

NUMERO 21.497

-----:
"Case V".

134592



26 MAYO 1934

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, constituida en Delaware, y establecida en en 312 South Michigan avenue, CHICAGO, Illinois, Estados Unidos de América, por

" MEJORAS EN EL TRATAMIENTO DE LOS
HI DROCARBUROS OLEFINICOS".

-----:
Este invento se refiere al tratamiento de los hidrocarburos olefínicos normalmente gaseosos a las presiones y temperaturas ordinarias.

Los hidrocarburos olefínicos, se encuentran, junto con los hidrocarburos parafínicos o satura-

10

15



20

25

30

35

dos correspondientes, en las mezclas comerciales de hidrocarburos, tales como las que se presentan en él "cracking" del petróleo, en los procedimientos de fabricación de gas, y en varias industrias químicas como productos secundarios. En general, son más químicamente activos que las demás clases de hidrocarburos, especialmente si contienen más de un doble o triple enlace entre los átomos de carbono. Incluso sometidos a una influencia catalítica ligera, acusan esta reactividad en su pronunciada tendencia a polimerizarse y formar sustancias de peso molecular mas elevado. En algunos casos, ésta inestabilidad es un inconveniente, tal como en el de los destilados de aceite hidrocarburado "cracki~~ng~~ado", que son de alcance de ebullición adecuado para permitir su empleo en motores de combustión interna, ya que los polímeros que se desarrollan durante la conservación son de naturaleza resinosa y comunican color al aceite.

Las olefinas se presentan en proporciones especialmente elevadas en los gases fijos de los procedimientos de cracking, así como en las fracciones de alcance de ebullición próximo al de la gasolina. Los gases fijos se emplean, especialmente, como combustible; solo en proporción muy pequeña de la producción comercial actual se somete a procedimientos para la recuperación o utilización de los componentes olefínicos. La fabricación de alcoholes secundarios, tales como el alcohol isopropílico y otros, absorbiendo primero las olefinas correspondientes en ácido sulfúrico e hidrolizando luego los esteres ácidos, solo se ha emprendido en grado limitado. Las olefinas presentes en las mezclas de hidrocarburos crackizados de punto de ebulli

40

ción análogo al de la gasolina, tienen un valor anti-
tonante moderadamente elevado, pero una determinada pro-
porción de los mismos, está no-saturada en grado dema-
siado elevado, y estos deben eliminarse por tratamien-
to químico, generalmente con ácido sulfúrico, para ob-
tener la adecuada estabilidad de la gasolina en las con-
diciones de almacenamiento.

45

El procedimiento a que este invento se
refiere trata de la utilización mas eficaz de los com-
ponentes olefínicos de las mezclas comerciales de hi-
drocarburos, especialmente de las que se obtienen en
los gases procedentes de los procedimientos de cracki-
zación del aceite, para obtener de aquellas derivados

50

valiosos y puede aplicarse también a olefinas particu-
leres obtenidas por métodos químicos especiales o por
fraccionamiento de mezclas.



55

En una aplicación especial, este invento
comprende el tratamiento a temperaturas comprendidas en-
tre 50° C. y 200° C. de olefinas normalmente gaseosas
con materiales de contacto que comprenden un ácido del
fósforo, escogido del grupo formado por los ácidos fos-
fóricos y fosforosos, óxidos metálicos y/o cloruros y ma-
teriales sólidos finamente divididos, (estos últimos com-
prenden con preferencia una substancia que posea actividad
polimerizadora) para obtener polímeros de los gases que sean
utilizables como constituyentes de combustible para motores

60

65

La tabla siguiente se hace figurar para
indicar la naturaleza general de los compuestos tra-
tados por el procedimiento a que este invento se re-
fiere. No es completa, pero se incluye como referen-
cia.

70	COMPUESTOS	FORMULA	PUNTO DE EBULLICION °C
	Etileno	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	- 105°
	Propileno	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	- 48°
	Etil-Etileno	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	+ 5°
75	simétrico con relación a un plano	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	(± 1° (± 2.5°
	simétrico con relación a un eje		
80	asimétrico Di- metil-Etileno	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	- 6°
	n-Propil-Etileno α -Amileno	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$	± 39°
85	Isopropil-Etileno α -Isocamileno	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$	± 21°
	Metil-Etil-Etileno simétrico β -Amileno	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$	± 36°
90	Metil-Etil-Etileno asimétrico γ -Amileno	$\text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{C} = \text{CH}_2$ CH_3	± 31°
	Trimetil-Etileno β -Isocamileno	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2$	± 36°
95	Tetrametil-Etileno	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	± 73°



MAY 10 1934

Los puntos de ebullición que figuran en la tabla indican que los cuerpos que poseen cuatro átomos de carbono son gaseosos a temperaturas ordinarias, y que los cuerpos que contienen cinco átomos de carbono pueden existir fácilmente en proporciones reducidas en las mezclas comerciales de gases, tales como las mezclas gaseosas de hidrocarburos crackizados, a las cuales se refiere este invento con especialidad.

El procedimiento a que este invento se refiere trata más particularmente de la producción de dímeros y trímeros de las mono-olefinas particularmente de aquellas cuyos polímeros inferiores hierven a

145

se obtienen mejores resultados en la producción de hidrocarburos de gasolina por medio de olefinas gaseosas, cuando la mayor parte del material de contacto está constituida por un ácido del fósforo, escogido del grupo formado por los ácidos fósforicos y fosforosos o por una mezcla de estos ácidos. El término "ácido fosfórico" se emplea para incluir el ácido orto-fosfórico H_3PO_4 y los ácidos piro- y meta-fosfórico, que contienen 1 y 2 moléculas menos de agua, respectivamente, en combinación con el pentóxido de fósforo. Los dos ácidos últimamente citados pueden obtenerse directamente del ortofosfórico eliminando la cantidad adecuada de agua a temperaturas fijas. Evidentemente los diferentes ácidos fosfóricos indicados o sus mezclas en distintas proporciones, tendrán diferente actividad catalítica en sí mismos y cuando se empleen para polimerizar las olefinas en las mezclas de gases de composición variable.

