



143617

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, (Estados Unidos de América), por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS VALIOSOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere particularmente a la producción de hidrocarburos adecuados para emplearse en mezclas de combustibles para motores, partiendo de hidrocarburos olefínicos que normalmente son gaseosos comprendiendo al propileno, n-butilenos y el isobutileno.

Más concretamente, el invento se refiere a la producción de hidrocarburos olefínicos líquidos, de las olefinas indicadas, con una estructura de cadena isomérica o ramificada, los cuales poseen las excelentes características antidetonantes propias de los hidrocarburos de tal estructura condensada, tanto antes como después de su hidrogenación, para producir las parafinas correspondientes.

La demanda siempre creciente de combustibles antidetonantes para motores, debida al empleo de más altos grados de compresión en los motores de automóviles y aeroplanos, se ha satisfecho, principalmente, por el cracking de porciones de petróleo relativamente pesadas, para producir destilados de bajo punto de ebullición, de un carácter más insaturado y que poseen elevados porcentajes de olefinas, naftenos y aromáticos, mayores que los obtenibles directamente de los petróleos crudos que proporciona el material primitivo para la carga. Sin embargo, el producir por cracking combustibles con números octano superiores a 70 se ha logrado aumentando



las p rdinas, tanto como residuos gaseosos que como residuos carbonosos pesados, de suerte que, en la práctica del cracking, la producción de combustibles para motores con números octano superiores a 70 constituye un procedimiento muy costoso. Con objeto de aprovechar los valores perdidos en los gases, se ha recurrido a polimerizar sus constituyentes olefínicos, bien por procedimientos térmicos o catalíticos, con algún éxito, y este método se halla en la actualidad en período de desarrollo.

El procedimiento más comúnmente seguido al producir fracciones líquidas de hidrocarburos, de los gases precedentes del cracking de aceites, ha sido, principalmente, el emplear los destilados de cabeza de los estabilizadores de las instalaciones de cracking, en los cuales se encontraban, más o menos concentrados, los hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono. En estos productos de cabeza, conocidos comúnmente como "reflujos de estabilizador", el porcentaje de las llamadas olefinas superiores, constituidas por propileno y los butilenos, puede llegar desde aproximadamente 15 hasta tanto como 40-50%, dependiendo del tipo del procedimiento del cracking por el que se hayan producido. Un avance en el aprovechamiento de los gases crackinizados ha consistido en la separación, por métodos perfeccionados de fraccionamiento, del llamado butano-butileno o fracciones "B-B" que contienen principalmente olefinas y parafinas de 4 átomos de carbono. Aplicando métodos de polimerización, bien por vía térmica o catalítica, a los refluos de estabilizador, se obtiene comúnmente un producto líquido con un amplio campo de grados de ebullición, que contiene cierta variedad de polímeros (principalmente dímeros y trímeros) de propileno y los butilenos junto con otros productos de polimerización mixta. Al polimerizar las olefinas en mezclas gaseosas crackinizadas con catalizadores, constituye una práctica usual el empleo de cierto conjunto medio de condiciones, referentes a la temperatura, presión y al tiempo de contacto, que habrán de proporcionar siempre los mejores resultados.



55 El presente invento se refiere más particularmente a la utilización de pares de compuestos en condiciones específicas de operar, para producir productos líquidos olefínicos de mejores cualidades anti-detonantes con rendimiento más elevado.

60 Se ha demostrado anteriormente que, por lo menos empleando catalizadores adecuados, las olefinas en las fracciones en que se encuentran concentradas pueden polimerizarse más o menos selectiva y sucesivamente, para proporcionar fracciones individuales con características progresivamente cambiantes. Por ejemplo, el isobutileno puede primeramente polimerizarse en forma selectiva en condiciones moderadamente rigurosas, después de lo cual los n-butilenos se polimerizan en condiciones más rigurosas, de tiempo, temperatura, etcétera, y, finalmente, al propileno se le obliga a experimentar la polimerización. Los polímeros de los butilenos son principalmente octanos, y, en el caso del isobutileno, los principales productos son, al parecer, compuestos que fácilmente se hidrogenan en 65 el bien conocido 2,2,4-trimetilpentano, que se utiliza como representante típico del número octano 100, en los ensayos de combustibles para motores. Los octenos, producidos por la polimerización de n-butilenos, poseen números octano algo inferiores, y los polímeros producidos del propileno tienen valores todavía inferiores.

