



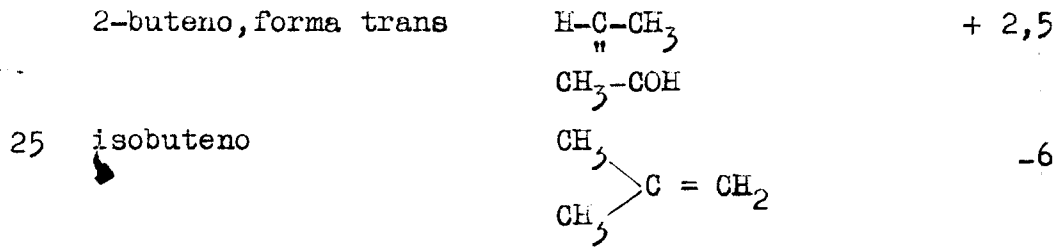
Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de Universal Oil Products Co., residente en CHICAGO, Illinois (Estados Unidos de América), por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSIÓN DE OLEFINAS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere más particularmente a la conversión de hidrocarburos olefínicos, con 4 átomos de carbono, en dímeros que contienen dos veces el peso molecular de los compuestos primitivos. Se puede en particular aplicar a la producción
5 de fracciones polímeras líquidas de las que son conocidas por los refinadores de petróleos como fracciones de butano-buteno producidas por fraccionamiento secundario de los productos de cabeza de los estabilizadores que trabajan sobre destilados crackinizados. Estas fracciones se conocen ordinariamente como fracciones "B-B".

10 En un sentido más específico, el invento comprende un procedimiento especial que necesita el empleo de órdenes particulares de temperatura y presión, y, particularmente, de materiales catalíticos adecuados para acelerar las reacciones de polimerización en el sentido de producir principalmente dímeros de los butenos, que pueden
15 hidrogenarse para producir octenos isómeros.

Los puntos de ebullición de los componentes olefínicos de las mezclas, a las que se refiere el presente invento, se señalan más abajo, junto con sus fórmulas estructurales, a fines de referencia:

	<u>Nombre</u>	<u>Fórmula</u>	<u>P. eb. °C</u>
20	1-buteno	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-5
	2-buteno, forma cis	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	+1 a 1,5



Entre otros métodos, las olefinas pueden producirse, en proporciones diversas, junto con otras olefinas de peso molecular tanto más alto como más bajo, en la crackinización de mezclas de aceites de hidrocarburos, y, con los sistemas de fraccionamiento eficaz de que dispone actualmente la industria de los aceites, es posible y práctico producir una mezcla de fracciones poco separadas bien definida constituida principalmente de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono, tanto parafínicos como olefínicos. El presente invento puede aplicarse particularmente a la producción de dímeros valiosos partiendo de los butenos presentes en las fracciones poco separadas, aunque también puede aplicarse a la producción de compuestos dímeros similares, a partir de mezclas olefínicas con cuatro átomos de carbono sustancialmente libres de hidrocarburos parafínicos o de mezclas especiales que contienen butanos y butenos.

En una forma específica de ejecución, el invento comprende el tratamiento de mezclas de hidrocarburos olefínicos con cuatro átomos de carbono para la producción controlable de cantidades importantes de dímeros, sometiendo dichas mezclas olefínicas a temperaturas y presiones elevadas de un carácter crítico, en presencia de catalizadores sólidos de ácido fosfórico.

La característica del presente invento es el empleo de combinaciones particularmente reguladas de la temperatura, presión y del tiempo de contacto catalítico, dependientes de la composición de las mezclas tratadas, para producir rendimientos máximos de dímeros que, cuando se hidrogenan completamente, proporcionan productos que poseen un número octano aproximado al del isoctano (2-2-4-trimetilpentano), el cual, en la actualidad, no se produce en ninguna cantidad impor-



55 tante como combustible para motores o agente de mezcla, sino principalmente en pequeña escala, como un tipo de referencia para tasar los combustibles, en motores de prueba para automóviles.

Es evidente, por el hecho de que existen cuatro hidrocarburos monoolefínicos con cuatro átomos de carbono, que, cuando se polimerizan mezclas de éstos en condiciones debidas, existen varias
60 posibilidades que comprenden, bien la simple polimerización, en que se polimerizan moléculas similares, bien la polimerización mixta, en que se combinan moléculas disimilares. Por ejemplo, la combinación de dos moléculas de isobuteno, para formar un isoocoteno
65 es un ejemplo de simple polimerización según la presente definición, mientras que la combinación de isobuteno con 1- ó 2-buteno, para formar otros octenos, es un ejemplo de polimerización mixta.