155



160

Los materiales catalíticos cuyo empleo está comprendido dentro del alcance de este invento, se fabrican de modo conveniente mezclando entre sí ácido ortofosfórico del 75 al 100% de concentración, con material silíceo finamente dividido, hasta que se forme una pasta que contenga la proporción deseada de ácido, calentado cuidadosamente y quemando gradualmente el material compuesto sometido a condiciones de temperatura reguladas, y finalmente omliéndolo y tamizándolo para obtener partículas graduadas que pueden emplearse como relleno en las cámaras de tratamiento.

165

170

Como ingredientes iniciales de las composiciones de contacto, son adecuados varios óxidos y cloruros metálicos, mas especialmente los óxidos de zinc de aluminio y de los metales alcalinotérreos, y

Los cloruros de zinc y de los metales alcalinotérreos,

175

Cuando se sigue el procedimiento apropiado, se ha comprobado que pueden prepararse masas que contengan ácido fosfórico que presentan una tendencia mínima a fundirse o a desintegrarse al someterlas a las temperaturas y presiones que corresponden

180

a los mejores resultados en la polimerización de las olefinas. La mezcla primitiva que contiene ácido fosfórico, óxidos y/o cloruros e ingredientes no-metálicos, puede obtenerse del 80 al 85% en peso de ácido ortofosfórico de 89%. El porcentaje y naturaleza del

185

ácido fosfórico en el catalizador preparado, variará con las condiciones de calefacción así como con las propiedades de los demás componentes.



190

Los óxidos de zinc y de aluminio, y los de los metales alcalinotérreos, es decir, calcio, estroncio, bario, y el óxido de magnesio, pueden obtenerse, por precipitación y calcinación cuidadosa, de modo que sean de naturaleza esponjosa y voluminosa y puedan absorber grandes cantidades de ácido fosfórico sin perder su estructura esencial. Durante la preparación del

195

catalizador, se formará una cantidad variable de fosfatos, sin destruir, sin embargo, la naturaleza porosa y ligera de los materiales. Los cloruros se descomponen, por lo menos parcialmente, con desprendimiento de ácido clorhídrico gaseoso que tiende a aumentar la porosidad de la masa en conjunto. La influencia de los

200

diferentes óxidos y cloruros que pueden emplearse, sobre la actividad catalítica total de cualquier compuesto en que se encuentren presentes, variará de naturaleza, de modo que las distintas variantes no deben considerarse como exactamente equivalentes.

205

Una característica de este invento ,
consiste en el empleo de los ácidos fosfóricos, en forma
prácticamente sólida, como catalizadores de polimerización,
consiguiéndose esto por el empleo, con aquellos, de varios
materiales absorbentes para contenerlos, que varían algo en su
capacidad de absorción, en sus propiedades químicas y físicas
y en su influencia sobre el efecto catalítico de las mezclas.

210

Los materiales absorbentes que pueden emplearse, son
generalmente siliciosos y pueden dividirse, en principio, en
dos clases, La primera incluye la tierra de diatomeas, el
kieselguhr, y la sílice porosa artificialmente preparada tal
como el Sil-o-Cel.

215

En el caso de tierras de diatomeas que se encuentran en la
naturaleza, se cree que a veces contiene pequeñas cantidades
de óxido de aluminio grandemente activo, que en algunos casos
parece contribuir al efecto catalítico total del catalizador
sólido. Este material activo no está presente en las formas de
sílice artificialmente preparadas. Es muy posible que se formen
compuestos entre el ácido fosfórico y los materiales portadores
o separadores, tal como por ejemplo, el fosfato aluminico con
los materiales que contienen alumina o silicatos de aluminio.

220



225

En el caso de la tierra de diatomea, que forma la base de catalizadores muy eficaces, es además posible que el ácido pueda ejercer una influencia deshidratante sobre los "diatomeas" de modo tal que la sílice quede en condiciones altamente porosas y activas.

230

235

La segunda clase de materiales absorbentes, que puede emplearse sola o en combinación con la primera, comprende en general, determinados miembros

240

de la clase de los silicatos de aluminio e incluye substancias que se presentan en la naturaleza, tales como las distintas galactitas y arcillas tales como la Bentonita, Montmorillonita, etc. Esta clase incluye además, determinados silicatos de aluminio, artificialmente preparados, de los cuales el producto conocido con el nombre de Tonsil es un ejemplo; esta substancia,

245

en cierto sentido, es un silicato de aluminio purificado, obtenido tratando algunas arcillas escogidas, con ácido clorhídrico o con otro ácido mineral y eliminando por lavado los productos de reacción. Las substancias de esta clase general que se presentan en la naturaleza, se caracterizan por una gran capacidad de absorción que se evidencia especialmente al preparar

250



este tipo de catalizador a base de ácido fosfórico y pueden contener también vestigios de ingredientes que ayudan a producir los efectos polimerizantes deseados.

255

Cada tipo de material silicioso que pueda emplearse como variante, ejercerá también su propia influencia específica sobre las propiedades del catalizador compuesto que no serán necesariamente idénticas a las de los demás miembros de la clase.

260

Para aumentar la fuerza y resistencia a la desintegración, durante el aprovechamiento, de los catalizadores de este tipo, pueden incorporarse a los materiales activos, substancias orgánicas que dejen un residuo carbonoso de trabazón al quemarse.

265

Estos materiales incluyen por ejemplo, celulosa, almidones, azúcares, cola, gelatina, harina, melazas, asfaltos, alquitranes, etc. El empleo de estos materiales se regirá por la mejora en la estructura física de los catalizadores, que pueden ayudar a obtener en

270 el caso de combinaciones con mezclas especiales de los ingredientes activos ya mencionados.

En lugar de materiales de trebazón procedentes de orígenes exteriores, se ha encontrado práctico y factible emplear los materiales bituminosos depositados en las partículas del catalizador sólido durante el curso de las reacciones de polimerización sobre mezclas de hidrocarburos tales como los gases procedentes de las instalaciones de crackización de aceites. Por ejemplo, puede emplearse un catalizador, recientemente preparado, en forma granular gruesa hasta

280



285

que se haya formado una cierta cantidad de depósito de brea, después de lo cual el material puede molerse y gragearse y, si se desea, someterse a tratamientos activadores con nitrógeno, vapor y aire, para eliminar una determinada proporción del depósito carbonoso y dejar un material de porosidad y actividad suficientes.

