

1 83411

P.- 6728.-

Case 716.-



1 83411

22 ABR. 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 310, South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR HIDROCARBUROS OLEFINICOS"

Esta invención se refiere a un procedimiento para polimerizar los hidrocarburos olefínicos, y particularmente para convertir los hidrocarburos olefínicos normalmente gaseosos en hidrocarburos líquidos utilizables directamente como constituyentes altamente reguladores de la explosión, de los combustibles de motor, o hidrogenables hasta ser hidrocarburos substancialmente saturados, que pueden ser em-

5



183411

pleados como componentes de combustibles de motor, los cuales se requiere que sean de índole substancialmente saturada, tales como la gasolina para aviación.

5 En un sentido más específico, la invención está relacionada con mejoras en los procedimientos de polimerización catalítica, operados en conjunto con las plantas de desintegración pirolítica del petróleo, para producir valiosos combustibles de motor, de los gases incidentalmente formados en las operaciones de desintegración pirolítica.

10 La polimerización de los gases que contienen olefinas es realizada, comercialmente, tanto por medios térmicos como catalíticos. El primer método, el cual es ejecutado a temperaturas y presiones relativamente elevadas, da rendimientos substanciales de hidrocarburos aromáticos, así como también de olefinas, mientras que la polimerización catalítica es ejecutada a temperaturas mucho más bajas, y generalmente a presiones inferiores, para producir un producto líquido olefínico. En el procedimiento catalítico, un tipo de catalizador que ha sido empleado con éxito comercial es el catalizador de ácido fosfórico sólido, tal como se describe en la especificación de la patente americana No 1.993.513, y otras. En este procedimiento, las mezclas de gases de hidrocarburos que contienen olefinas, son pasadas a través de lechos o secciones estacionarios de material granular que consiste esencialmente en partículas preparadas, hechas incorporando un ácido fosfórico con un material relativamente inerte y generalmente silíceo, para



BR. 1948

1 834111

5 producir una pasta, la cual, o bien es calcinada para producir un coque, que es molido y calibrado, para recuperar las partículas de catalizador, o la pasta es expulsada por presión para producir partículas, las cuales más tarde son calcinadas. En uno u otro caso, las partículas preparadas son sometidas a operaciones de secamiento controladas, para variar la composición apropiada del ácido polimerizante activo con respecto a su grado de hidratación.

10 En el uso comercial es común operar con un número de cámaras polimerizadoras, substancialmente del mismo tamaño, llenadas substancialmente con el mismo volumen de este tipo de catalizador polimerizante. Es también común operar dichas torres de catalizador en serie o en paralelo, y enfriar parcialmente el efluente de un reactor, antes de cargarlo al siguiente reactor, en la serie, con objeto de impedir que el calor exotermico de la reacción produzca una elevación excesiva de temperatura, la cual puede traducirse en la deshidratación y conversión en coque, del catalizador.

15 Obviamente, hay un descenso de presión a lo largo de la línea de corriente a través de la serie de reactores de catalizador, y este descenso de presión es otro factor que debe ser considerado en una operación satisfactoria, de una planta de esa índole, para producir altos rendimientos de los productos deseados. El presente procedimiento es una mejora en los procedimientos para polimerizar hidrocarburos olefínicos normalmente gaseosos, para formar polímeros líquidos, de aquellos, al mismo tiempo que se utiliza un catalizador granular, sólido, particularmente el catali-



22 ABR. 1948

1 83411

zador de ácido fosfórico sólido descrito brevemente en lo que antecede, aunque el procedimiento mejorado encontrará fácil aplicación cuando otros catalizadores polimerizantes, sólidos, son empleados, tales como pirofosfato de cobre, arcillas activadas, compuestos de sílice y alúmina, y otros compuestos de sílice con alúmina y circonia, torio, magnesia, y similares.

El procedimiento para polimerizar los hidrocarburos olefínicos, de acuerdo con la presente invención, comprende pasar una fracción de hidrocarburo, que contenga más de 35 moléculas por ciento de olefinas, a temperatura de polimerización, a través de una serie de lechos de catalizador polimerizante sólido, de espesor creciente en la dirección de la corriente de hidrocarburos que pasan por allí, enfriando los hidrocarburos entre lechos sucesivos, mediante mezclarlos con un material amortiguador de hidrocarburos, que comprende una porción de los hidrocarburos desargados del último lecho de catalizador, de dicha serie, y fraccionando los productos efluentes de dicho último lecho de catalizador, para separar, de este modo, los polímeros, de los hidrocarburos no reaccionados.