Debido, en parte, al hecho de que hasta muy recientemente no se ha dispuesto de grandes cantidades de olefinas con cuatro átomos de carbono, no se ha dispuesto más que de una cantidad limitada de experiencias dirigidas a determinar los tipos de reacciones de polimerización a que pueden someterse. Se ha supuesto, por ejemplo, que, en las mezclas de los cuatro compuestos citados, el más fácil de polimerizar de ellos, a saber el isobuteno, debería sufrir
75 una simple polimerización, con preferencia a reaccionar con los n-butenos, y convertirse en polímeros de más elevado peso molecular, antes de que los n-butenos se hubiesen polimerizado en un grado considerable. En los párrafos sucesivos se explicará más detenidamente el carácter general del invento y se demostrará que esta
80 opinión no es cierta, al menos cuando se emplean los catalizadores que se prefieren para efectuar dichas polimerizaciones dentro de la idea del presente invento.

Los catalizadores que se utilizan en el presente invento son de un carácter especial y único, y necesitan una descripción detallada, ya que en su actuación son evidentemente característicos.
85 Generalmente se los obtiene mezclando un ácido de fósforo, preferentemente un ácido fosfórico por ejemplo el orto o el piro, con



un adsorbente esencialmente inactivo, generalmente silíceo, hasta que se obtiene una pasta, y calcinando luego esta pasta para pro-
90 ducir una torta sólida, que se muele y se tamiza para obtener
gránulos de catalizadores. En el caso de materiales altamente
absorbentes, como por ejemplo la tierra de infusorios, se ha des-
cubierto que pueden obtenerse compuestos primarios en los que el
ácido del fósforo constituye el mayor componente en peso. Así se
95 produce una pasta sólida cuando 80 partes de ácido ortofosfórico
comercial se mezclan, a temperatura ordinaria, con 20 partes de
tierra de infusorios. Recíprocamente resultan mezclas relativamente
secas cuando unas 30 partes de este ácido se mezclan con 70 partes,
en peso, del absorbente. Incorporando diferentes cantidades de ácido
100 fosfórico a los absorbentes y luego calcinando, se obtienen, final-
mente, masas catalíticas que poseen una actividad polimerizadora
diversa, lo que se debe, probablemente, a la variación en la super-
ficie efectiva de contacto del ácido, que se expone durante el ser-
vicio, y también a su composición química. Las partículas catalí-
105 ticas pueden también obtenerse estrujando o formando de otro modo
las mezclas de pasta primaria para producir bolitas de forma y
tamaños uniformes, y calcinando, luego, convenientemente las par-
tículas así obtenidas. Resulta ventajoso el emplear estas partícu-
las de forma regular, por el hecho de que no se embarazan con las
110 finas, porque entonces existe un mayor porcentaje de huecos y menos
probabilidad de que se formen canales a causa de colocarse acciden-
talmente y en forma no uniforme el material en las torres de trata-
miento.

Al preparar estos catalizadores preferidos, hay que tener
115 cuidado en varios puntos para producir en las partículas finales
un ácido que, en su composición química, corresponda más justamente
al piroácido, si bien puede corresponder a un grado de deshidrata-
ción algo más elevado. Así, cuando se ha empleado el ácido orto en
las mezclas primarias, se obtienen los catalizadores más activos
120 cuando las mezclas se calientan a temperaturas de, aproximadamente,



200° á 300°C durante un período considerable de tiempo, ordinariamente de 40 á 60 horas. Durante este caldeo, se expulsa el agua, y el análisis demuestra generalmente que el ácido remanente posee una composición intermedia entre los ácidos piro y meta. Resulta
125 frecuentemente ventajoso utilizar las temperaturas más elevadas y partir también del ácido piro. Si se comprueba que la deshidratación se ha realizado en un grado excesivo de suerte que la actividad polimerizadora se reduzca (como se comprueba con unos pocos ensayos), las partículas pueden ponerse en contacto con vapor sobrecalentado
130 a temperaturas dentro del orden aproximado de 200° á 260°C, para producir un ácido catalítico de la composición óptima. Cuando se utiliza piroácido en las mezclas iniciales, es preferible emplear temperaturas superiores a la atmosférica en la fase de la mezcla, ordinariamente entre 120 y 180°C para aumentar la fluidez del ácido
135 y asegurar su distribución rápida y uniforme en todo el absorbente.