290

Las temperaturas empleadas para llevar las mezclas iniciales de materiales al estado sólido, varían algo, pero raras veces exceden de 300°C y generalmente están comprendidas en la zona de 200 a 275°C.

295

aproximadamente. Al calentar los materiales a estas temperaturas, algo del ácido ortofosfórico primitivo se deshidratará parcialmente para producir cantidades variables de ácidos piro- y meta-fosfórico, correspondientes a grados menores de hidratación del pentaóxido de fósforo que constituye el anhídrido de estos ácidos.

300

Puede haber alguna relación entre la temperatura de calefacción y los resultados obtenidos al polimerizar los componentes olefínicos de diferentes mezclas gaseosas, pero estas relaciones son más o menos empíricas y solo determinables, generalmente por ensayos prácti-

cos.

305

Las temperaturas que proporcionan los mejores resultados cuando los catalizadores se tratan previamente o "envejecen" antes de emplearlos, varían considerablemente a causa de las diferencias de calidad de los gases que pueden emplearse en la fase de "envejecimiento", especialmente en lo que se refiere a la naturaleza de sus componentes mas facilmente polimerizables. Durante el paso de los gases activadores a través del material parcialmente carbonizado, pueden emplearse temperaturas tan elevadas como 200°C.

310

315



Los catalizadores a que este invento se refiere, son higroscópicos en grado variable, y, con preferencia, se muelen, tamizan y conservan para el uso, fuera del contacto del aire.

320

Dada la posibilidad de variar los ingredientes que van a formar las masas catalizadores, existen distintas variantes, cada una de las cuales tendrá su naturaleza catalizadora y polimerizadora peculiares, que no serán exactamente equivalentes a las de las masas de composición diferente.

325

La polimerización de olefinas gaseosas con catalizadores de la naturaleza de los a que se refiere este invento, puede llevarse a cabo bajo numerosas combinaciones de temperatura y presión, aunque los mejores resultados para cualquier olefina pura o mezcla de olefinas cascas, tales como las que se presentan en los gases procedentes de las instalaciones de cracki-zación de aceites, corresponderán corrientemente a un conjunto especial de condiciones. Una característica del tipo de catalizador a que este invento se refiere es que los tratamientos pueden aplicarse a temperatu-

330

335

ras tan elevadas como 200° C. y a presiones superatmosféricas de varios kilogramos por centímetro cuadrado, sin peligro de que se presente la sobre-polimerización y dé por resultado la formación de polímeros densos análogos a las breas, en lugar de líquidos de alcance de ebullición análogo al de la gasolina.

340

El concepto de este invento es bastante amplio con respecto al empleo de materiales catalizadores sólidos que contengan ácido fosfórico como agente polimerizador de las olefinas, especialmente de las gaseosas. En este sentido no se limita este invento al empleo de ninguna disposición especial de aparatos.



350

El dibujo adjunto representa una disposición especial de elementos interconectados, en los cuales puede aplicarse el procedimiento para obtener polímeros de alcance de ebullición análogo al de la gasolina, partiendo de una mezcla gaseosa de hidrocarburos de crackización.

355

Las fases descritas en combinación con el dibujo, pueden resumirse, en general, del modo siguiente:

360

1. - Eliminación prácticamente completa de sulfhídrico de los gases craquizados, por tratamiento con soluciones acuosas de sosa cáustica.

2. - Eliminación de los componentes más fácilmente polimerizables y productores de resinas, por tratamiento con materiales sólidos polimerizadores de contacto, tales como la gelactita.

365

3. - Producción de polímeros de alcance de ebullición análogo al de la gasolina, por medio de los componentes olefínicos, por contacto con cataliza-

dores sólidos a base de ácido fosfórico o de ácido fosforoso

4. - Estabilización de la mezcla de polímeros, para libertar el exceso de compuestos de elevada tensión de vapor.

370

Con referencia al dibujo, los gases hidrocarburados que contengan olefinas polimerizables pueden introducirse en la instalación por medio de la tubería 1, que contiene la válvula de regulación 2.

375

Como norma, estos gases estarán sometidos a una presión suficiente para asegurar su fácil circulación a través de los elementos sucesivos de la instalación, aunque, si se desea, pueden emplearse bombas para aumentar la presión, que no se representan en el dibujo.

380

Como antes se indicó, la primera etapa del trabajo de la instalación es la eficiente eliminación del sulfhídrico; que se lleva a cabo, en el caso actual, lavando los gases con solución acuosa de sosa cáustica.



Como resultados de numerosos experimentos, se ha determinado que los mejores resultados se obtienen empleando

385

temperaturas próximas a 95° C. y soluciones de sosa de 12° a 15° Bé de concentración, aproximadamente.

Para llevar a cabo la calefacción de los gases hasta la temperatura necesaria, se dispone un aparato tubular de calefacción 3, que puede calentarse convenientemente por vapor, de escape o bien vivo, por gases

390

de los conductos de salida, etc., siendo raras veces necesario instalar un horno especial en este sitio.

395

Los gases calentados, por medio de la tubería 4, que contiene la válvula reguladora 5, y generalmente atravesando la conducción 6', provista de la válvula de regulación 7', pasan a una torre de tratamiento 6 que contiene una masa de material de relleno

400

no, tal como sílice o fragmentos de terracotta, que ocupa la sección media 7 y divide la torre en cámaras de vapor superior e inferior, 8 y 9 respectivamente.

405

En el tanque de almacenamiento 14 se mantiene un respuerto de solución acuosa de sosa cáustica; la bomba de circulación 17 aspira la solución cáustica por la tubería 15, provista de la válvula reguladora 16, y la descarga, por el conducto 18, que contiene la válvula de regulación 19, en un pulverizador u otro dispositivo distribuidor 20, de modo que la corriente ascendente de gases circula en contracorriente con chorros finamente divididos de reactivo que se combina

410



con el sulfhídrico. El cáustico apurado, desde el fondo de la torre lavadora y a través de la tubería 12, provista de la válvula de regulación 13, pasa al depósito de suministro intermedio desde el cual puede dirigirse nuevamente a la circulación o desecharse, según el grado en que se haya agotado en el servicio.

