno), fosfato de trifenilo expresado mediante la fórmula química 5, fosfito de tris(nonilfenilo) expresado mediante la fórmula química 6, fosfonato de dimetilo, fosfonato de dietilo, fosfonato de triisopropilo, fosfonato de trifenilo, metafosfato, tensioactivos basados en éster fosfórico expresados mediante las fórmulas químicas 7, 8, 9 y 10, y una mezcla compuesta expresada mediante la fórmula química 11 y otros productos de esterificación de compuestos fosfóricos;

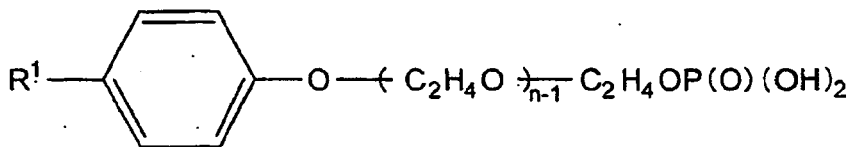
Fórmula química 5



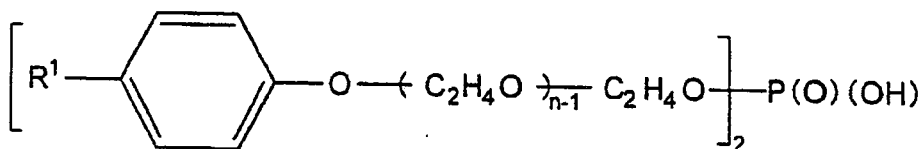
Fórmula química 6



Fórmula química 7



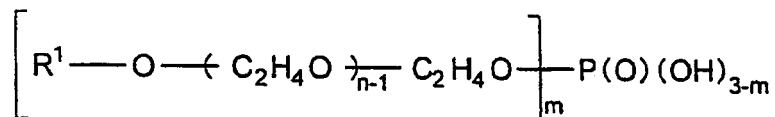
Fórmula química 8



(Nótese que R¹ en las fórmulas químicas 7 y 8 es un grupo alquilo que presenta entre 7 y 18 átomos de carbono, y entre 8 y 9 átomos de carbono en muchos casos, y "n" es un número medio de moles añadidos, que es entre 1 y 18, y entre 2 y 8 en muchos casos)

5

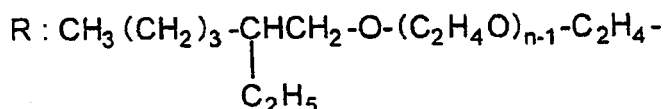
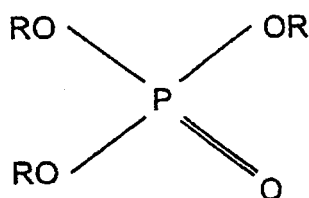
Fórmula química 9



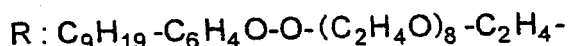
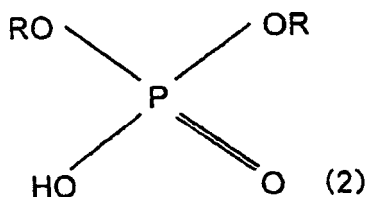
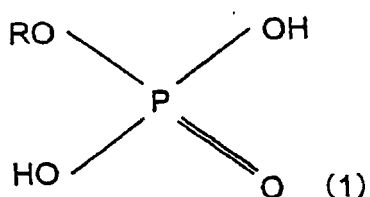
- 10 (En la fórmula química 9, R¹ es un grupo alquilo que presenta entre 7 y 18 átomos de carbono, y entre 8 y 9 átomos de carbono en muchos casos, "n" es un número medio de moles añadidos, que es entre 1 y 18, y entre 2 y 8 en muchos casos, y "m" es un número entero entre 1 y 3)

15

Fórmula química 10



Fórmula química 11



- 20 Dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico y dihidrogenofosfato amónico; hidrogenofosfato sódico, hidrogenofosfato potásico de hidrogenofosfato amónico; fosfato sódico, fosfato potásico y fosfato amónico; hexametafosfato y pentametafosfato sódico; tripolifosfato sódico, pirofosfato potásico, pirofosfato sódico y tripolifosfato potásico; éster de 2-etilhexilpirofosfato potásico y éster de 2-etilhexilpirofosfato sódico; disales de fosfato de monoalquilo; y trifenil fosfina.

25

De entre estos compuestos que contienen fósforo (c), son preferibles los tensioactivos basados en éster fosfórico (normalmente usados como un agente anticorrosivo), compuestos fosfóricos y sales de metales alcalinos de compuestos fosfóricos, y es más preferible el dihidrogenofosfato de un metal alcalino.

- 30 Un procedimiento para suministrar un compuesto que contiene fósforo es, cuando se usa un compuesto sólido o en

polvo, disolver preferiblemente en disolventes polares tales como agua o dimetilformamida (DMF) para suministrarlo en términos de operatividad y precisión de suministro, y es particularmente preferible disolver en agua para suministrarlo en términos de solubilidad.

La proporción de uso de al menos uno de los compuestos (a) y (b) y el compuesto (c) es normalmente de 1:10 a 100:1, preferiblemente de 1:5 a 80:1, más preferiblemente de 1:2 a 70:1 en peso.