Una característica del presente invento se halla en el empleo de ácidos fosfóricos ordinariamente líquidos como catalizadores polimerizadores en forma substancialmente sólida, lográndose esto por el empleo alternativo de un número de materiales soporte absor-
140 bentes y diferentes, que pueden variar algo en su capacidad absorbente y también en sus propiedades químicas y físicas y en su influencia sobre el efecto catalítico de las mezclas. Los materiales que pueden emplearse se pueden dividir, grosso modo, en dos clases. La primera clase comprende materiales de carácter predominantemente
145 silíceo e incluye tierras diatomáceas, tierra de infusorios y sílices porosas preparadas artificialmente, por ejemplo el "Sil-O-Cel". En el caso de diatomeas naturales, pueden éstas, algunas veces, contener pequeñas cantidades de óxido de aluminio grandemente activo, que, en algunos casos, parece contribuir al efecto total catalítico
150 del catalizador sólido. Este material activo no se encuentra en las formas de sílice preparadas artificialmente.

La segunda clase de materiales, que pueden emplearse bien solos o en combinación con la primera clase (y con ciertos otros ingredien-



tes discretionales que después se describirán) comprende, general-
155 mente, cierto número de la clase de silicatos de aluminio, e incluye
substancias naturales tales como las diversas tierras de batanero y
arcillas tales como bentonita, montmorillonita, etcétera. Comprende
también esta clase ciertos silicatos de aluminio preparados artifi-
cialmente, de los que es representativo el producto conocido por
160 "Tonsil", siendo esta substancia, en un sentido, silicato purifica-
do de aluminio obtenido por tratamiento de ciertas arcillas, selec-
cionadas, con ácido clorhídrico u otro ácido mineral, y por lavado
de los productos de reacción. Tanto las substancias naturales como
las tratadas por ácido en esta clase general se caracterizan por
165 su elevada capacidad adsorbente, la que se manifiesta particular-
mente al obtener el presente tipo de catalizadores de ácido fosfó-
rico, y las cuales pueden también contener trazas de ingredientes
activos que favorecen la producción de los efectos polimerizadores
perseguidos. También cada substancia, de las que pueden utilizarse
170 alternativamente, ejercerá su influencia específica propia, que no ha-
brá de ser necesariamente idéntica a la de los otros miembros de
la clase.

Se ha comprobado, por ensayos con compuestos puros y utilizan-
do diversos agentes polimerizadores distintos a aquellos particular-
175 mente especificados en el presente caso, que el isobuteno en polime-
rización cuidadosa produce grandes cantidades de un di-isobuteno
que, por hidrogenación, produce el 2-2-4-trimetilpentano que posee,
por definición, un número octano de 100. Se ha demostrado además
que, en el caso de simple polimerización de los n-butenos, el núme-
180 ro octano del producto hidrogenado es del orden de 85. Nosotros, en
particular, hemos demostrado, en condiciones de operar que después
se describirán más detenidamente, que los productos hidrogenados
de los dímeros mixtos formados por la unión de n- é isobutenos poseen
números octanos muy próximos al del 2-2-4-trimetilpentano, y que es
185 probable que estos dímeros produzcan 2-2-3-trimetilpentano por hidro-
genación completa. A los entendidos en la materia les será fácil com



prender que las fases exactas conducentes a la producción última de iso-octanos mixtos, partiendo de mezclas primarias de iso y n-butenos por las fases sucesivas de polimerización e hidrogenación, 190 habrán de comprender un número considerable de nuevas disposiciones con relación a la posición de los grupos metilo y a la posición del doble enlace, de suerte que el determinar el curso exacto de las reacciones es un objeto difícil si no imposible. Como se indica por los ejemplos indicados después, hemos descubierto que las reacciones 195 de polimerización mixta entre los iso y los n-butenos tienen lugar generalmente con preferencia a las reacciones de simple polimerización, de suerte que, ajustando las condiciones de la operación en lo relativo a la temperatura, presión y al tiempo de contacto con los catalizadores preferidos, es factible producir últimamente 2-2-3-tri 200 metilpentano como producto hidrogenado principal. El valor de este descubrimiento es evidente ya que por el hecho de que si el isobuteno en mezcla igual con los n-butenos se polimeriza e hidrogena primera y selectivamente y, en la segunda fase, los n-butenos se tratan de modo análogo, el producto del isobuteno tendrá un número octano 205 de 100 mientras que el producto de los n-butenos tendrá un número octano de 85, y la mezcla tendrá así un número octano de 92 próximamente. Sin embargo, cuando se realizan reacciones de polimerización mixta, se ha descubierto que el producto posee un número octano de aproximadamente 97 á 100, lo que supone una ganancia considerable 210 en este orden elevado.