75 A título de referencia, se señalan a continuación los nombres, fórmulas y puntos de ebullición de las olefinas a que se refiere el presente invento, en orden decreciente de su reactividad química con relación a la polimerización o a otras reacciones:

	<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>	<u>P.eb. °C</u>
80	isobutileno	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-6
	2-butileno, form cis.	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	+ 1 a 1,5
85	2-butileno, form trans.	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	+ 2,5



1-butileno	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-5
propileno	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	-48

90 En una forma específica de ejecución, el presente invento comprende la polimerización mixta de pares seleccionados de olefinas normalmente gaseosas, para producir fracciones olefínicas líquidas de estructura isómera, que poseen un elevado poder antidetonante, como tales o después de saturarse por hidrogenación. El invento se caracteriza, además, por el empleo de condiciones específicas de temperatura, presión y tiempo para pares específicos de 95 hidrocarburos, y por el empleo de catalizadores de "ácido fosfórico sólido", cuya obtención y propiedades se describirán detalladamente.

100 Los catalizadores preferidos, para efectuar la obtención de polímeros olefínicos líquidos, comprenden los llamados catalizadores de "ácido fosfórico sólido", los cuales se preparan incorporando, en proporción ponderal igual o mayor, un ácido de fósforo con un material absorbente, silíceo generalmente y relativamente inerte, para formar una pasta, y, luego, calcinando para producir una torta sólida a temperaturas del orden de 300°C, seguida de 105 molturación y clasificación, para producir gránulos de catalizador sólido. Este procedimiento puede variarse algo triturado y disgregando primariamente la pasta para obtener partículas pequeñas de forma y tamaño regular, que luego se calcinan para expulsar la humedad y producir un catalizador activo de ácido fosfórico 110 de la composición requerida. Se ha comprobado que los mejores catalizadores de ácido fosfórico sólido contienen un ácido aproximado al piroácido en su composición, como su elemento activo, junto con una cantidad variable de complejos de ácido silico-fosfórico, cuando en las mezclas primarias se ha empleado un vehículo muy 115 silíceo, por ejemplo tierra de infusorios.

Los catalizadores preferidos para emplearse en el presente invento se caracterizan por el hecho de que se calcinan de ante-

mano antes de que se empleen para fijar la composición del ácido y para formar partículas de carácter más o menos sólido capaces de resistir las condiciones de servicio a que se someten. Cuando
120 / estos catalizadores se recubren de depósitos carbonosos, se los puede regenerar mediante oxidación por el aire a temperaturas del orden de 500°C seguida de contacto con vapor sobrecalentado a unos 250-300°C, para volver a hidratar el ácido en la composición más
125 conveniente.

Según la idea expuesta anteriormente del invento, se efectúa la polimerización mixta entre tales pares de compuestos como el isobutileno y n-butilenos, entre el isobutileno y el propileno, y entre n-butilenos y el propileno. Los índices máximos antidetonantes se obtienen empleando isobutileno como uno de los elementos
130 reaccionantes, y, en los párrafos siguientes, se indican los detalles de la operación cuando este compuesto reacciona con n-butilenos y propileno respectivamente. Por lo que respecta a los combustibles para motores de aviación, las condiciones son particularmente rigurosas por lo que se refiere al poder antidetonante, a
135 la saturación y a la volatilidad, y, de ordinario, sólo pueden lograrse con mezclas de parafinas isómeras hirvientes dentro del grado aproximado de la temperatura atmosférica hasta 205°C, y el objeto del presente invento es el hacer posible la producción de rendimientos considerablemente aumentados de estos hidrocarburos isoparafínicos.
140

Se ha descubierto que, generalmente, se obtienen mejores resultados, desde el punto de vista del rendimiento y de la calidad, al producir productos líquidos de olefinas gaseosas operando
145 con combinaciones debidamente proporcionadas de olefinas individuales, que operando sobre olefinas individuales o, en general, sobre mezclas. En todos los casos, los productos líquidos obtenidos de olefinas gaseosas poseen alguna amplitud en sus puntos de ebullición debida a sus reacciones secundarias distintas de la