415

Evidentemente, la duración de la solución cáustica, en cuanto se refiere a la eliminación eficaz del sulfhídrico, estará determinada por el contenido primitivo de azufre del gas, y por la capacidad de la solución, y cuantas veces esta se sature y convierta en inútil, puede mandarse al desperdicio y emplearse solución nueva. Pueden usarse además otros medios para eliminar el sulfhídrico.

420

425

En el caso de gases que presenten un contenido de azufre relativamente bajo, especialmente con respecto al sulfhídrico, puede a veces suprimirse la operación del lavado cáustico; los gases, entonces, no penetran en la torre de lavado previo y, por medio de la tubería 8' que contiene las válvulas de regula-

430 ción 9' y 9", pasan directamente a los primeros dispositivos de tratamiento, para la eliminación de los componentes productores de resinas.

Los gases parcialmente desulfurados, pasan ordinariamente, por la tubería 21 y la válvula 22, al calefactor tubular 23 dispuesto para elevar la temperatura de los gases hasta un punto que asegure la eliminación subsiguiente de los componentes productores de gomas y de las resinas, por contacto con galactita o arcilla, la mejor temperatura varía con la cantidad y la naturaleza de aquellos materiales que se encuentren presentes. Como regla general, pueden emplearse temperaturas de 150° C. a 300° C. aproximadamente, aunque esta zona puede excederse en cualquier sentido, si con ello se obtienen resultados beneficiosos.

440



445

Los gases calentados atraviesan la tubería 24, que contiene la válvula de regulación 25, y penetran en la tubería 8' que tiene una rama lateral 10, provista de una válvula reguladora 11, que desemboca en un dispositivo de tratamiento preliminar 26 conectado en paralelo con un dispositivo de tratamiento 34, análogamente cargado, al interior del cual puede desviarse la corriente gaseosa cerrando la válvula 11 y abriendo la válvula 9".

450

Los aparatos de tratamiento 26 y 34, con preferencia, están cargados, con galactita o arcilla de actuación análoga, en los espacios 27 y 35; la arcilla ocupa la parte central de la torre y divide el interior de la misma en cámaras de vapor superior e inferior, 28 y 36, y 29 y 37 respectivamente. Las torres están conectadas en paralelo y, normalmente,

460

465

se limpia y reintegra una de ellas a las condiciones de trabajo, extrayendo el material sucio e introduciendo arcilla recientemente quemada, mientras la otra está en servicio.

470

Los gases procedentes de los aparatos de tratamiento preliminar, pasan a través de refrigeradores para condensar los componentes de punto de ebullición análogo al de la gasolina que puedan haberse formado y que pueden ser utilizables como parte del producto final del procedimiento. Así pues, los gases procedentes del aparato de tratamiento 26, a través de la tubería 28' provista de la válvula reguladora 29', pasan a un refrigerador 30; los líquidos condensados

475



y los gases fijos pasan luego, por la tubería de salida 31 provista de la válvula reguladora 32, a un acumulador intermedio 33. Análogamente, los gases procedentes del aparato de tratamiento 34, atraviesan la tubería 38, la válvula 39, el refrigerador 40, la tubería de salida 41 y la válvula 42, para entrar en el mismo acumulador.

480

485

Cualesquiera polímeros de elevado punto de ebullición, o bituminosos, pueden extraerse del aparato de tratamiento 26, por medio de la tubería 113, que contiene la válvula reguladora 114, y del aparato de tratamiento 34, por medio de la tubería 115 provista de la válvula de regulación 116; estas tuberías se unen para formar el conducto 117 que contiene la válvula de regulación 118 y desemboca en un depósito intermedio o en envases definitivos. Según el carácter de los polímeros así formados, pueden emplearse como material de mezcla para cargar aceite en la instalación de cracking, o como combustible líquido.

490

495

El material que todavía permanece gaseoso en el acumulador 33, estará prácticamente libre de sulfhídrico y de azufre capaz de reaccionar fácilmente

500

y, también, de componentes que formen resinas, que producirían la contaminación mas o menos rápida de las masas de catalizador empleadas en la fase siguiente de polimerización principal del procedimiento. La eliminación del sulfhídrico se ha comprobado que es esencial

505

si ha de impedirse la fijación de azufre en el producto final, dado que si se encuentra presente se verifican grandes reacciones, en contacto con el catalizador preferido, entre el sulfhídrico y las olefinas, que dan



por resultado la formación de mercaptanes, éteres sulfurosos y otros compuestos que contienen azufre, de composición indefinida.

510

Los gases fijos procedentes del acumulador 33, contendrán, sin embargo, todavía, prácticamente todas las mono-olefinas antes citadas, tales como el etileno, propileno, butilenos, amilenos, etc. La mezcla gaseosa se extrae del acumulador por medio de la tubería 43, provista de la válvula reguladora 44,

515

y se lleva a la etapa de polimerización catalítica por la bomba o compresor de gas 45 que descarga, por la línea 46 provista de la válvula 47, en el calefactor 48. Dado que la temperatura empleada en la fase de polimerización final, frecuentemente no es mas elevada que

520

la usada en los aparatos de tratamiento preliminar, el calefactor 48 puede funcionar solamente con una capacidad de sostenimiento. En la fase final o de formación de polímeros, pueden emplearse temperaturas tan elevadas como 200° C., y la mezcla gaseosa, a través de la

525

tubería 49 que contiene la válvula reguladora 50, pasa

al grupo de cámaras interconectadas de polimerización catalítica, en las que se lleva a cabo la producción de dímeros y polímeros mezclados de las mono-olefinas.

530

En la instalación representada en el dibujo figuran dos aparatos de tratamiento 53 y 70, conectados, a la vez, en serie y en paralelo. Se ha comprobado en la práctica que los mejores resultados se obtienen, con frecuencia, si la polimerización se veri-

535

fica por etapas, bien con temperatura gradualmente creciente, o bien con masas catalizadoras de actividad crecientemente, o con ambas condiciones a la vez, y el montaje en serie representado en el dibujo sirve para indicar este tipo de funcionamiento. La polimerización

540

de etapas múltiples parece llevar a cabo una polimerización selectiva de las olefinas de mayor capacidad de reacción, tales como el isobutileno, en la primera etapa, mientras que las etapas siguientes, de acción más intensa, son eficaces para polimerizar los butenos y el propileno.