Una cantidad total de los compuestos (a) y/o (b) y (c) es normalmente de 0,1 hasta 2.000 ppm en peso basada en el peso de una mezcla de monómeros que incluye dienos conjugados.

Un procedimiento para utilizar un inhibidor de polimerización en la presente invención no está particularmente limitado, y puede conseguirse simplemente poniendo en contacto un dieno conjugado o una mezcla de hidrocarburos que incluya un dieno conjugado en contacto con el inhibidor de la polimerización.

(6) Un disolvente de extracción que puede utilizarse en la presente invención no está particularmente limitado siempre que pueda disolver y extraer dienos conjugados y pueden mencionarse, por ejemplo, agua, acetona, metiletilcetona, dioxano, sulfona cíclica de isopreno, acetonitrilo, alcohol, glicol, N-metilolamina, N-etilsuccinimida, N-metilpirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, hidroxietilpirrolidona, N-metil-5-metilpirrolidona, furfural, 2-heptenona, dimetilformamida (DMF), dimetilacetoamida, N,N-dimetil acetona, amida del ácido acético, morfolino, N-formil morfolino, N-metil morfolin-3-ona, sulfolano, metilcarbitol, tetrahidrofurano, anilina, N-metiloxazolidona, N-metilimidazol, N,N'-dimetilimidazolin-2-ona, 1-oxo-1-metilfosforino, metilcianoacetato, acetoacetato de etilo, acetato de etilo, éster de dimetilmalonato, carbonato de propileno, metilcarbitol, fosfato de trietilo, dietilenglicol monometil éter, dimetilsulfóxido y γ -butirolactona, etc., pero son preferibles los compuestos amídicos, y es más preferible la dimetilformamida (DMF). Estos disolventes de extracción pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Una cantidad del disolvente de extracción utilizada en la presente invención es normalmente de 100 a 1.000 partes en peso, preferiblemente 200 a 800 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de hidrocarburos, que incluye el dieno conjugado. Es preferible suministrar el disolvente de extracción desde una etapa de suministro del disolvente de extracción prevista en una posición superior de una etapa de suministro de la mezcla de hidrocarburos que incluye el dieno conjugado (etapa de suministro de destilados de petróleo) a la columna de destilación extractiva.

En la presente invención, para evitar ensuciar la columna de destilación extractiva (para evitar adicionalmente la generación de un polímero), el disolvente de extracción se añade preferiblemente con un aldehído heterocíclico, un compuesto nitro aromático o un aldehído aromático.

El aldehído heterocíclico es un aldehído con un heterociclo, y pueden mencionarse, por ejemplo, furfural, 5-metilfurfural, 5-(hidroximetil)furfural; tiofenocarbaldehído, aldehído nicotínico y piridoxal, etc., pero es preferible el furfural.

Un compuesto nitro aromático es un nitro con un anillo aromático, y pueden mencionarse, por ejemplo, nitrobenceno, nitrotolueno, α -nitrotolueno, nitroxileno, nitromesitileno, dinitrobenceno, dinitrotolueno, dinitroxileno, trinitrobenceno y trinitroxileno, etc., pero es preferible el nitrobenceno.

Un aldehído aromático es un aldehído con un anillo aromático, y pueden mencionarse, por ejemplo, benzaldehído, tolualdehído, cuminaldehído, fenilacetoaldehído, cinamaldehído, ftaldehído, isoftaldehído y tereftaldehído, etc., pero es preferible el benzaldehído.

La concentración de estos aldehídos heterocíclicos, un compuesto nitro aromático o un aldehído aromático es normalmente del 0,01 al 10% en peso, preferiblemente del 0,05 al 5% en peso en el disolvente de extracción en la etapa de suministro del disolvente de extracción.

Como se explicó anteriormente, en el caso en el que el disolvente de extracción se añada con un aldehído heterocíclico, un compuesto nitro aromático o un aldehído aromático, para evitar adicionalmente la generación de un polímero, el disolvente de extracción incluye preferiblemente alquitrán de policondensado de aldehído heterocíclico o de aldehído aromático, etc. La concentración del policondensado es normalmente del 0,5 al 10% en peso, preferiblemente del 1 al 5% en peso en el disolvente de extracción en la etapa de suministro del disolvente de extracción. Cuando la concentración del policondensado se vuelve demasiado alta, la eficacia de la extracción tiende a disminuir, mientras que cuando se vuelve demasiado baja, se consume una gran cantidad de aldehído heterocíclico o de aldehído aromático en dimetilformamida, lo cual es un desperdicio.

Operación y efecto de la invención

En un procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados se utiliza un aparato de separación y purificación en la presente invención, en el que se usa un inhibidor específico de la polimerización, además, se mide la concentración del inhibidor de la polimerización en un disolvente de extracción que se va a recuperar después de la destilación extractiva para su uso en circulación, y se cambia una cantidad del inhibidor de la polimerización que

se va suministrar a una columna de destilación extractiva basado en el mismo. Por lo tanto, es posible suministrar un inhibidor de la polimerización en la justa proporción requerida para suprimir la generación de sustancias elásticas dentro del aparato, y puede suprimirse de forma eficaz y estable la generación de sustancias elásticas. Como resultado, el coste de separar y purificar dienos conjugados puede reducirse en comparación con el de las técnicas convencionales, además, la concentración del inhibidor de la polimerización en dienos conjugados purificados puede mantenerse baja.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La figura 1 es un diagrama en bloque que muestra un ejemplo de un sistema de separación y purificación usando un aparato de separación y purificación.