En un arreglo específico de esta invención, el presente procedimiento comprende contactar una fracción de hidrocarburo, que contenga más de 35 moléculas por ciento de olefinas, con peso molecular mayor que el del etileno, en condiciones polimerizantes, con un catalizador polimerizante, sólido, contenido en una serie de secciones de catalizador, de creciente espesor, en la dirección de la corrien



1 834 1 1

te; enfriar, entre secciones de catalizador, mediante reci-  
clar allí una porción del efluente total procedente de la  
última de dichas secciones de catalizador; incluyendo di-  
cha porción reciclada hidrocarburos no convertidos y polí-  
5 meros; fraccionar los polímeros y los hidrocarburos no con-  
vertidos, de la porción no reciclada de dicho efluente, y  
recuperar dichos polímeros.

En otro arreglo de esta invención, el presente  
procedimiento comprende contactar una fracción de hidro-  
10 carburo, que contenga cuando menos 50 moléculas por cien-  
to de olefinas, con peso molecular más elevado que el del  
etileno, en condiciones de temperatura y de presión para  
la polimerización, con un catalizador de ácido fosfórico,  
sólido, contenido en una pluralidad de secciones de cata-  
15 lizador, de espesor progresivamente creciente, en la di-  
rección de corriente; enfriar, entre las secciones de ca-  
talizador, mediante reciclar allí una porción del efluente  
total, procedente de la última de dichas secciones de cata-  
lizador; incluyendo dicha porción hidrocarburos no conver-  
20 tidos y polímeros, y siendo reciclada en el estado líquido;  
fraccionar la porción no reciclada, de dicho efluente, en  
polímeros e hidrocarburos no convertidos, y recuperar di-  
chos polímeros.

Una planta de polimerización, del tipo de cámara,  
25 suministra un método de bajo costo para convertir las ole-  
finas normalmente gaseosas en hidrocarburos normalmente lí-  
quidos con la escala de ebullición de la gasolina. Una  
planta de este tipo es particularmente adecuada para el tra-



P. 1948

1 83411

5      tamiento de polimerización de materiales de carga que con-  
tenga hasta aproximadamente 35 moléculas por ciento de pro-  
pileno y butilenos. Otras fracciones que contienen olefi-  
nas, tales como las que son frecuentemente producidas por la  
desintegración pirolítica catalítica de aceites de hidrocar-  
buros, contienen desde aproximadamente 50 a aproximadamente  
60 moléculas por ciento de olefinas con peso molecular ma-  
yor que el del etileno.

10      El control de la temperatura, durante la polimeri-  
zación de materiales de alimentación que contienen olefinas,  
conteniendo de 50 a 60 por ciento de olefinas, es relativa-  
mente difícil, en una unidad de polimerización del tipo de  
cámara, por los métodos empleados en lo pasado, debido al  
elevado calor exotérmico de la reacción de polimerización.  
15      Con objeto de mantener una temperatura de aproximadamente  
205 a aproximadamente 260°C., en un reactor de polimeriza-  
ción del tipo de cámara, es necesario limitar el contenido  
de olefinas, de la fracción de hidrocarburo cargada, a en-  
tre aproximadamente 15 y aproximadamente 35 por ciento, y,  
20      de preferencia, entre 20 y 25 por ciento. Cuando se pro-  
ducen materiales de carga que contienen más de 35 por cien-  
to de olefinas polimerizables, el control de la temperatura  
es generalmente efectuado reciclando una porción del gas ca-  
liente, substancialmente desolefinizado, tal como una frac-  
25      ción de propano y butano, y mezclándola con el material de  
carga que contiene olefinas, de manera que la alimentación  
combinada, para los reactores de polimerización, contiene,  
por ejemplo, de 20 a 25 moléculas por ciento de olefinas