545

La conexión en paralelo de las torres 53 y 70, indican que algunas de ellas pueden estar fuera de servicio, a causa del agotamiento del catalizador, por la acumulación gradual de material bituminoso en su superficie, o por la hidratación producida por la humedad de los gases sometidos a reacción.

550

Para seguir la circulación normal en serie de los gases, estos pueden entrar en la cámara superior de vapor 55, situada encima de la masa de catalizador 54 de la torre de polimerización 53, procedentes de la tubería 51 que contiene la válvula reguladora 52; la cámara inferior 56 actúa como separador pa-

555

560

re los productos en vapor y líquidos; estos consisten en pequeñas cantidades de material bituminoso denso, que se produce inevitablemente, y cuya separación se describirá mas adelante. Los vapores se extraen por la tubería 57 provista de la válvula de regulación 58, y los componentes condensables o de alcance de ebullición análogo al de la gasolina se liquidan durante el paso a través de un refrigerador 59, continuando con los gases residuales no condensados hasta el depósito 62, por la tubería 60 que contiene la válvula reguladora 61.

565

570



El líquido que se recoge en el depósito 62, estará principalmente formado, ordinariamente, por los polímeros de los butilenos y por olefinas de peso molecular mas elevado; estas se extraen por la tubería 87, provista de la válvula reguladora 88, para mezclarse con los demás polímeros y experimentar la estabilización, etapa que se describirá en el sitio adecuado. Los gases fijos que contienen propileno y posiblemente algunas olefinas residuales de peso molecular mas elevado, por la tubería 63 provista de la válvula de regulación 64, pasan al conducto 68, que contiene la válvula reguladora 69, y de este, por la tubería 49 y la válvula 50", a un polimerizador de segunda etapa 70, por estar cerrada la válvula 50'. En este polimerizador puede elevarse algo la temperatura para llevar a cabo la polimerización del propileno; el paso del gas es análogo al del primer polimerizador. Así pues, la masa catalítica de contacto secundaria, ocupa el espacio 71 dividiendo la torre en cámaras de vapor superior 72 e inferior 73. Los vapores, pasan por la tubería 74, que contiene la válvula reguladora 75. y por

575

580

585

590 un refrigerador 76 y el líquido condensado y los gases fijos pasan luego, por la tubería 77 provista de la válvula de regulación 78, al depósito 79. Los gases fijos que permanecen en este punto, están prácticamente exentos de olefinas de peso molecular superior al del etileno, que prácticamente no es afectado por el tipo de catalizador a que este invento se refiere y estos gases pueden extraerse del procedimiento por la tubería 80, provista de la válvula reguladora 81, y emplearse o utilizarse para cualquier objeto que sean aplicables. Por ejemplo, el etileno puede absorberse en ácido sulfúrico para formar esteres de ácido sulfúrico y estos pueden emplearse directamente o hidrolizarse luego para producir alcohol etílico.



605 Las pequeñas cantidades de líquidos densos y polímeros generalmente bituminosos que pueden acumularse en las cámaras inferiores 56 y 73 de las torres de polimerización 53 y 70, respectivamente, se extraen por medio de las tuberías 119 y 121 provistas respectivamente de las válvulas reguladoras 120 y 122; las primeras se reúnen formando la tubería 123 de la válvula de regulación 124.

610 La bomba 91 extrae los polímeros del depósito 79 por la tubería 89 provista de la válvula reguladora 90 y los polímeros del depósito 62 por la tubería 87 provista de la válvula de regulación 88, y los traslada a la etapa de estabilización final. Esta se efectúa prácticamente bajo las mismas condiciones que se emplean en la estabilización de gasolinas brutas crackizadas; la práctica común es emplear presiones de 8 a 12 atmósferas aproximadamente y temperaturas de 175°C, en el pie de la torre y de 107° C. en la parte superior.

625

En el en que los depósitos 62 y 79 haya suficiente presión residual del método, puede suprimirse la bomba 91. Los materiales para la estabilización pasan por la tubería 92, que contiene la válvula reguladora 93 y se elevan a superior temperatura durante el paso a través de un calefactor adecuado 94 desde el cual, por la tubería 95 que contiene la válvula reguladora 96, y la tubería 97 provista de la válvula de regulación

630

98, pasan a una torre estabilizadora 99. Todos los materiales de punto de ebullición análogo al de la gasolina, que se acumulan en el depósito 33 de la etapa de tratamiento previo, se llevan, por la bomba 84, a la tubería de aspiración 82 que contiene la válvula de regulación 83 y se descargan en la tubería 97 por medio del conducto 85, provisto de la válvula reguladora 86.

635



MAYO 1934

El estabilizador puede ser de cualquier tipo conveniente, teniendo, por ejemplo, un serpentín 100 de re-ebullición, a través del cual se hace circular vapor para conseguir la adición de la cantidad adecuada de calor en el pie de la torre; por la tubería

640

101 que contiene la válvula reguladora 102, se extraen cantidades reguladas de los componentes de bajo punto de ebullición y de elevada tensión de vapor, pasándolos a un depósito intermedio o empleándolos directamente como combustible. El material extraído del fondo del estabilizador representa el producto terminado del procedimiento

645

que por la tubería 103 provista de la válvula reguladora 104, pasa en refrigerador 105, tubería de salida 106 y válvula reguladora 107, pasa a un depósito 108 que está provisto de la tubería 109 de escape de gases adecuada, provista de la válvula de regulación 110, y de la tubería de salida de líquido 111, provista de la

650

655

válvula de regulación 112, que se dirige a depósitos adecuados.