A continuación se explicarán formas de realización ilustrativas basadas en los dibujos.

- 15 En la presente forma de realización, como un ejemplo de un aparato para separar y purificar dienos conjugados, se realizará una explicación tomando un ejemplo de un aparato de separación y purificación utilizado para separar un compuesto hidrocarburo C4 de una fracción de hidrocarburos C4 y purificando butadieno.

Sistema de separación y purificación 2

- 20 Según se muestra en la FIG. 1, un sistema de separación y purificación 2 según la presente forma de realización comprende una primera columna de destilación extractiva 4, una primera columna de difusión 6, una segunda columna de destilación extractiva 8 y una segunda columna de difusión 9.

- 25 La primera columna de destilación extractiva 4 es una columna para realizar la destilación extractiva de una primera etapa en una fracción de hidrocarburos C4 y tomando una primera porción de destilación y un primer producto de fondo, que se conecta con la posteriormente explicada primera columna de difusión 6 mediante una línea 6a. Cerca de una capa superior de la primera columna de destilación extractiva 4 se conecta una línea 4b para suministrar un inhibidor de la polimerización a través de una línea 4c. Se proporciona una válvula de ajuste de la cantidad suministrada 4d para ajustar una cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización en la línea 4c, y puede ajustarse una cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización basándose en una señal de salida enviada desde un dispositivo de control 10.

- 35 La primera columna de destilación extractiva 4 comprende generalmente un cuerpo de columna, un condensador para enfriar el vapor emitido desde la parte superior del cuerpo de la columna y condensarlo en un líquido, un tambor de reflujo para almacenar la porción de destilación condensada en un líquido mediante el condensador, una línea de reflujo para volver a suministrar una parte de la porción de destilación almacenada en el tambor de reflujo cerca de la parte superior del cuerpo de la columna, y un recalentador dispuesto en el fondo del cuerpo de la columna, pero se omiten en el dibujo de la presente forma de realización. Una forma de la columna de destilación puede ser, por ejemplo, cualquiera de una columna de platos en la que el interior del cuerpo de la columna está dividido por bandejas de etapas horizontales, de forma que el contacto entre el líquido y el vapor se realiza gradualmente, o una columna empaquetada rellena con agente de relleno para un movimiento eficiente del material entre las diferentes fases, etc. Cuando se usa una columna de platos, el número de bandejas de etapas es normalmente de 100 a 300 etapas, preferiblemente de 150 a 200 etapas. La precisión de la destilación (capacidad para separar aquellos con puntos de ebullición cercanos) se hace mayor según aumenta el número de bandejas de etapas; sin embargo, cuando el número es demasiado grande, el coste se incrementa, de forma que se elige teniendo en cuenta el equilibrio entre la capacidad y el coste. Nótese que el número de referencia "6b" en la FIG. 1 es una línea de extracción de la primera porción de destilación desde el tambor de reflujo (no mostrado).

- 50 La primera columna de difusión 6 es una columna para destilar un primer producto de fondo suministrado a través de la línea 6a y extraer una segunda porción de destilación y un segundo producto de fondo, y está conectada a la posteriormente explicada segunda columna de destilación extractiva 8 mediante una línea 8a. Nótese que en la presente forma de realización, se proporciona un compresor 8b en la línea 8a. Cerca del fondo de la primera columna de difusión 6, se conecta una línea 8c capaz de recuperar el segundo producto de fondo, y la línea 8c se conecta a las líneas 9a y 9b capaces de recircular. La línea 9a está provista con un dispositivo analizador cromatógrafo líquido (dispositivo de medición) 12 para medir la concentración de un inhibidor de la polimerización incluido en el segundo producto de fondo y el posteriormente explicado cuarto producto de fondo que fluye ahí, y la concentración medida del inhibidor de la polimerización se envía como una señal de salida predeterminada al dispositivo de control (medio de control) 10.

- 60 La primera columna de difusión 6 comprende generalmente un cuerpo de columna, un condensador para enfriar el vapor emitido desde la parte superior del cuerpo de la columna y condensarlo en un líquido, un tambor de reflujo para almacenar la porción de destilación condensada en un líquido mediante el condensador, una línea de reflujo para volver a suministrar una parte de la porción de destilación almacenada en el tambor de reflujo cerca de la parte superior del cuerpo de la columna, y un recalentador dispuesto en el fondo del cuerpo de la columna, pero se omiten en el dibujo de la presente forma de realización de la misma forma que en el caso de la primera columna de

destilación extractiva A. Una forma de la primera columna de difusión 6 puede ser una columna de platos o una columna empaquetada.