R. 1948

1 83411

5 polimerizables (propileno y butileno). Obviamente, al tra-  
tar un material de alimentación que contenga 60 por ciento  
de olefinas polimerizables, es necesario recilcar una gran  
cantidad de gas caliente desolefinizado, y pasar a través de  
10 la zona de catalizador de polimerización una cantidad de  
alimentación combinada que sea aproximadamente seis veces  
la cantidad de la carga nueva. En este tipo de operación,  
el fraccionar, al cual el efluente procedente de los reac-  
tores de polimerización, es dirigido, debe manejar un volu-  
men mucho mayor de material que como ocurriría si menos gas  
desolefinizado fuese reciclado. Por lo tanto, el fraccio-  
nador que debe manejar el efluente total de los reactores,  
tendría que ser, aproximadamente, seis veces el tamaño del  
fraccionador que se requeriría si fuese posible tratar la  
15 carga nueva sin dilución por material de recicló. Debido  
a la necesidad de un equipo adicional de fracciónación, una  
planta de polimerización del tipo de cámara pierde su carac-  
terística de bajo costo al operar sobre materiales de alimen-  
tación que contengan más de aproximadamente 35 moléculas  
20 por ciento de olefinas polimerizables.

Esta situación es mejorada, y la utilidad de la  
unidad de polimerización, del tipo de cámara, es ampliada  
empleando una modificación combinada en diseño de planta y  
procedimiento de operación, según se dá a conocer más ade-  
25 lante. De acuerdo con esta invención, un control mejorado  
de la reacción de polimerización se obtiene limitando la  
profundidad o espesor del lecho o sección inicial de cata-  
lizador, de la planta de polimerización. Limitando de



P. 1948

1 83411

este modo el espesor de esta sección de catalizador, es posible limitar la cantidad de polimerización que se verifica en la misma, y limitar, de ese modo, la elevación de temperatura que ocurre en el primer lecho de catalizador. Una elevación excesiva de temperatura, en el primer lecho de catalizador, se traduce en la deshidratación del catalizador, formación de coque, u otros materiales hidrocarbonosos pesados, elevado descenso de presión, y en la final obstrucción del primer reactor de catalizador. Obteniendo de este modo el control de la elevación de temperatura, que ocurre en el primer lecho o sección de catalizador, es posible, en seguida, controlar las temperaturas de los subsiguientes lechos de catalizador, controlando su profundidad o espesor, y también mediante la inyección de un material amortiguador líquido, preferiblemente el efluente total procedente de los reactores de catalizador, siendo dicho material amortiguador líquido dirigido entre lechos de catalizador, o entre reactores de catalizador. Por medio de este método de limitar la profundidad de los diferentes lechos de catalizador, y de reciclar una porción del efluente total, es posible polimerizar una proporción substancial de las olefinas procedentes de materiales de alimentación que contengan hasta aproximadamente 60 por ciento de olefinas polimerizables, usando cantidades razonables de material amortiguador. Otros materiales amortiguadores adecuados incluyen porciones del material de alimentación nuevo para las zonas de polimerización, y también del de la parte superior del fraccionador, que es esencialmente una fracción



R. 1948

1 834 1 1

$C_3-C_4$ , de bajo contenido de olefinas. Por lo consiguiente, empleando el procedimiento de esta invención, la utilidad de la planta de polimerización, del tipo de cámara, pueda ser ampliada, de manera que pueda ser empleada económica-  
5 mente en combinación con las operaciones de desintegración pirolítica, catalítica, las cuales producen gases de elevada contenido de olefinas.

El carácter del presente procedimiento es indicado más detalladamente haciendo referencia a las figuras  
10 1 y 2, que se acompañan, las cuales muestran en diagrama, en elevaciones laterales en lo general, dos arreglos de elementos interconectados en los cuales las operaciones que caen dentro del alcance de esta invención pueden ser realizadas. Sin embargo, los dibujos no representan todas las modificaciones, de este invento, que pueden ser  
15 empleadas.