150 polimerización sencilla y mixta, y se ha descubierto ser de gran
valor el limitar esta amplitud por el empleo de combinaciones es-
pecíficas y condiciones de operar más o menos restringidas. Por
ejemplo, al efectuar la polimerización mixta entre isobutilenos y
n-butilenos, los productos principales son isoocteno, mientras
155 resultan algunos dodecenos que corresponden a trímeros mixtos, y
se hallan presentes algunos materiales de más bajo punto de ebulli-
ción, debido, probablemente, a las reacciones secundarias de des-
composición. Cuando reaccionan el isobutileno y el propileno en
condiciones debidamente escogidas, los productos principales son
160 isohexenos con algunos decenos y productos de más bajo punto de
ebullición. Se ha descubierto que, segregando las olefinas normal-
mente gaseosas de 3 y 4 átomos de carbono y polimerizando los n-buti-
lenos y el propileno, respectivamente, con el isobutileno, en
condiciones específicas que, en todo caso, favorezcan las reaccio-
165 nes de polimerización mixta, se obtienen, en general, mejores resul-
tados, tanto por lo que respecta al poder antidetonante como al
orden continuo de ebullición de los productos totales, que cuando
se obtienen sometiendo las mezclas de olefinas de 3 y 4 átomos de
carbono, bien a la polimerización en masa en condiciones medias
170 de temperatura y presión, bien a la polimerización selectiva de las
olefinas en orden de su reactividad, y mezclando los productos
totales. El mayor poder antidetonante se debe evidentemente al ca-
rácter más isomérico de los polímeros mixtos, y la curva más plana
de destilación es debida a la formación de fracciones de punto de
175 ebullición relativamente más elevado de la polimerización del
isobutileno-n-butileno y las fracciones de más bajo punto de ebulli-
ción de la combinación isobutileno-propileno.

Debido parcialmente al hecho de que, hasta hace poco, no se
disponía de grandes cantidades de olefinas de 3 y 4 átomos de car-
180 bono, sólo se tiene una cantidad limitada de experimentos dirigi-
dos a determinar los tipos de reacciones de polimerización a que



185 sales puede someter. Se ha creído, por ejemplo, que en las mezclas de los cuatro compuestos señalados en el cuadro precedente, uno de los más fácilmente polimerizable, a saber, el isobutileno, habría de experimentar polimerización sencilla antes que reaccionar con los n-butilenos, y habría de convertirse en polímeros de más elevado peso molecular antes de que los n-butilenos se polimerizaran en alto grado. En los párrafos sucesivos, al describir el carácter general del invento, podrá verse que esta opinión no era acartada, al menos cuando se emplean los catalizadores que se prefieren para efectuar estas polimerizaciones.

195 En una fase del presente invento, se realiza la polimerización mixta entre dos olefinas normalmente gaseosas, que no se encuentran vecinas por lo que respecta a su reactividad en reacciones de polimerización, a saber, el isobutileno y el propileno. Como se ha demostrado, el orden en que las olefinas normalmente gaseosas se polimerizan en condiciones de mayor rigor, son el isobutileno, n-butilenos y el propileno, con cierta cantidad de productos intermedios de polimerización mixta, cuando se pasa de un grado al otro. Los heptenos, producidos por la polimerización mixta de n-butilenos y propileno, son de un valor considerablemente inferior, como fuentes de material antidetonante de bajo punto de ebullición, a los que resultan de la polimerización mixta del isobutileno y propileno. Puede inferirse de esto, con seguridad, que, según, las leyes que regulan la relación entre el poder antidetonante y la estructura en los hidrocarburos, los heptenos de la polimerización del isobutileno-propileno son grandemente de estructura isómera, mientras que los producidos por la polimerización n-butileno-propileno contienen, probablemente, mayores porcentajes de compuestos de cadena lineal. Debido a la dificultad de identificar positivamente los heptenos isómeros, no se han hecho grandes esfuerzos para separar los compuestos individuales, sino que se ha atendido principalmente al orden de ebu-

200

205

210



215 llición y a los números octano en las fracciones hidrogenadas, para determinar los méritos de los procedimientos.

220 Para obtener isobutileno y propileno, pueden seguirse diversos métodos. En uno de los métodos, el isobutileno puede polimerizarse selectivamente de mezclas gaseosas conteniendo olefinas, a temperaturas relativamente bajas del orden de la atmosférica normal hasta 65°C, en presencia de los catalizadores de ácido fosfórico sólido, ya descritos, y, luego, pueden despolimerizarse separadamente a temperaturas más elevadas en presencia de un catalizador conveniente. El isobutileno puede también eliminarse por

225 tratamiento con ácido sulfúrico relativamente débil y con concentración del orden de 65-75%, después de lo cual se produce alcohol butílico terciario por destilación del ester, y, luego, el alcohol se deshidrata, haciéndole pasar sobre catalizadores tales como el óxido de aluminio, para volver a formar el isobutileno. Otro método de preparar isobutileno consiste en deshidrogenar catalíticamente