La segunda columna de destilación extractiva 8 es una columna para realizar la destilación extractiva de una segunda etapa en la segunda porción de destilación suministrada a través de la línea 8a y extraer una tercera porción de destilación y un tercer producto de fondo, y está conectada a la posteriormente explicada segunda columna de difusión 9 mediante una línea 8d. Cerca de la etapa superior de la segunda columna de destilación extractiva 8, se conecta una línea 9b para suministrar el inhibidor de la polimerización a través de una línea 8f. La línea 8f está provista con una válvula de ajuste de la cantidad suministrada 8g para ajustar una cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización, y la cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización puede ajustarse basándose en una señal de salida enviada desde el dispositivo de control 10. En la presente forma de realización, la segunda columna de destilación extractiva 8 aplica la misma configuración que en la primera columna de destilación extractiva 4 explicada anteriormente, pero no está particularmente limitada en la presente invención. Nótese que el número de referencia "8e" en la FIG. 1 es una línea para extraer una tercera porción de destilación desde el tambor de reflujo (no mostrado).

La segunda columna de difusión 9 es una columna para destilar el tercer producto de fondo suministrado a través de la línea 8d y extraer una cuarta porción de destilación y un cuarto producto de fondo. Cerca del fondo de la segunda columna de difusión 9, se conecta una línea 9c capaz de recuperar el cuarto producto de fondo, y la línea 9c se conecta a las líneas 9a y 9b capaces de recircular. La segunda columna de difusión 9 aplica la misma configuración que la de la primera columna de difusión 6 explicada anteriormente en la presente forma de realización, pero no está particularmente limitada en la presente invención. Nótese que el número de referencia "9d" en la FIG. 1 es una línea para extraer la cuarta porción de destilación desde el tambor de reflujo (no mostrado).

Efectos

Un sistema de separación y purificación 2 según la presente forma de realización muestra los siguientes efectos.

A la primera columna de destilación extractiva 4 se suministra una porción de hidrocarburo C4 a través de una línea 4a. Una posición de suministro de la fracción de hidrocarburo C4 a la primera columna de destilación extractiva 4 no está particularmente limitada, pero normalmente en una etapa aproximadamente media. Junto con el suministro de la fracción de hidrocarburo C4, se suministra un disolvente de extracción desde la línea 4b, donde se suministra un inhibidor de la polimerización a través de la línea 4c, el inhibidor de la polimerización se mezcla con el disolvente de extracción en la mitad de la línea 4b, después, se suministra a la primera columna de destilación extractiva 4. Junto con el suministro de éstos, se realiza la destilación extractiva de la primera etapa calentando con el recalentador (no mostrado) colocado en el fondo de la primera columna de destilación extractiva 4. Una presión dentro de esta primera columna de destilación extractiva 4 no está particularmente limitada, y normalmente es de 0,1 a 10 MPa, y una temperatura en el fondo es preferiblemente de 100 a 160°C. Desde cerca de la parte superior de la columna de destilación 4, se recoge una porción de destilación que incluye sobre todo butano y buteno, la porción de destilación se condensa en el condensador (no mostrado), una parte de la misma se pone a reflujo para que vuelva a la parte superior de la columna, y la porción remanente se recoge como una primera porción de destilación a través de la línea 6b. Por otro lado, desde el fondo de la columna de evaporación 4, la fracción de butadieno que incluye sobre todo acetileno y un hidrocarburo basado en aleno, se recoge como el primer producto de fondo y se suministra a la primera columna de difusión 6 a través de la línea 6a.

Una posición de suministro del primer producto de fondo a la primera columna de difusión 6 no está particularmente limitada, pero normalmente en una etapa aproximadamente media. Junto con el suministro del primer producto de fondo, se realiza la destilación calentando con un recalentador (no mostrado) colocado en el fondo de la primera columna de difusión 6. Una presión en la primera columna de difusión 6 es normalmente de 0,1 a 0,2 MPa, y una temperatura en el fondo es un punto de ebullición bajo la presión. Se recoge un disolvente mixto que incluye un inhibidor de la polimerización y un disolvente de extracción (en lo sucesivo, también denominados simplemente como "disolvente mixto") como segundo producto de fondo desde el fondo de la columna de difusión 6, y el segundo producto de fondo se hace circular hasta la primera columna de destilación extractiva 4 a través de las 8c, 9a y 4b o a la segunda columna de destilación extractiva 8 a través de las líneas 8c, 9a y 9b para ser reutilizado. Por otro lado, una porción de destilación que incluye una gran cantidad de butadieno, mucho acetileno y un hidrocarburo basado en aleno se recoge desde la parte superior de la columna de difusión 6, la porción de destilación condensa en el condensador (no mostrado), una parte de la misma se pone a reflujo para que vuelva a la parte superior de la columna, y la porción remanente se recoge como una segunda porción de destilación y se suministra a la segunda columna de destilación extractiva 8 a través de la línea 8a.

Una posición de suministro de la segunda porción de destilación a la segunda columna de destilación extractiva 8 no está particularmente limitada, pero normalmente está próxima a una etapa más baja. Junto con el suministro de la segunda porción de destilación, se suministra un inhibidor de la polimerización a la línea 9b a través de la línea 8f, el inhibidor de la polimerización se mezcla con el disolvente mixto en la mitad de la línea 9b para ser suministrado a la segunda columna de destilación extractiva 8. Junto con el suministro, la segunda etapa de destilación extractiva se realiza calentando el recalentador colocado en el fondo de la segunda columna de destilación extractiva 8. Una