Refiriéndonos a la figura 1, un material de carga, por ejemplo, una llamada fracción  $C_3-C_4$ , que contenga propano, propileno, butanos y butilenos, es introducida, a  
20 través del tubo 1 y la válvula 2, a la bomba o compresor 3, el cual descarga, a través del tubo 4 y la válvula 5,, al serpentín 6, el cual recibe calor del calentador 7, y en seguida pasa, a través del tubo 8, válvulas 9 y 10, al reactor 11, que contiene un lecho o sección de partículas de  
25 un catalizador polimerizante, sólido, mantenido a una temperatura de  $205^\circ$  a aproximadamente  $260^\circ C.$ , y a una presión superatmosférica de aproximadamente 6,6 a aproximadamente 136 atmósferas. Una porción de la fracción  $C_3-C_4$  al ser



1948

1 83411

descargada por la bomba o compresor 3, a través del tubo 4, puede ser dirigida desde allí, a través del tubo 12, que contiene una válvula 13, al cambiador de calor 14, el cual recibe calor de los productos de reacción del procedimiento, como se dará a conocer más adelante, y es después dirigida, a través del tubo 15 y la válvula 16, al tubo 4 antes mencionado, y de allí a través del serpentín de calefacción 6.

El reactor 11 es el primero de una serie de reactores, y los subsiguientes reactores de la serie son de creciente longitud, en la dirección de la corriente a través de la serie. Por ejemplo, el reactor 11 es de una longitud tal que el lecho de catalizador que hay en el mismo tiene un espesor de 61 centímetros, mientras que los reactores 19, 22 y 23, son de tales longitudes que los lechos de catalizadores, que hay en los mismos, tienen espesores o profundidades de 91.5, 152.5 y 244 centímetros. Del reactor 11, la mezcla de polímeros y material de carga no convertido, que resulta de la reacción de polimerización, en el mismo, es dirigida, a través del tubo 17 y la válvula 18, al reactor 19, y el efluente que procede de este reactor es pasado, a través del tubo 20 y la válvula 21, al reactor 22. Del reactor 22, la mezcla de hidrocarburos no convertidos y polímeros, es pasada, a través del tubo 23, que contiene una válvula 24, al reactor 25. Además, el tubo 8 es conectado, a través del tubo de derivación 26, que contiene a la válvula 27, al tubo 17, y de allí al reactor 19, de manera que la mezcla de hidro-



2 1948

1 83411

carburos cargada al procedimiento puede ser pasada directamente al reactor 19, en caso de que el reactor 11 sea obstruccionado, o de otra manera se haga inoperable por una errónea operación accidental, como por la admisión al mismo de agua líquida con el vapor agregado para impedir la deshidratación del catalizador, como se dará a conocer más adelante.

5  
10  
15  
20  
25

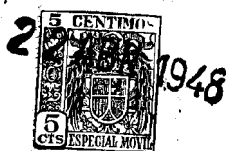
Del reactor 25, el efluente que comprende polímeros de olefinas y fracción  $C_3-C_4$  no convertida, es dirigido, de allí, a través del tubo 28 y la válvula 29, al fraccionador 30. Una porción de la mezcla, de polímeros y fracción  $C_3-C_4$  no convertida, es pasada desde la línea o tubo 28, a través del tubo 31, válvula 32, a la bomba 33, la cual descarga, a través del tubo 34, al cambiador de calor 14, y tubo 35, que contiene una válvula 36. Una porción de la mezcla de polímeros y material de carga no convertido, contenida en el tubo 35, es pasada desde allí, a través del colector 37 y la válvula 38, a dentro del tubo 23, por el cual el efluente procedente del reactor 22 es conducido al reactor 25. Otra porción del material contenido en el colector 37 es pasado, a través del tubo de bifurcación 39 y la válvula 40, a dentro del tubo 20. La mezcla de polímeros y material de carga no convertido es, de este modo, reciclado y mezclado con los productos de polimerización, procedentes de cada reactor, antes de ser cargado al siguiente reactor, en la serie de reactores de polimerización, en tales cantidades que se mantenga la temperatura de polimerización entre aproximadamente  $205^{\circ}$  y  $250^{\circ}$ C.