230 el isobutano, que puede retirarse como producto primario en el fraccionamiento estabilizador de la gasolina, ya que dicho isobutano hierve normalmente a -10°C, mientras que el n-butano hierve a 0,6°C, y existe una suficiente amplitud en los puntos de ebullición para permitir una separación práctica. La separación

235 del isobutileno de la mezcla con n-butilenos, por fraccionamiento, es de práctica difícil, ya que los compuestos iso hierven a -6°C, y el 1-butileno hierve a -5°C, y los 2-butilenos hierven de 1 a 2,5°C. Siempre que las condiciones económicas, basadas en los mayores rendimientos de isoheptenos y en mayores números octanos

240 lo justifiquen, cualquier método de preparación de isobutileno puede emplearse.

La preparación de propeno es un asunto sencillo ya que este compuesto hierve a -48°C y se separa fácilmente, por fraccionamiento, de la mezcla con n-butilenos residuales en mezclas gaseosas.

245 Las condiciones preferidas de operar, para producir isohepte-

nos del isobutileno y propileno con catalizadores sólidos de ácido fosfórico, son temperaturas del orden de 95-165°C y presión de unas 34-41 atmósferas, y, en especial, de unas 37,5 atmósferas; estas temperaturas y presiones se mantienen durante el paso de la mezcla gaseosa, hacia abajo, a través de un lecho de catalizador granular en una proporción que responda a la producción máxima y a la cualidad antidetonante de los productos de isohexileno. El tiempo de contacto puede de ordinario variar de 500 a 900 segundos. En una forma especial de ejecución de esta característica del invento, se obtienen mezclas proporcionadas de isobutileno y propileno, que se ponen en contacto con un catalizador precalcinado de ácido fosfórico de la naturaleza arriba explicada a temperaturas del orden de 95-105°C, bajo presiones del orden que se acaba de indicar, durante un tiempo de unos 800 segundos. Siguiendo la fase de polimerización, los productos se fraccionan para recuperar líquidos del orden de ebullición de la gasolina, mientras que los gases que no han reaccionado se separan y se vuelven al ciclo para ponerlos otra vez en contacto con el catalizador, después de examinar las proporciones relativas del isobutileno y propileno, las cuales pueden alterarse por adición de uno u otro compuesto a la mezcla, según se requiera. Ofrece particulares ventajas controlar el fraccionamiento que sigue a la fase de polimerización, de tal manera que se recoja el material hirviente por bajo de 150°C, como producto principal de la polimerización mixta de isobutileno y propileno.

Aunque el invento puede aplicarse particularmente al tratamiento de mezclas gaseosas que contienen proporciones equimoleculares de isobutileno y propileno, puede también aplicarse a mezclas, en las que estos reaccionantes no se encuentran en proporciones equivalentes, o en las que se hallan mezclados con hidrocarburos parafínicos. El requisito principal es la presencia de sólo un porcentaje mínimo de n-butílenos que, por otra parte,



reaccionarán con isobutileno para formar iso-octenos, en las condiciones de polimerización de rigor moderado, o con el propileno, en condiciones más rigurosas, para formar heptilenos de estructura más o menos normal.

Por lo que se refiere a la polimerización mixta de los butilenos iso y normal, se ha demostrado, mediante ensayos con compuestos puros, que el isobutileno cuidadosamente polimerizado produce grandes rendimientos de diisobutileno que, por hidrogenación, proporciona 2,2,4-trimetilpentano que, por definición, posee un número octano de 100. Se ha demostrado, además, que, en el caso de simple polimerización de los n-butilenos, el número octano del producto hidrogenado es del orden de 85. Nosotros hemos determinado particularmente, operando en condiciones que se especificarán después más detalladamente, que los productos hidrogenados de los dímeros mixtos formados por la unión de n- é iso-butilenos, poseen números octano muy próximos al del 2,2,4-trimetilpentano y que es probable que, por hidrogenación completa, estos dímeros produzcan 2,2,3-trimetilpentano. A los entendidos en la materia les será fácil comprender que las fases exactas conducentes a la producción última de iso-octanos mixtos, a partir de mezclas primarias de iso y n-butilenos mediante las sucesivas fases de polimerización e hidrogenación, han de comprender un número considerable de nuevas disposiciones por lo que respecta a la posición de los grupos metilo y a la posición del doble enlace, de suerte que el determinar la marcha exacta de las reacciones es un asunto difícil si no imposible. Como se indicará por los ejemplos después señalados, se ha descubierto que las reacciones de polimerización mixta entre iso y n-butilenos puede hacerse que se realicen con preferencia a las reacciones de polimerización sencilla de los compuestos separados, y que, ajustando las condiciones de operar, referentes a la temperatura, presión y al tiempo de contacto con los catalizadores preferidos, es factible producir octenos mixtos con pro-