presión en la segunda columna de destilación extractiva B no está particularmente limitada, pero normalmente es de 0,1 a 1,0 MPa, y una temperatura en el fondo es preferiblemente de 100 a 160°C. Se recoge una porción de destilación que incluye bastante butadieno desde la parte superior de la columna de destilación 8, la porción de destilación es condensada por el condensador (no mostrado), una parte de la misma se pone a reflujo para que vuelva a la parte superior de la columna, y la porción remanente se recoge como una tercera porción de destilación a través de la línea 8e. La tercera porción de destilación recogida desde la línea 8e se suministra entonces a una columna de destilación (no mostrado) para que sea sometida a un proceso de destilación adicional y se recoge en una forma en la que el butadieno está muy condensado. Finalmente, se suministra como butadieno de alta pureza a un material de polibutadieno, etc. Por otro lado, se recoge una porción de destilación que incluye mucho disolvente mixto como un tercer producto de fondo y se suministra a la segunda columna de difusión 9 a través de la línea 8d. Nótese que puede añadirse una cantidad predeterminada de inhibidor de la polimerización, tal como dietilhidroxilamina (DEHA), desde cerca de la parte superior de la segunda columna de destilación extractiva 8 a través de una línea no mostrada. Consecuentemente, puede prevenirse eficazmente la generación de un polímero en palomitas de maíz dentro de la segunda columna de destilación extractiva 8.

Una posición de suministro del tercer producto de fondo a la segunda columna de 9 no está particularmente limitada, pero normalmente a una etapa aproximadamente intermedia. Junto con el suministro del tercer producto de fondo, se realiza la destilación calentando el recalentador (no mostrado) colocado en el fondo de la segunda columna de difusión 9. Una presión en la segunda columna de difusión 9 es normalmente de 1 a 2 atm, y una temperatura en el fondo es un punto de ebullición bajo la presión. Después de un tiempo predeterminado, se recoge una porción de destilación que incluye mucho desecho de la parte superior de la columna de difusión 9 como una cuarta porción de destilación. Por otro lado, desde el fondo de la columna de difusión 9, de la misma forma que en la primera columna de difusión 6 explicada anteriormente, se recoge un disolvente mixto que incluye inhibidor de la polimerización y un disolvente de extracción, como cuarto producto de fondo, el cuarto producto de fondo se mezcla con el anterior segundo producto de fondo y se pone a reflujo para que vuelva a la primera columna de destilación extractiva 4 a través de las líneas 9c, 9a y 4b o a la segunda columna de destilación extractiva 8 a través de las líneas 9c, 9a y 9b para ser reutilizado.

En la presente forma de realización, la línea 9a está provista con un dispositivo analizador cromatógrafo líquido (dispositivo de medición) 12 para medir la concentración de un inhibidor de la polimerización incluido en el segundo disolvente mixto (el segundo producto de fondo y el cuarto producto de fondo) que fluye en la línea 9a. La concentración medida del inhibidor de la polimerización se envía como una señal de salida (un valor de concentración) al dispositivo de control 10, donde el valor de la concentración se compara con un intervalo de referencia (concentración en un intervalo predeterminado). La concentración del intervalo de referencia es preferiblemente de 0,1 a 20 ppm, más preferiblemente de 0,5 a 10 ppm. Como resultado, cuando se juzga que el valor de la concentración realmente medido es demasiado alto, el dispositivo de control 10 envía a las válvulas 4d y 8g una señal para disminuir una cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a la primera columna de destilación extractiva 4 y a la segunda columna de destilación extractiva 8. Por el contrario, cuando la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en el disolvente mixto que fluye en la línea 9a se juzga demasiado baja, el dispositivo de control 10 envía a las válvulas 4d y 8g una señal para aumentar la cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a la primera columna de destilación extractiva 4 y a la segunda columna de destilación extractiva 8. En la presente forma de realización, según se explicó anteriormente, se realiza un control de encendido-apagado para ajustar la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en el disolvente mixto que fluye en la línea 9a para que esté en un intervalo preferido, pero puede controlarse mediante otro algoritmo de control, por ejemplo, control proporcional, control integral proporcional, control de diferenciación integral proporcional, control difuso y control adaptativo, etc. Nótese que el dispositivo analizador (dispositivo de medida) 12 no está necesariamente en la línea, y el control puede realizarse recogiendo una pequeña cantidad del disolvente mixto, midiendo la muestra mientras está desconectado, e introduciendo el resultado de la medida en el dispositivo de control 10.

Según el sistema de separación y purificación 2 según la presente forma de realización, es posible suministrar un inhibidor de la polimerización en la justa proporción necesaria para suprimir la generación de sustancias elásticas, y la generación de sustancias elásticas puede ser suprimida de forma eficiente y estable. También, incluso cuando aumenta o disminuye una cantidad de una fracción C4 suministrada, puede controlarse una cantidad del inhibidor de la polimerización según la misma, de forma que se hace posible una operación estable a pesar de los cambios en las condiciones operativas del sistema. Como resultado, realizando un proceso de destilación adicional usando una porción de destilación que incluya mucho butadieno separado a través de la línea 9d, puede separarse butadieno de alta pureza y purificarse a un coste inferior en comparación con los casos convencionales.

También, en la presente forma de realización, midiendo la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en un disolvente mixto que fluye en la línea 9a mediante el uso de un dispositivo analizador cromatógrafo líquido 12, puede realizarse una medición de la concentración del inhibidor de la polimerización de forma fácil y eficaz.