660

El procedimiento a que este invento se refiere comprende la etapa de regeneración del material catalizador empleado. A pesar del tratamiento preliminar de las olefinas que contienen gases, para separar los compuestos de azufre y las olefinas más fácilmente polimerizables, las masas catalizadoras sólidas a base de ácido fosfórico, experimentan un lento deterioro en la cavidad catalítica, probablemente a causa de que los poros del material quedan obstruidos por depósitos carbonosos. Se ha comprobado que el tipo de catalizador a que este invento se refiere se presta con facilidad a las etapas de regeneración. Se conserva la estructura de la masa y se abren nuevamente los poros por el sencillo método de oxidar con aire o, si se desea, con una mezcla de aire y vapor, empleando bien simultáneamente o bien sucesivamente, y también se ha empleado con éxito el vapor recalentado sólo.

665



670

Análogamente, aunque procediendo de distinto modo, la galactita empleada en las torres de tratamiento previo, puede regenerarse en el mismo sitio, pero a causa de la baratura de este material y de la relativa facilidad de manejo, con frecuencia se trata mejor en hornos o secadores especiales independientes de las torres.

675

680

El dispositivo regenerador del dibujo, incluye un calefactor tubular de gas 129, calentado por cualquier medio adecuado; se dispone la tubería 125 provista de la válvula reguladora 126, para la admisión de aire, o también gas de los conductores de escape con una cantidad reducida de oxígeno y se monta la tubería 127 provista de la válvula reguladora 128, para la ad-

685

690

misión de vapor. Los gases calentados oxidantes o de escape pasan desde el calefactor a través de una tubería 130 provista de las válvulas reguladoras 131 y 132 y pueden admitirse en el aparato de tratamiento previo 34 abriendo la válvula 132, o en el aparato de tratamiento previo 26, por la tubería 133, abriendo la válvula 134 y cerrando la válvula 132.

695

Los gases calientes pueden también llevarse a las torres principales de polimerización por la tubería 135 que contiene las válvulas de regulación 136 y 139 y hacerse descender, bien por la tubería 137 que contiene la válvula reguladora 138, a la torre de polimerización 53, o por la válvula 139 a la torre 70, estando cerrada la válvula 138.

700



Los productos de desecho líquidos y gaseosos que se forman en la etapa de regeneración pueden separarse por las tuberías de salida de residuos 113 y 115 de las torres de tratamiento previo y por las tuberías 119 y 121 de las cámaras de polimerización.

705

La regeneración de catalizador empleado en las torres principales de polimerización, pueden verificarse a temperaturas algo superiores a las empleadas en la etapa de polimerización, aunque debe cuidarse de impedir el recalentamiento y la aglomeración de los ácidos fosfóricos. Así pues, pueden emplearse temperaturas tan elevadas como 300° C o mas altas si es necesario. Se ha comprobado que la estructura y actividad del catalizador, se mantiene durante un gran periodo de tiempo, por medio de la regeneración cuidadosa en cuanto a la eficacia catalítica ha descendido por debajo de un valor económico.

710

715

Los catalizadores sólidos a base de áci-

720

do fosfórico y de ácido fosforoso, se caracterizan por su capacidad de polimerización de las mono-olefinas para producir polímeros hidrocarburoados de punto de ebullición relativamente bajo, mejor que alquitranes o breas densos, y por su larga duración debida a que no se forman estos productos de reacción altamente carbonosos y a causa también de la falta de tendencia a la oxidación

725

del ácido fosfórico que constituye la mayor parte de dichos catalizadores. En oposición a esto, es notable que cuando se emplea ácido sulfúrico como agente polimerizador, debe cuidarse de impedir la oxidación y las perjudiciales reacciones secundarias, tales como la formación de esteres y que, cuando se emplean sales haloidas metálicas, tales como cloruro de aluminio o cloruro de zinc, es muy pronunciada la tendencia a la formación de polímeros densos, de modo que no es posible producir mas que cantidades pequeñas de los hidrocarburos

730



de los hidrocarburos densos de bajo punto de ebullición, sin la producción simultánea de grandes cantidades de materiales densos.

735

A causa de alcance generalmente amplio de este invento tanto en relación con las modificaciones del catalizador, por una parte y de los tipos de mezclas gaseosas que contengan olefina, por otra, se verá que para indicar su importancia comercial pueden citarse un gran número de ejemplos de los resultados que por su uso pueden obtenerse. Sin embargo, los siguientes comprenden catalizadores y mezclas gaseosas de hidrocarburos típicos y serán suficientes para el fin propuesto:

740

Ejemplo 1:

745

El catalizador empleado se preparó em-

750

empleando.

75.7%	en	peso	de	ácido	fosfórico	de	89%
6.3	"	"	"	óxido	de	zinc	
10.4	"	"	"	cloruro	de	zinc,	y
7.6	"	"	"	hidrato	de	aluminio	

755

El método exacto de preparación de este catalizador, fué el siguiente: Se hizo una pasta agitando juntas 6.3 partes en peso de óxido de zinc, 10.4 partes en peso de cloruro de zinc pulverizado y 75.7 partes en peso de ácido fosfórico de 89% la masa

760



era todavía móvil después de reposar 15 horas a la temperatura ambiente y se hirvió durante dos horas a una temperatura de 185° C. a 208° C. Entonces se agitaron en la mezcla hirviente 7.6 partes en peso de hidrato de aluminio, formándose una pasta

765

dura. Esta pasta se secó al aire durante 36 horas a una temperatura de 180 a 220° C. durante cuyo tiempo se formaron 23 partes en peso de agua. Después de enfriarlo, el material sólido, blanco y seco, se molió y tamizó para obtener una masa cata-

770

lizadora formada por partículas comprendidas entre los tamices 6 y 20. La tabla siguiente indica los resultados obtenidos al emplear este catalizador en una instalación de funcionamiento continuo, que empleaba propileno comercial de 95% de pureza, a

775

una temperatura de 190° C. y una presión de 7.9 atmósferas. En la operación indicada se emplearon como relleno 93.5 partes en peso del catalizador preparado.