Las condiciones de operar del presente procedimiento, por lo que se refiere a la temperatura y presión, podrán variar dentro de ciertos órdenes más o menos definidos, dependientes de las proporciones relativas de los iso y n-butenos en la mezcla tratada, y, 215 también, de la presencia de cantidades variables de parafinas saturadas y, consiguientemente, inactivas, que podrán hallarse presentes en el caso de la fracción de hidrocarburos de 4 átomos de carbono que puede obtenerse del fraccionamiento en fracciones poco separadas de porciones más ligeras de petróleo. En general las temperaturas



220 preferidas pueden variar entre unos 135 y 163°C y las presiones
serán preferentemente superiores a la atmosférica y del orden de
37,5 atmósferas. Cuando la proporción relativa de los n-butenos al
isobuteno es grande, esto es, dentro de las relaciones de 3:1 y 2:1,
los mejores resultados en la producción definitiva de una mezcla
225 de octanos de elevado poder antidetonante se logran generalmente
empleando temperaturas dentro del orden inferior, no existiendo más
limitación que la de que las reacciones se conduzcan en condiciones
esencialmente de fase crítica, ya que si las partículas catalíticas
se humedecen por los polímeros, existe alguna tendencia a su des-
230 integración, y a la pérdida de ácido fosfórico activo, que parece
se elimina de las partículas debido a la formación de esteres y
a la acción lavadora del líquido. Al aumentar la temperatura, den-
tro del grado aproximado indicado, habrá cada vez mayor tendencia
a la formación de dímeros puros de los n-butenos, con simultánea
235 reducción en el valor antidetonante, y esta tendencia suministra
un medio de control al producir mezclas de isooctano de diferente
valor antidetonante.

El tiempo, durante el cual las olefinas reaccionantes se ponen
en contacto con el catalizador sólido, es también algo variable,
240 pero, en general, es del orden de 300 segundos, abreviado cuando
se emplean temperaturas más elevadas, y alargado en el caso inverso.

Es característico en el presente invento el que la producción
de buenos rendimientos de dímeros de buteno, que son fácilmente
hidrogenables, en octanos isómeros con elevado número octano, se
245 realiza aparentemente en condiciones de temperatura y presión que
son críticas para las mezclas empleadas. En las mezclas del carác-
ter presente, la temperatura y presión críticas tendrán un orden
más bien que puntos fijos definidos, que serían característicos de
compuestos absolutamente puros. Para las llamadas mezclas "B-B", por
250 cuanto puede determinarse, la presión de 37,5 atmósferas es algo
superior a la presión crítica con el orden de temperaturas designadas
como aproximadamente 135 á 163°C, correspondiente a la temperatura



crítica de las mezclas, de suerte que los materiales durante su actual contacto con las partículas de catalizador polimerizador se encuentran en lo que puede llamarse la "fase crítica", por carecer de un término mejor y más típico. Esta fase es tal, que los componentes reaccionantes se concentran en pequeño volumen sin el inconveniente de los que tienen las características de líquidos, que tienden a debilitar los catalizadores del carácter preferido. Esta consideración es muy definida, teniendo en cuenta los propósitos y objetos del presente invento.

Al realizar las operaciones características del procedimiento, las fracciones de butano-buteno en fase líquida se bombean a través de elementos calentadores tubulares, para ponerlas a la temperatura y presión más convenientes para su tratamiento subsiguiente, con objeto de polimerizar su contenido en olefinas. Los materiales se hacen luego pasar, hacia abajo, a través de lechos estacionarios de partículas sólidas de catalizador de ácido fosfórico, en tal proporción como se ha comprobado ser eficaz para producir los rendimientos más elevados de dímeros de buteno, que pueden hidrogenarse en iso-octanos del mejor carácter antidetonante, preferentemente superior a 95, cuando, como tipo, se toma el 2,2,4-trimetilpentano. Las reacciones de polimerización son exotérmicas, y, teniendo en cuenta el estado condensado de los compuestos en la fase crítica acabada de mencionar, deben tomarse precauciones especiales para disipar o irradiar el calor producido, con objeto de evitar el desarrollo de temperaturas superiores a un máximo prescrito, que se encuentra de ordinario dentro del orden de 149-163°C. Esto es de importancia, ya que, si se permite el desarrollo de temperaturas más elevadas, se origina evidentemente un descenso en las más convenientes reacciones de polimerización mixta, y un aumento en la cantidad de polímeros formados por la unión de n-butenos que poseen un valor antidetonante muy inferior a los producidos, bien por simple polimerización del isobuteno, bien, por polimerización mixta de los iso y n-butenos.