Nótese que en la presente forma de realización, dado que se envía de forma continua una señal de salida desde el dispositivo analizador 12 al dispositivo de control 10, la operación anterior también puede realizarse de forma continua en el dispositivo de control 10. Sin embargo, para reducir costes y problemas de medición, el intervalo de

medición se establece preferiblemente entre varias horas y varios días, preferiblemente entre 6 horas y 10 días, y es preferible un control digital.

5 Las formas de realización de la presente invención se explicaron anteriormente. La presente invención puede llevarse a cabo naturalmente en varias formas de realización dentro del ámbito de las presentes reivindicaciones.

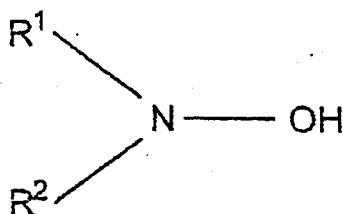
Por ejemplo, en la anterior forma de realización, se separa un compuesto hidrocarburo C4 de una fracción de hidrocarburo C4 para purificar butadieno, pero puede separarse un compuesto de hidrocarburo C5 a partir de una fracción de hidrocarburo C5 para purificar isopreno.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados, que incluye:

- 5 una etapa de obtención de un primer producto de fondo extrayendo una mezcla de hidrocarburos que incluye un dieno conjugado en un ambiente en presencia de un inhibidor de la polimerización que incluye al menos uno de entre un nitrito y una alquilhidroxilamina di-inferior definidas mediante la fórmula química 1:



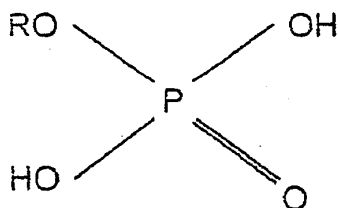
- 10 en la que R¹ y R² son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que presentan entre 1 y 10 átomos de carbono, respectivamente,
 en una columna de destilación extractiva;
 una etapa de obtención de un segundo producto de fondo destilando dicho primer producto de fondo en una columna de difusión;
 15 una etapa de recuperación de dicho segundo producto de fondo y suministro a dicha columna de destilación extractiva;
 una etapa de medición de la concentración de un inhibidor de la polimerización incluido en dicho segundo producto de fondo; y
 una etapa de control para controlar la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en dicho segundo
 20 producto de fondo modificando una cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a dicha columna de destilación extractiva según dicha concentración medida del inhibidor de la polimerización.

2. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que el nitrito es nitrito sódico o nitrito potásico.

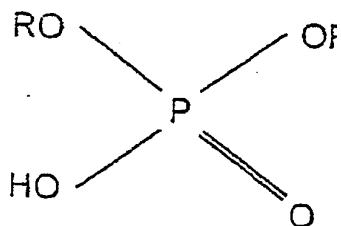
25 3. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que la alquilhidroxilamina di-inferior es dietilhidroxilamina.

30 4. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que un inhibidor de la polimerización incluye adicionalmente un compuesto que contiene fósforo seleccionado de entre ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido difosfónico, ácido difosfórico, ácido tripolifosfórico, ácido metafosfórico, dihidrogenofosfato de alquilo según se define mediante la fórmula química 2, hidrogenofosfato de dialquilo según se define mediante la fórmula química 3, y fosfato de trialquilo según se define mediante la fórmula química 4,

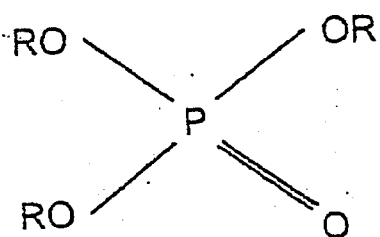
35 Fórmula química 2



Fórmula química 3



Fórmula química 4

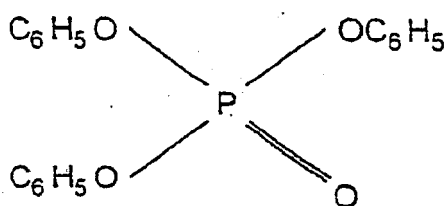


5

en las que R, en las fórmulas químicas 2 a 4 incluye grupos hidrocarburos o grupos hidrófobos, fosfato de trifenilo según se define mediante la fórmula química 5,

Fórmula química 5

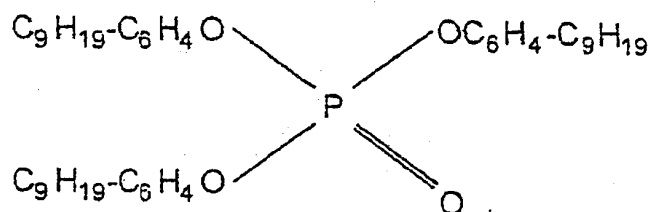
10



fosfito de tris(nonilfenilo) definido mediante la fórmula química 6,

Fórmula química 6

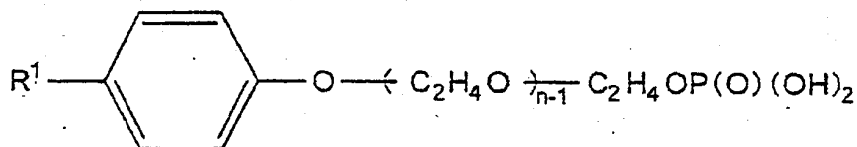
15



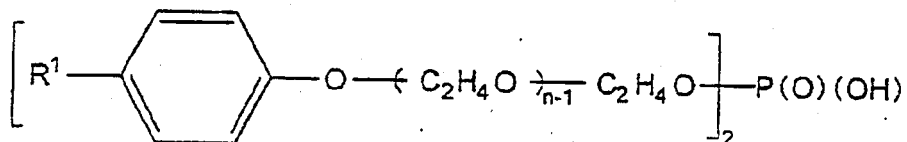
fosfonato de dimetilo, fosfonato de dietilo, fosfonato de triisopropilo, fosfonato de trifenilo, metafosfato, tensioactivos basados en éster fosfórico según se define mediante las fórmulas químicas 7, 8, 9 y 10,