780	Período número	Pre-sión media Kg/cm ²	Horas del período	Producción de líquido en peso	Densidad del líquido a 15.6°C.	Pro-dución de for-mación de pro-ductos líqui-dos	Gases de escape a tra-vés ca-tali-zador sin alte-rar	%Con-versión gas en-tran-si-te en acei-te (en pe-so)
785						Partes en pe-so/hora	Partes en pe-so	
790								
795	Día 1º	11.3	6.2	116.0	0.7575	18.6	16.9	87
	Noche 1ª	11.0	17.0	163.3		9.6	11.0	93.5
	Día 2º	11.5	7.0	138.5	0.7543	19.8	19.5	87
	Noche 2ª	10.0	17.0	162.9		9.6	13.3	92.5
	Día 3º	11.2	6.5	140.5		21.6	24.2	85
	Noche 3ª	10.0	17.0	234.8	0.7547	13.8	18.7	93
800	Día 4º	10.9	6.0	128.2	0.7507	21.4	20.0	87
	Noche 4ª	10.0	18.0	281.9		15.6	29.3	90.5
	Día 5º	10.4	7.0	147.5	0.7507	21.1	24.3	86
	Noche 5ª	10.0	16.0	279.1		17.4	29.7	90.5
	Día 6º	10.0	6.5	135.3		20.8	18.0	88.5
805	Total y Media	10.5	124.2	1928.0		15.5	224.9	90



La mezcla compuesta del líquido obtenido contenía 90.5% de gasolina de 225° C. de punto de ebullición final, que indicaba una polimerización regulada sin formación práctica de material carbonoso denso correspondiente a brea o asfalto. Al final de la operación, la proporción de producción de gasolina fué, aproximadamente, de 15.16 litros de gasolina por cada 0.454 Kg. de catalizador. Sin embargo, hubo solo una ligera disminución de eficiencia, y esta cifra no representa el rendimiento límite.

Ejemplo 2

Se preparó un catalizador, mezclando los componentes a continuación indicados:

820		Partes en peso
	Acido ortofosfórico 100%	72
	Cloruro magnésico	6
	Alúmina	2
	Magnesia	5
825	Fécula	5
	Kieselguhr	10

830 Se mezclaron íntimamente los materiales y la mezcla plástica se calentó durante varias horas a una temperatura de 250° C. Al enfriarse se obtuvo una torta sólida, gris, higroscópica, que se trituró y tamizó para obtener partículas de diámetro comprendido entre los tamices 6 y 20

835 Una parte de esta masa se colocó, en un tubo de hierro corriente que se rodeó de un alambre de resistencia eléctrica y, a través del catalizador se hizo pasar propileno gaseoso comercial de 95% de pureza, a una temperatura de 180° C. y sometido a una presión de 14 atmósferas. A velocidad lineal moderada, se obtubieron 37.85 litros de hidrocarburos de punto de ebullición análogo al de la gasolina, por hora y por 0.454 Kg. de catalizador; el líquido tenía las características siguientes:



MAYO 1934

--Propiedades del producto líquido--

845	Densidad	0.7467
	Punto de ebullición inicial °C.	38
	50% mas a °C.	135
	Punto de ebullición final °C.	232
	Color, Saybolt	25
	Resinas en disco de cobre, mg/100 cc.	25
	Número Octano (método "Research")	110

850 Ejemplo 3

855 Se preparó un catalizador, por simple mezcla de 82 partes en peso de ácido fosfórico comercial de 89% y 18 partes en peso de kieselguhr. La masa semisólida se calentó a 250°C. aproximadamente durante unas 40 horas, después de lo cual se trituró y tamizó para obtener partículas comprendidas entre los tamices 4 y 10

Este catalizador se empleó en una cámara

860

ra vertical de tratamiento, a una temperatura de 175°C. y a través del catalizador, en sentido descendente y sometida a una presión de 7.9 atmósferas se hizo pasar una mezcla gaseosa procedente del estabilizador de una instalación de crackización de aceite (que contenía 23% de olefinas incluyendo propileno y otras superiores).

865



34

Esta operación produjo 6 litros de líquidos de punto de ebullición análogo al de la gasolina, por cada 10.000 litros de mezcla gaseosa tratada. Las propiedades del producto sin tratar, están indicadas en la tabla siguiente; las cifras son la media de una operación de varios días de duración.

Propiedades de hidrocarburos de gasolina

870	Densidad	0.71.46
	Punto de ebullición inicial °C.	43
	50% mas a. °C.	115
	90% mas a. °C.	220
	Punto de ebullición final °C.	232
875	Pérdida de destilación	3.5%
	Color Saybolt	26
	mg. de resina por disco de cobre	40
	Número Octano - método "Research"	112

880

Un ligero tratamiento cáustico y una destilación para obtener un producto de 210° C. de punto de ebullición final, dió por resultado una gasolina satisfactoria en todos los respectos, y estable conservada con la adición de 0.01 % de un inhibidor comercial, constituido por una fracción escogida de alquitrán de madera dura.

885

890

La naturaleza de este invento y su destacado valor comercial, pueden comprenderse por la consideración de la descripción anterior y de los ejemplos de los resultados obtenidos, pero no deben considerarse que impongan las limitaciones correspondientes al alcance generalmente amplio de este invento.

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

895 1º - Un procedimiento para obtener hidrocarburos líquidos de alcance de ebullición próximo al de la gasolina, por medio de olefinas normalmente gaseosas de mas de dos átomos de carbono, que comprende el
900 polimerizar las olefinas a una temperatura comprendida entre 50° C. y 200° C, en presencia de un ácido del fósforo, escogido del grupo formado por los ácidos fosfórico y fosforoso y particularmente el ácido ortofosfórico.



26 MAYO 1934

905 2º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º, en el que la polimerización de las olefinas se verifica en presencia de ácido ortofosfórico.

910 3º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, en el que, para la polimerización, se emplean gases incondensables formados en el cracking de los aceites hidrocarbурados.

915 4º - Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que las olefinas gaseosas se someten a la acción de una arcilla absorbente para eliminar la goma y los componentes productores de resina, antes de la polime-

rización.

920

5°. - Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que las olefinas polimerizadas se estabilizan eliminando de las mismas sus componentes normalmente gaseosos, relativamente inestables y de bajo punto de ebullición.

925

6°. - Un procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos gaseosos que contengan compuestos no saturados, para obtener de aquellos hidrocarburos líquidos adecuados para combustible de motores y como componentes altamente antidetonantes para mezclarse con este, que comprende el someter dichos hidrocar-

930



buros gaseosos a la acción de un catalizador sólido que comprenda un ácido del fósforo y a una temperatura comprendida entre 50° C. y 200° C., en etapas sucesivas y el eliminar separadamente los productos líquidos polimerizados que se forman en cada etapa sucesiva.