BR. 1948

1 834 11

Al emplear un catalizador de polimerización, de ácido fosfórico sólido, las mezclas que contienen hidrocarburos, que son dirigidas a los diversos reactores de la serie, tales como el reactor 11, 19, 22 y el 25, como se dá a conocer en la presente, son también mezcladas con cantidades controladas de vapor de agua, con objeto de mantener el catalizador en un estado conveniente de hidratación, y ayudar, de este modo, para mantener la actividad del catalizador en un valor relativamente elevado durante largos períodos de tiempo. El vapor de agua es, en consecuencia, dirigido bajo presión, a través del colector 41, válvula 42, al tubo 23, y de allí al reactor 25. El colector 41 es también conectado, por medio del tubo de bifurcación 43, y la válvula 44, al tubo 8; a través del tubo de bifurcación 45, y la válvula 46, al tubo 17; y a través del tubo de bifurcación 47, y la válvula 43, al tubo 20. El vapor de agua es, de este modo, mezclado con la mezcla de hidrocarburos dirigida a cada uno de los reactores de catalizador 11, 19, 22 y 25. La cantidad de vapor de agua (desde aproximadamente 0.2 a aproximadamente 3.5 moléculas por ciento del hidrocarburo cargado) dirigida a cada uno de estos reactores, es gobernada por las temperaturas operantes en cada uno de estos reactores, necesitándose menos vapor de agua a las temperaturas menores de polimerización que el que se requiere a las temperaturas más elevadas de polimerización, con objeto de mantener el catalizador de ácido fosfórico sólido a un grado conveniente de hidratación, a fin de disminuir la forma-



1 83411

ción de coque y aumentar la duración del catalizador.

El fraccionador 30, al cual el efluente que  
procede de los reactores de polimerización (excepto el  
que es reciclado) es dirigido, está provisto de un ser-  
pentín de re-ebullición 49, el cual es abastecido de ca-  
lor desde una fuente no ilustrada en el dibujo, y es em-  
pleado para efectuar una separación entre los constituyen-  
tes normalmente gaseosos y los normalmente líquidos, del  
material cargado al mismo. Desde la parte superior del  
fraccionador 30, una fracción  $C_3-C_4$ , de contenido de  
olefinas relativamente bajo, es dirigida, a través del  
tubo 50 y la válvula 51, al condensador 52, desde el cual  
la mezcla resultante, de líquido y vapores, es dirigida,  
a través del tubo que corre hacia abajo 53, y la válvula  
54, a un recipiente 55, provisto de un tubo de liberación  
de gas 56, que contiene a una válvula 57, y de un tubo  
para la extracción de líquidos 58, que contiene a una vál-  
vula 59. Una porción del material licuado, contenido  
en el recipiente 55, es retirada del mismo a través del  
tubo 60 y la válvula 61, a la bomba 62, la cual descarga,  
a través del tubo 63 y la válvula 64, a cerca de la parte  
superior del fraccionador 30, para ayudar a controlar la  
temperatura en el mismo. Desde el fondo del fraccionador  
30, los polímeros normalmente líquidos, substancialmente  
libres de hidrocarburos  $C_3-C_4$  no convertidos, son des-  
cargados, a través del tubo 65 y la válvula 66, a almace-  
naje, o para uso no ilustrado en el dibujo de diagrama.

Un equipo polimerizador alternativo, que tiene un



R. 1948

1 83411

5 reactor de catalizador provisto de una pluralidad de le-  
chos de catalizador, de diferente y creciente espesor o  
profundidad, en la dirección de la corriente, a través  
de dicho reactor, es ilustrado en diagrama en la figura  
2 que se acompaña. De acuerdo con esta modificación  
del invento, una fracción de hidrocarburo que contiene  
olefinas, por ejemplo, una fracción  $C_3-C_4$  de parafinas  
y olefinas, es dirigida, a través del tubo 67 y la válvu-  
la 68, a la bomba o compresor 69, el cual descarga, a  
10 través del tubo 70 y la válvula 71, a un serpentín de ca-  
lefacción 72, el cual recibe calor del calentador 73, y  
desde el cual la mezcla de hidrocarburos calentada es pa-  
sada, a través del tubo 74 y la válvula 75, al reactor 76,  
que contiene una pluralidad de lechos o secciones de cata-  
15 lizador, indicados en diagrama como cuatro, estando cada  
uno de estos lechos o secciones de catalizador sostenido  
por una malla, u otro medio adecuado, indicado en el dibu-  
jo por las mallas 77, 78, 79 y 80. Estas mallas, u  
otros medios de soporte, están espaciados a tales interva-  
20 los, en el reactor 76, que los lechos o secciones de cata-  
lizador, sostenidas por aquellas, son relativamente delga-  
das cerca de la entrada del reactor, y son progresivamente  
más gruesas cerca de la salida del reactor. Por ejemplo,  
25 los lechos de catalizador sostenidos por las mallas 77,  
78, 79 y 80, pueden ser arreglados para tener los espeso-  
res respectivos de 61, 91.5, 152.5 y 244 centímetros