20

Fórmula química 7

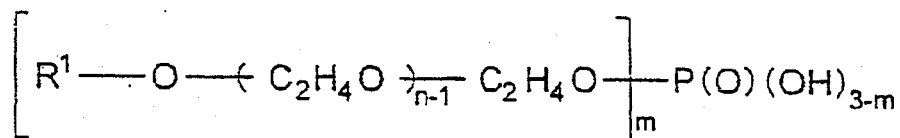


Fórmula química 8



- 5 en las que R^1 , en las fórmulas químicas 7 y 8, es un grupo alquilo que presenta entre 7 y 18 átomos de carbono, y "n" es un número medio de moles añadidos, que es entre 1 y 18,

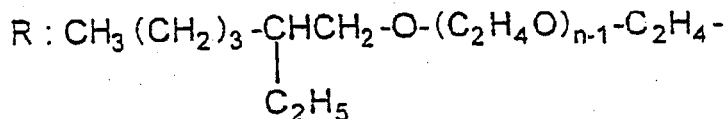
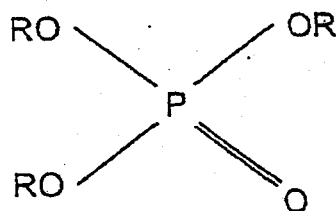
Fórmula química 9



- 10 en la que R^1 , en la fórmula química 9, es un grupo alquilo que presenta entre 7 y 18 átomos de carbono, "n" es un número medio de moles añadidos, que es entre 1 y 18, y "m" es un número entero entre 1 y 3,

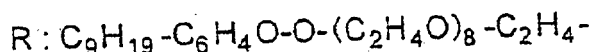
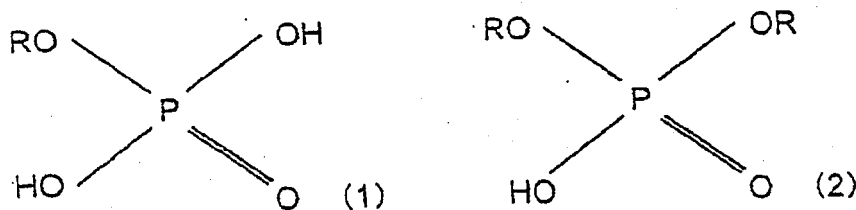
Fórmula química 10