310 ducción definitiva de 2,2,3-trimetilpentano como el producto prin-
cipal de su hidrogenación. El valor de este descubrimiento aparece,
enseguida, evidente por el hecho de que si el isobutileno, en
mezcla igual con los n-butilenos, se polimeriza primero selectiva-
mente y se hidrogena, y, en la segunda fase, los n-butilenos se
315 tratan en forma análoga, el producto del isobutileno poseerá un
número octano de 100, en tanto que el producto de los n-butilenos
poseerá un número octano de 85, de suerte que la mezcla, poseerá
un número octano de unos 92. Sin embargo, cuando se realizan reac-
ciones de polimerización mixta, se ha descubierto que el producto
320 posee un número octano de aproximadamente 97 a 100, lo que supone
una considerable ventaja en este orden elevado.

Las condiciones de operar por lo que respecta a la temperatu-
ra y presión se variarán dentro de ciertos órdenes más o menos
definidos, dependientes de las proporciones relativas de los iso
y n-butilenos, en la mezcla tratada, y, también, de la presencia
325 de cantidades variables de parafinas saturadas, y consiguientemente
no reactivas, que pueden hallarse presentes en el caso de fraccio-
nes de hidrocarburos de cuatro átomos de carbono, que pueden ob-
tenerse del fraccionamiento exacto de las porciones más ligeras
del petróleo. En general, las temperaturas preferidas variarán
330 entre unos 135 y 160° ó 165°C, y las presiones serán preferente-
mente superiores a la atmosférica, por ejemplo de 30 a 45 atmósfe-
ras; se ha descubierto que dan excelentes resultados presiones del
orden de 34-41 atmósferas y, en particular, una presión de unas
335 37,5 atmósferas. Cuando la proporción relativa de los n-butilenos
al isobutileno es grande, a saber, dentro de la relación de 3:1 y
2:1, se obtienen, en general, los mejores resultados en la pro-
ducción definitiva de una mezcla de octanos de elevado poder anti-
detonante, cuando se emplean temperaturas dentro del orden inferior,
340 siendo la única limitación el que las reacciones se conduzcan en
las condiciones de la fase sustancialmente crítica, ya que, si las



partículas de catalizador se humedecen con los polímeros, existe
cierta tendencia a su desintegración y a la pérdida de ácido fos-
fórico activo que parece que se elimina de las partículas debido
345 a la formación de ester y a la acción lavadora del líquido. Cuan-
do la temperatura se aumenta dentro del orden aproximado indicado
existirá una tendencia cada vez mayor a la formación de dímeros
puros de los n-butílenos acompañada de una reducción en el valor
antidetonante, y esta tendencia suministra un medio para controlar
350 la producción definitiva de mezclas de isooctano de diferente
valor antidetonante.

El tiempo, durante el cual las olefinas reaccionantes se po-
nen en contacto con el catalizador sólido, es también algo varia-
ble, pero, en general, es del orden de 300 segundos, y se abrevia
355 cuando se utilizan temperaturas más altas y se alarga en el caso
inverso, siendo el orden preferido de aproximadamente 250 a 350
segundos.

Es característico del presente invento el que la producción
de buenos rendimientos de dímeros de butileno, que son fácilmente
360 hidrogenables en octanos isómeros de elevado número octano, se
efectúa, del modo mejor, en condiciones de temperatura y presión
que son críticas para las mezclas empleadas. En las mezclas de
butílenos iso y normales (las llamadas mezclas "B-B"), la tempera-
tura y presión críticas poseerán un orden más bien que puntos
365 fijos definidos que serían característicos de compuestos absoluta-
mente puros. En cuanto puede determinarse, con la mayor aproxi-
mación, para las mezclas llamadas "B-B" una presión de 37,5 at-
mósferas es algo superior a la presión crítica en el orden de
temperaturas señalado, de aproximadamente 135° a 166°C, correspon-
370 dientes a la temperatura crítica de las mezclas. Sin embargo,
parece que los materiales, mientras se encuentran en contacto
actual con las partículas del catalizador polimerizador, se hallan
en lo que puede llamarse una "fase crítica", ya que se carece de



375 un término mejor o más típico. Esta fase es tal que los elementos reaccionantes se concentran en pequeño volumen, sin el inconveniente de los que poseen las características de líquidos que tienden a debilitar los catalizadores. Esta consideración se halla completamente definida, por lo que se refiere a los propósitos y objeto del presente invento.