Al emplear un catalizador de ácido fosfórico  
sólido, generalmente es conveniente mezclar el material



1948

1 83411

de carga con cantidades reguladas de vapor de agua, con objeto de mantener el estado de hidratación, del catalizador, necesario para una elevada actividad polimerizante, y una larga duración del catalizador. Por lo consiguiente, con objeto de proveer para la hidratación del catalizador, vapor bajo presión es introducido a través del colector 81, que contiene a la válvula 82, al último lecho o sección de catalizador, del reactor 76. La hidratación del catalizador, en los otros lechos del reactor 76 es mantenida dirigiendo una porción del vapor de agua, desde el colector 81, a través del tubo de bifurcación 83, que contiene a la válvula 84, tubo de bifurcación 83, que contiene a la válvula 86, y tubo de bifurcación 87, que contiene a la válvula 86.

Desde el extremo de salida del reactor 76, una porción de la mezcla resultante de polímeros y fracción  $C_3C_4$ , no convertida es descargada a través del tubo 89 y la válvula 90, al fraccionador 91, y otra porción de la mezcla de polímeros y fracción  $C_3C_4$  no convertida, siendo descargada a través del tubo 88, es dirigida de allí, a través del tubo 92 y la válvula 93, a la bomba 94, la cual descarga, a través del tubo 95, válvula 96, y cambiador de calor 97, a dentro del colector 98 que contiene a la válvula 99. En el cambiador de calor 97, la mezcla de polímeros y fracción  $C_3-C_4$  no convertida, la cual está a una temperatura de polimerización, da una porción de su calor a una porción de la fracción  $C_3-C_4$  cargada, que es dirigida desde el tubo 70, a través del tubo de bifurca



1948

1 83411

ción 100, y válvula 101, el cambiador de calor 97, y de allí a través del tubo 102 y válvula 103, al tubo 70 ya mencionado, y el cual es conectado al serpentín de calefacción 72. Del cambiador de calor 97, la mezcla enfriada, de polímeros y fracción  $C_3-C_4$  no convertida, es pasada, a través del colector 98 y la válvula 99, y a través del tubo de bifurcación 104 y la válvula 105, y el tubo de bifurcación 106, que contiene a la válvula 107, al reactor 76, para ayudar a controlar la temperatura de polimerización en cada uno de los lechos de catalizador subsecuentes al primer lecho de catalizador. El tubo 74 es también conectado, por medio del tubo de derivación 108 y la válvula 109, al colector 98, de manera que los hidrocarburos cargados al procedimiento pueden ser pasados directamente a la segunda zona de catalizador en el reactor 76, en caso de que la primera zona de catalizador, la cual está sostenida por la malla 77, sea obstruccionada, o de otra manera quede inoperativa.

El calor que se necesita para fraccionar la mezcla de polímeros y fracción  $C_3-C_4$  en el fraccionador 91, es suministrado por el serpentín de re-ebullición 110, a través del cual, vapor u otro fluido de calefacción es suministrado, desde una fuente no indicada en el dibujo en diagrama. Los vapores de hidrocarburo  $C_3-C_4$  no convertidos, en el fraccionador 91, son dirigidos desde allí, a través del tubo 111 y la válvula 112, al condensador 113, desde el cual los hidrocarburos licuados, o una mezcla de hidrocarburos licuados y vapores es dirigida, a través del



1948

1 83411

5 tubo 114 y la válvula 115, al recipiente 116, provisto de un tubo de liberación de gas 117, que contiene a la válvula 118, y también de un tubo para la extracción de líquidos 119, que contiene a la válvula 120. Una porción del material licuado en el recipiente 116, es dirigida desde allí, a través del tubo 121 y la válvula 122, a la bomba 123, la cual descarga, a través del tubo 124 y la válvula 125, a cerca de la parte superior del fraccionador 91, para ayudar a controlar la temperatura en el mismo. Los polímeros así separados de los hidrocarburos  $C_3-C_4$  no convertidos, en el fraccionador 91, son dirigidos desde allí a través del tubo 126 y la válvula 127, a enfriamiento y/o almacenaje no indicado en el dibujo en diagrama.