15



y una mezcla compuesta expresada mediante la fórmula química 11

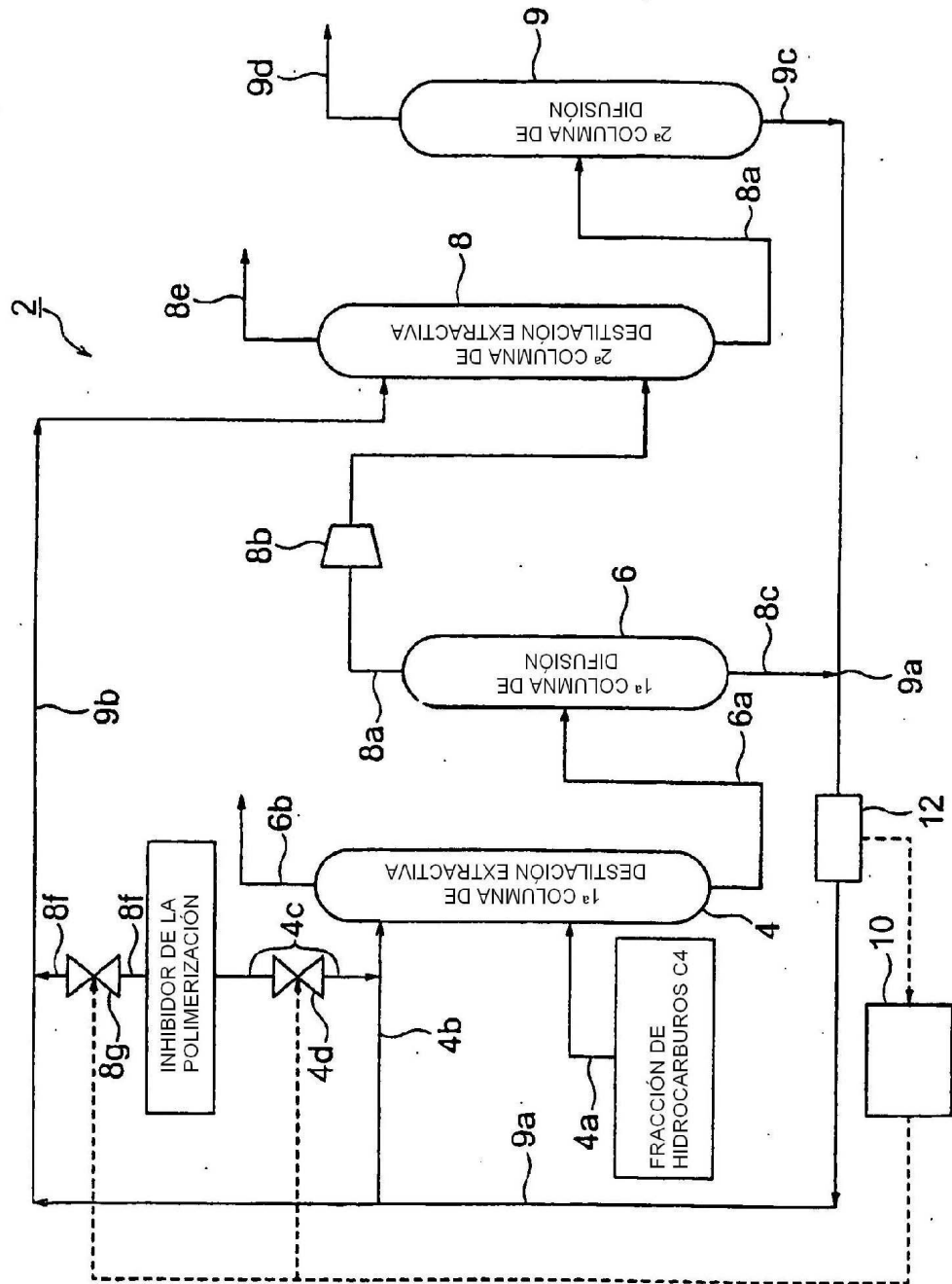
Fórmula química 11



- 5 y otros productos de esterificación de compuestos fosfóricos, dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico, dihidrogenofosfato amónico, hidrogenofosfato sódico, hidrogenofosfato potásico, hidrogenofosfato amónico; fosfato sódico, fosfato potásico, fosfato amónico, hexametafosfato sódico, pentametafosfato sódico, tripolifosfato sódico, pirofosfato potásico, pirofosfato sódico, tripolifosfato potásico, éster de 2-etilhexilpirofosfato potásico, éster de 2-etilhexilpirofosfato sódico, disales de fosfato de monoalquilo y trifenil fosfina.
- 10 5. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 4, en el que un compuesto que contiene fósforo es un dihidrogenofosfato de un metal alcalino.
- 15 6. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 4, en el que el peso total del nitrito, alquilhidroxilamina di-inferior según se define en la reivindicación 1 y un compuesto que contiene fósforo, según se define en la reivindicación 4, es de 0,1 a 2.000 ppm en peso basado en el peso de una mezcla monomérica que incluye dienos conjugados.
- 20 7. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 4, en el que una proporción de uso de al menos un nitrito y una alquilhidroxilamina di-inferior según se define en la reivindicación 1 y un compuesto que contiene fósforo, según se define en la reivindicación 4, es de 1:2 a 70:1 en peso.
- 25 8. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que un disolvente de extracción utilizado en la destilación extractiva es dimetilformamida.
- 30 9. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que la cantidad utilizada de un disolvente de extracción usado en la destilación extractiva es de 200 a 800 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de una mezcla de hidrocarburos que incluye dieno conjugado.
- 35 10. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que el disolvente de extracción usado en la destilación extractiva incluye aldehído heterocíclico, un compuesto nitro aromático o aldehído aromático.
- 40 11. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que una mezcla de hidrocarburos que incluye dieno conjugado es una mezcla de hidrocarburos de C4 o más.
12. El procedimiento de separación y purificación de dienos conjugados según se establece en la reivindicación 1, en el que una mezcla de hidrocarburos que incluye dieno conjugado es una fracción de hidrocarburo C4 que incluye butadieno o una fracción de hidrocarburo C5 que incluye isopreno.
- 45 13. Uso de un aparato para separar y purificar dienos conjugados, en el que el aparato comprende:
una columna de destilación extractiva para obtener un primer producto de fondo recogiendo una mezcla de hidrocarburos que incluye dieno conjugado en un ambiente en presencia de un inhibidor de la polimerización que incluye al menos uno de entre un nitrito y una alquilhidroxilamina di-inferior según se define en la reivindicación 1;
una columna de difusión para obtener un segundo producto de fondo destilando dicho primer producto de fondo;
un primer sistema de suministro para recuperar dicho segundo producto de fondo y suministrarlo a dicha columna de destilación extractiva;
un medio de medición para medir la concentración de un inhibidor de la polimerización incluido en dicho segundo
50 producto de fondo;
un segundo sistema de suministro para suministrar dicho inhibidor de la polimerización de nuevo a dicha columna de destilación extractiva; y
un medio de control para controlar la concentración del inhibidor de la polimerización incluido en dicho segundo

producto de fondo modificando una cantidad suministrada del inhibidor de la polimerización a dicha columna de destilación extractiva según dicha concentración medida del inhibidor de la polimerización.

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 [0007] | • JP 4519682 B [0009] |
| • JP 56081526 A [0008] | • JP 49006886 A [0010] |
| • JP 4320281 B [0008] | • JP 49007126 A [0010] |
| • JP 47041323 A [0009] | • JP 10251662 A [0012] |