Después de la polimerización, los productos se enfrían y separan en fracciones polímeras líquidas y en compuestos de 4 átomos de carbono, comprendiendo tanto los butanos, inicialmente presentes, como algunos butenos que hayan escapado a la polimerización. Los polímeros de las olefinas pueden, si se quiere, hidrogenarse luego, para producir mezclas de isooctanos, y los butanos pueden deshidrogenarse y las olefinas, así producidas, someterse a ulterior polimerización en condiciones debidamente reguladas.

A continuación se da un ejemplo de los resultados que pueden obtenerse en las condiciones específicas comprobadas mejores para la producción definitiva de fracciones de octano de elevado poder antidetonante, si bien debe entenderse que no se pretende limitar el objeto del invento a la exacta correspondencia con los datos presentados.

La composición de la fracción "B-B" empleada, era como sigue:

isobuteno	10,5 %
n-butenos	27,9 %
butanos	61,6 %

El siguiente cuadro indica las condiciones aproximadas de operar cuando la mezcla se hace pasar, hacia abajo, a través de un lecho de catalizador sólido de ácido fosfórico, comprendiendo aproximadamente 64 %, en peso, de P₂O₅ combinado en ácido pirofosfórico.

Presión	37,5 atmósferas
Temperatura	154°C
Tiempo contacto (calculado)	260 segundos
Alimentación del líquido	
(calculado por hora y por pie cúbico de espacio de catalizador)	40

Se ha observado que existía un 30% de reducción en el volumen del gas saliente, comparado con el gas entrante, y que el primero poseía la siguiente composición:



	isobutileno	0,1 %
	n-butilenos	9 %
320	butanos	61,6 %

Las cifras anteriores se basan en el volumen del gas entrante, con objeto de comparar mejor el cambio de composición. Puede verse que la relación del isobuteno a los n-butenos polimerizados fué de 1 á 1,8.

325 Después de la hidrogenación de los polímeros líquidos, se produjeron finalmente 0,83 litros de parafinas con número octano 96, de 1.000 litros de material entrante calculado como un gas en condiciones típicas de temperatura y presión. El número octano 96 fué un promedio general de una operación de duración considerable, y
330 resulta favorable comparado con el número octano 100 ordinariamente atribuído al 2,2,4-trimetilpentano normal.

El carácter del presente invento y, particularmente, su valor comercial aparecen con suficiente evidencia de la anterior descripción y de los pocos datos numéricos citados, si bien ni una ni
335 otros ha de entenderse que limiten indebidamente el objeto ancho general del invento.

:--:--:--:--:--:--:--:--: N O T A :--:--:--:--:--:--:--:--:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la conversión de olefinas o para
340 la producción de polímeros líquidos de olefinas a partir de mezclas de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono en la molécula, caracterizado por que dichas mezclas de hidrocarburos se someten a la acción de un catalizador en condiciones de temperatura, presión y tiempo de contacto adecuadas para realizar la polimeriza-
345 ción mixta de hidrocarburos olefínicos de carácter iso y de carácter normal.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que las mezclas de olefinas con cuatro átomos de carbono en la molécula se someten a la acción de un catalizador



350 polimerizador en condiciones críticas de temperatura dentro del
orden aproximado de 135-163°C, de presiones de aproximadamente
30-44 at. y de tiempos de contacto de aproximadamente 250-350 se-
gundos.

355 3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos
1 ó 2, caracterizado por que las mezclas de olefinas con 4 átomos
de carbono en la molécula se someten a la acción de un catalizador
que comprende esencialmente un ácido fosfórico, preferentemente
ácido pirofosfórico, y un material sólido relativamente no catalí-
tico.

360 4.-Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de
los puntos precedentes, caracterizado por que las mezclas de ole-
finas con cuatro átomos de carbono en la molécula se someten a la
acción de un catalizador sólido granular.

365 5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de
los puntos precedentes, caracterizado por que las mezclas de ole-
finas con cuatro átomos de carbono en la molécula se someten a la
acción de un catalizador sólido en forma de partículas comprimidas
de forma y tamaños uniformes.

370 6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de
los puntos precedentes, caracterizado por que las mezclas de ole-
finas con cuatro átomos de carbono en la molécula se someten a la
acción de un catalizador que comprende esencialmente ácido pirofos-
fórico y un material silíceo, preferentemente tierra de infusorios.

375 7.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 4 ó
5, caracterizado por que las mezclas de olefinas con cuatro átomos
de carbono en la molécula se someten a la acción de un catalizador
sólido preparado por calcinación de una mezcla de un ácido fosfóri-
co y de un material absorbente.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSIÓN
DE OLEFINAS", como queda descrito en la presente Memoria y carac-



terizado en la anterior Nota.

Madrid, 16 de Marzo de 1937.