935

7°. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 6°, en el que las olefinas gaseosas se someten a la acción de una arcilla absorbente antes del tratamiento con el ácido del fósforo.

940

8°. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 6°, en el que los hidrocarburos gaseosos tratados, contienen compuestos no saturados de peso molecular mas elevado que el etileno.

945

9°. - Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que el agente polimerizador es un catalizador sólido que contiene kieselguhr y un ácido del fósforo.

950

10. - Un procedimiento, según lo reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que las olefinas o hidrocarburos gaseosos, antes de la polimerización, se someten a la acción de un agente capaz de eliminar de aquellos el sulfhídrico.

955

11. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 6°, en el que cada etapa se caracteriza por la refrigeración de los gases en ella separados y por la condensación de los productos líquidos en ella formados y por el subsiguiente tratamiento de los gases restantes en la etapa inmediata.

960

12. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 11, en el que los productos líquidos separados en las distintas etapas se combinan y estabilizan eliminando de los mismos los compuestos altamente volátiles y gaseosos.

965



13. - Un procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos gaseosos que contengan compuestos no saturados, que comprende el calentar aquellos a una temperatura elevada, de 100 a 200° C. el someterlos al contacto con un ácido fosfórico que contenga un catalizador sólido, en una primera etapa; en enfriar los productos de los mismos y el separar los productos líquidos formados como resultado del tratamiento; el someter el producto gaseoso restante a un segundo tratamiento, a una temperatura del mismo orden, con el mismo catalizador, y el recoger los productos líquidos formados en cada etapa.

970

975

14. - Un procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos gaseosos que contengan compuestos de olefinas, que comprende el someter aquellos a varios tratamientos sucesivos, cada uno de los cua-

980

les comprende el calentar el gas a una temperatura entre 50° C. y 200° C. el ponerlo luego en contacto con un catalizador sólido que contenga ácido fosfórico y el recoger el producto líquido polimerizado resultante de los tratamientos sucesivos.

15. - Mejoras en el tratamiento de los hidrocarburos olefínicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 26 de mayo de 1934

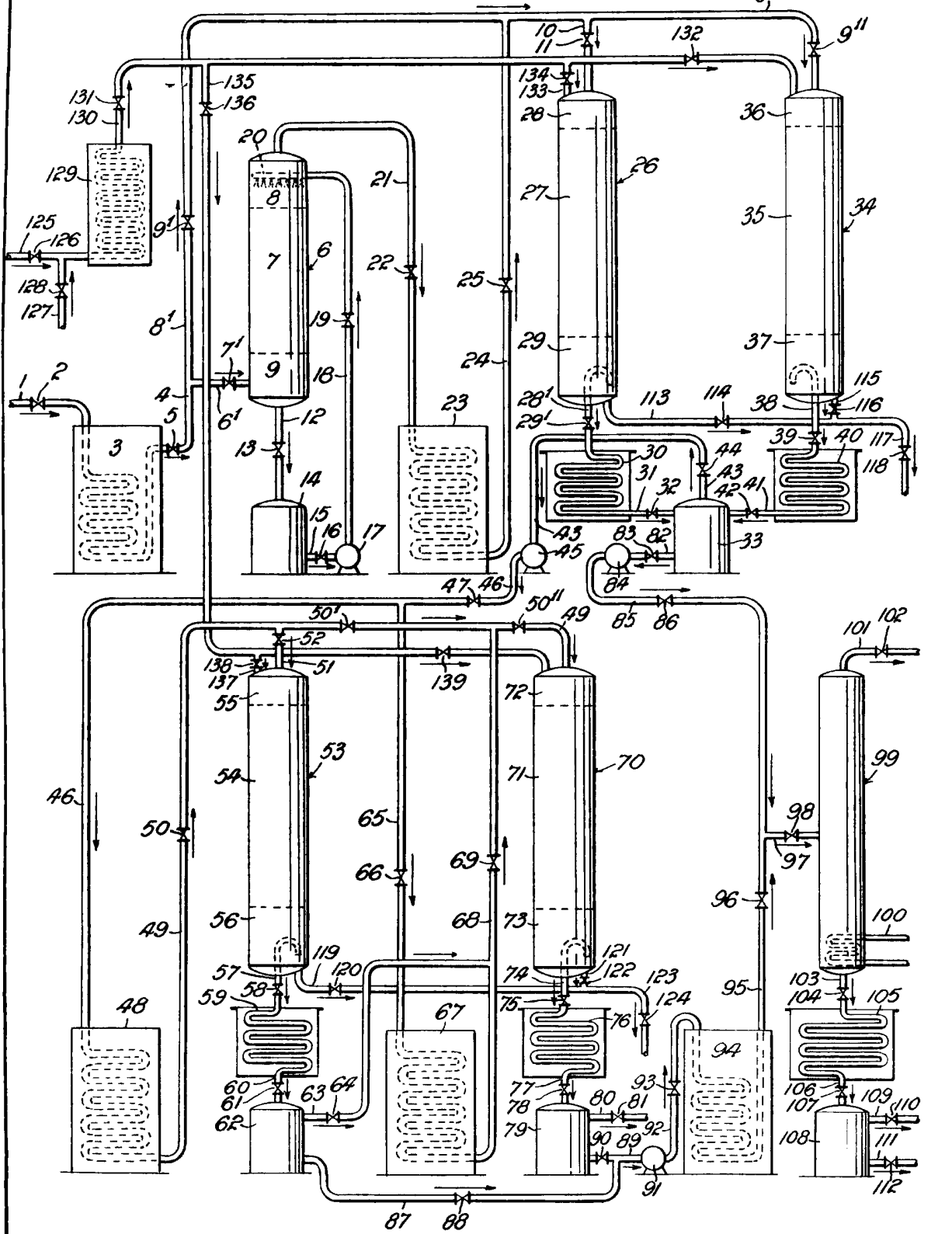
P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder



ESCALA VARIABLE



P.A.
 Alberto de Alarcon
 Ingeniero
Alarcon

66716