380 Al realizar las operaciones sobre las fracciones de butano-
butileno en fase crítica, se las pasa mediante bomba a través de
elementos calentadores tubulares, para ponerlas a la temperatura
y presión más convenientes a su subsiguiente tratamiento, para
385 polimerizar su contenido en olefinas. Los materiales se hacen pasar, luego, hacia abajo, a través de lechos estacionarios de partículas catalíticas sólidas de ácido fosfórico en una proporción conveniente para obtener los rendimientos, más elevados en dímeros de butileno, que son susceptibles de hidrogenarse en isooctanos del mejor poder antidetonante (preferentemente superior a 95) si
390 se los compara con el 2,2,4-trimetilpentano como tipo. Las reacciones de polimerización son exotérmicas, y, teniendo en cuenta el estado condensado de los compuestos en la fase crítica que se acaba de mencionar, deben tomarse precauciones especiales para disipar o irradiar el calor producido, con objeto de evitar el
395 desarrollo de temperaturas superiores al máximo prescrito, que se encuentra, de ordinario, dentro del orden de 150-160°C. Esta consideración tiene importancia, ya que, si se deja que se desarrollen temperaturas más elevadas, se presenta evidentemente un descenso en las reacciones mixtas de polimerización, y un aumento en la
400 cantidad de polímeros formados por la unión de n-butilenos, los cuales poseen un poder antidetonante mucho menor que los producidos, bien por simple polimerización de isobutileno, bien por polimerización mixta de iso y n-butilenos.

La eficacia del presente procedimiento, en unión con otras
405 polimerizaciones con catalizadores sólidos de ácido fosfórico,



depende en grado definido de mantener la composición del elemento del ácido fosfórico del catalizador, por lo que se refiere a su grado de hidratación, y, por este motivo, se logran los mejores resultados, con relación a la vida del catalizador, cuando se encuentra presente una cantidad definida de vapor en mezcla con los hidrocarburos sometidos a la reacción. La cantidad absoluta puede variar considerablemente con las condiciones en que se opera, pero, de ordinario, se comprende dentro del orden de 1-5%. Este efecto de la presión parcial sirve para impedir pérdidas de agua de las partículas del catalizador con la formación de ácido metafosfórico, relativamente inactivo.

Constituye una particular ventaja del presente invento el que los rendimientos aumentados de fracciones de isoocteno, con punto de ebullición relativamente bajo, obtenibles por la polimerización mixta de isobutileno y propileno, hace posible el suplementar los rendimientos de fracciones de isoocteno, obtenibles por la polimerización mixta de isobutileno y butilenos normales, y producir, así, finalmente, después de hidrogenar en las correspondientes isoparafinas, una mezcla de combustibles para motor que están más compensadas por lo que se refiere a sus características de ebullición, y, al mismo tiempo, se adapta a los requisitos establecidos para combustibles de motores de aviación, en lo que se refiere a la saturación, volatilidad y poder antidetonante.

Para mostrar las ventajas de las operaciones polimerizadoras según el presente invento, comprobadas con otros modos de operar para recuperar fracciones líquidas de hidrocarburos de olefinas normalmente gaseosas, mediante polimerización, se aducen los siguientes ejemplos, si bien no con intención de limitar indebidamente el objeto propio del invento. Empleando los catalizadores sólidos de ácidos fosfóricos, descritos anteriormente, sobre reflujo del estabilizador y mezclas similares, en las condiciones usualmente empleadas de 232°-288°C y presiones de 6,8-14 atmósfe-



440 ras, pueden obtenerse productos polímeros del orden de ebullición de la gasolina, los cuales pueden hidrogenarse para producir gasolinas de aviación, con números octano de 70-75.

EJEMPLO I.

La composición de una fracción "B-B", obtenida para la polimerización mixta en conformidad con el invento, fué la siguiente:

445	Isobutileno	10,5 %
	n-butilenos	27,9 %
	butanos	61,6 %

450 El siguiente cuadro indica las condiciones aproximadas de operar cuando la mezcla se hizo pasar, hacia abajo, a través de un lecho de catalizador sólido de ácido fosfórico, conteniendo, aproximadamente, 64%, en peso, de P_2O_5 combinado en ácido pirofosfórico:

	Presión	37,5 atmósferas
	Temperatura	154°C
	Tiempo contacto (calculado)	260 segundos
	Rendimiento líquido:	
455	Galones por hora y pie cúbico de espacio de catalizador	40
	Litros por hora, por litro de espacio de catalizador	5,36

460 Se observó que hubo un 30% de reducción en el volumen del gas saliente, comparado con el del gas entrante, y que dicho gas saliente poseía la siguiente composición:

465	Isobutileno	0,1 %
	n-butilenos	9 %
	butanos	61,6 %

Las cifras acabadas de señalar se fundan en el volumen del gas entrante con objeto de comparar mejor el cambio de composición. Puede verse que la relación del isobutileno polimerizado a los butilenos normales polimerizados fué de 1 a 1,8.

470 Finalmente, después de hidrogenar los polímeros líquidos, se



475 obtuvieron 0,38 litros de parafinas con número octano 96, de 1.000 litros de material entrante calculado como un gas en condiciones normales de temperatura y presión. El número octano 96 fué un promedio general de una operación de duración considerable y permite compararse favorablemente con el número octano 100 que tiene el 2,2,4-trimetilpentano tipo.

EJEMPLO II.

480 Para obtener fracciones de hidrocarburo de bajo punto de ebullición del isobutileno y el propileno, se preparó una mezcla gaseosa que poseía la siguiente composición en volumen:

Composición de la mezcla gaseosa tratada.

	Incondensable	4,1 % en volumen
485	Propileno	40,9 %
	Propano	0,8 %
	Isobutileno	51,7 %
	n-butileno	1,7 %
	Butanos	0,9 %

490 Esta mezcla se hizo pasar sobre un lecho de gránulos de catalizador sólido de ácido fosfórico de, aproximadamente, 1,6-4 mallas por centímetro de tamaño, constituido, aproximadamente, por 65%, en peso, de P_2O_5 ó equivalente, presente, sobre todo, como $H_4P_2O_7$. Para determinar las mejores condiciones de producir polí-
 495 meros de bajo punto de ebullición con elevado número octano, se hicieron cierto número de combinaciones en las condiciones, y los resultados de estos experimentos se indican en el cuadro siguiente:

POLIMERIZACION MIXTA DE ISOBUTILENO Y PROPILENO

500	Temp. media, °C	162	125	103	93,3	159	156
	Presión, atmósferas	37,4	38,8	37,4	37,4	19	19
	Gas cargado, litro por h. por kg. catalizador	151,6	57,8	47,7	50,1	70,6	59,1
505	Gas saliente, litro por h. por kg. catalizador	8,99	11,6	11,6	10,3	7,71	8,99



Polimerización del:							
510	propileno, %	89	60	55	62	80	69
	isobutileno, %	99	98	96	93	99	99
	propileno e isobutileno	95	80	77	79	90	85
Relación propileno:							
515	isobutileno polimerizados	42:58	33:67	31:69	35:65	38:62	35:65
	Polímero litro/1000 litros cargados						
520	Fracción PIEb-149°C%	2,63	2,29	2,14	2,17	2,42	2,31
	Fracción 149-225°C%	68	66	72	66	60	64
	Posos y pérdidas %	28	27	21	26	37	34
		4	7	7	8	3	2
Fracción PIEb-149°C hidrogenada: número octano							
525	Peso específico a 15,5°C	90	93	--93--		--91--	
		.7012	.6970	.6943		.7022	
Destilación A.S.T.M. PIEb, °C							
530	10%	85,6	85,6	82,2		83,3	
	20%	90	90	89,4		88,3	
	50%	91,7	91	90,6		91	
	90%	95,6	95,6	92,8		95	
	P.F., °C	116	108	97		115	
535	% destilado	162	145	107,8		146	
	% posos	98,5	99,0	99,0		98,5	
	% pérdida	1,0	1,0	1,0		1,0	
Volumen % destilado a 100°C basado en:							
540	Fracción PIEb-149°C hidrogenada	70	75	95		70	
	polímero total	47	49	68		43	
% en peso de gas cargado transformado en:							
545	PIEb-149°C hidrog.	62	52	56	52	52	53
	PIEb-100°C hidrog.	43	39	53	50	36	37

NOTA: "PIEb" = punto inicial de ebullición,
 "P.F." = punto final de ebullición

Del anterior cuadro, atendiendo a los mejores resultados representados por el 95% de rendimientos de material hirviendo por bajo de 100°C, y el número octano 93 del material hirviendo a 149°C, y, también, a la relación del propileno respecto al isobutileno sometidos a la polimerización mixta, puede deducirse que las mejores condiciones de operar para la mezcla especial empleada corresponde a unos 93-105°C, una presión de unas 37,5 at. ; y una proporción de carga de unos 50 litros por hora y por kilo-



143617

555 gramo de catalizador. Naturalmente, estas condiciones se habrán de modificar considerablemente al trabajar con mezclas de diferente composición y concentración en olefinas, y al servirse de diferentes tipos e instalaciones por lo que respecta a las capacidades absoluta y relativa de las unidades.

560 La naturaleza del presente invento y sus aspectos práctico y comercial aparecerán evidentes de la anterior descripción y de los datos numéricos, aunque ni una ni otros se han de mirar como limitadores indebidamente del objeto propio del invento.

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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

565 1.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos líquidos valiosos partiendo de hidrocarburos olefínicos, normalmente gaseosos, de 3 y 4 átomos de carbono en la molécula, caracterizado por que mezclas proporcionadas de isobutileno y butilenos normales, y mezclas proporcionadas del mismo isobutileno y de propileno, se someten separadamente al contacto con catalizadores de ácido fosfórico sólido, bajo temperatura, presión y condiciones de contacto que favorecen la polimerización mixta de las combinaciones mencionadas, y por que los productos polímeros líquidos de los tratamientos polimerizadores separados se mezclan.

575 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que las mezclas proporcionadas de isobutileno y butilenos normales se ponen en contacto con los catalizadores de ácido fosfórico sólido, a temperaturas del orden de 135°-165°C, a presiones del orden de 34-41 at. y durante un tiempo de contacto de unos 250-350 segundos, preferentemente de unos 300 segundos, mientras que las mezclas proporcionadas de isobutileno y propileno se ponen, separadamente, en contacto con los catalizadores de ácido fosfórico sólido a temperaturas del orden de 95-105°C, bajo presiones del orden de 34-41 at. y por tiempos de contacto de unos

580



585 500-900 segundos, preferentemente de unos 800 segundos.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 2, caracterizado por que los catalizadores están constituidos de mezclas precalcadas de menores proporciones de materiales adsorbentes relativamente inertes, preferentemente de adsorbentes silíceos, y mayores proporciones de un ácido fosfórico, y se emplean en uno o en los dos tratamientos de polimerización separada.

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que la polimerización mixta de isobutileno y propileno se efectúa esencialmente en ausencia de cualesquiera butilenos normales.

5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los polímeros líquidos con punto de ebullición dentro del orden de ebullición de la gasolina, y obtenidos por polimerización mixta de isobutileno y butilenos normales, se mezclan con polímeros líquidos hirvientes por bajo de 150°C, separados por fraccionamiento de los productos líquidos de la polimerización mixta de isobutileno con propileno.

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que un combustible estable, para motores, de elevado valor antidetonante y volatilidad, y particularmente adecuado para emplearse en motores de aviación, se produce sometiendo los polímeros olefínicos líquidos, obtenidos en los dos tratamientos de polimerización separada, a la hidrogenación, para transformarlos en los correspondientes hidrocarburos parafínicos.

7.- Un procedimiento para la producción de polímeros olefínicos líquidos partiendo de hidrocarburos olefínicos con 4 átomos de carbono en la molécula, caracterizado por que las mezclas de dichas olefinas se someten a la acción de partículas de catalizadores sólidos granulados o moldeados, constituidas, esencialmente,



620 por un ácido fosfórico, en condiciones críticas de temperatura, dentro del orden aproximado de 135-165°C, y una presión de aproximadamente 30-45 at. por un tiempo de contacto de, aproximadamente, 250 a 350 segundos, para realizar la polimerización mixta de moléculas de un carácter iso^y normal.

625 8.- Un procedimiento para la producción de hidrocarburos líquidos, esencialmente isoheptenos y otros hidrocarburos líquidos de bajo punto de ebullición, por polimerización mixta de isobutileno y propileno, caracterizado por que mezclas proporcionadas de los indicados isobutilenos y propilenos se sometan a temperaturas elevadas, del orden de 95-165°C, y presiones del orden de 34-41 at., al contacto con un catalizador, constituido esencialmente por una mezcla precalcinaada de un ácido del fósforo y un adsorbente silíceo, y fraccionando los productos líquidos, 630 para obtener material hirviente por bajo de 150°C.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS VALIOSOS" como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 26 de Abril de 1937.