15 La naturaleza de la presente invención es adicionalmente indicada por el siguiente ejemplo, él no debe considerarse como limitando indebidamente el amplio alcance de la invención.

20 Una planta de la índole general descrita, en conexión con la figura 1, es utilizada para polimerizar una fracción  $C_3-C_4$ , que contiene aproximadamente 30 moléculas por ciento de propileno y 25 por ciento de butilenos, incluyendo isobutileno y butilenos normales. La carga es precalentada a una temperatura de 205°C., y es pasada en serie, a través de los cuatro reactores, conteniendo cada uno de ellos un lecho fijo de pelotillas de 5 x 5 mms. de un catalizador de ácido fosfórico sólido. Una porción 25 del efluente, procedente del último reactor de cataliza-



183411

1948

5      dor, es paralelamente enfriada cambiando calor con una  
porción de la alimentación nueva, en el cambiador de ca-  
lor 14, y en seguida el efluente enfriado es mezclado  
con el efluente procedente de cada uno de los reactores  
de catalizador, antes de que este material sea pasado al  
siguiente reactor de catalizador, en la serie de cuatro  
reactores indicados en la figura 1. En el reactor 1, la  
temperatura del catalizador aumenta de 205°C., en la entra-  
da, a aproximadamente 243°C., en la salida, donde es mez-  
10      clado con suficiente material de reciclo parcialmente en-  
friado, para bajar la temperatura de la mezcla a aproxi-  
madamente 205°C., a cuya temperatura la mezcla es introduci-  
da al segundo reactor de la serie. Durante el paso a través  
del segundo reactor, la temperatura de la mezcla de poli-  
15      merización aumenta de 205°C., a aproximadamente 246°C.,  
debido al calor exotérmico de la reacción de polimeriza-  
ción. El efluente que procede del segundo reactor es  
también mezclado con una porción de material de reciclo  
enfriado, de manera que la mezcla de hidrocarburos carga-  
da al tercer reactor de la serie, entra a ese reactor a  
20      una temperatura de aproximadamente 205°C., y durante el  
paso a través de este reactor alcanza una temperatura má-  
xima de aproximadamente 249°C., debido al calor de la po-  
limerización. El efluente procedente de este reactor es  
25      entonces mezclado con suficiente material de reciclo para  
bajar la temperatura de la mezcla resultante a 205°C., a  
la cual es cargado al cuarto reactor, en la serie de cua-  
tro reactores de polimerización, siendo estos reactores



R. 1948

1 83411

de creciente longitud, en la dirección de la corriente, a través de la planta de polimerización. La cantidad de efluente de los reactores de polimerización, incluyendo polímeros y fracción  $C_3-C_4$  no convertida, que es enfriada, de este modo, por cambio de calor con una porción del material de carga nuevo, y que en seguida es reciclado y mezclado con el efluente que procede de cada uno de los diferentes reactores, para controlar la temperatura de la mezcla de reacción, antes de introducirla al siguiente reactor, en la serie de reactores de polimerización, es aproximadamente 0.45 veces el volumen de fracción  $C_3-C_4$  nueva cargada al procedimiento. Por lo consiguiente, la mezcla de polímeros y fracción  $C_3-C_4$  no convertida, que es dirigida desde el último reactor de la serie, al equipo de reciclamiento y de fraccionación, tiene aproximadamente 1.32 veces el volumen de la fracción  $C_3-C_4$  nueva cargada al procedimiento.

Cuando la polimerización es efectuada a una presión de 34 atmósferas, una cantidad de vapor que corresponde a aproximadamente 0.8 moléculas por ciento de la total mezcla de reacción presente en cada uno de los reactores, es introducida en puntos entre los diferentes reactores, como se indica en el dibujo en diagrama, con objeto de impedir la excesiva deshidratación del catalizador, y la consiguiente pérdida de actividad catalizadora.

Un tipo similar de tratamiento de polimerización, de una fracción  $C_3-C_4$ , que contiene 50-60 moléculas por ciento de propileno, más butilenos, es llevado a cabo en



1 83411

una planta de la índole general a que se hace referencia en la figura 2, en la cual los diversos lechos de catalizador, de diferente espesor, están contenidos en un reactor único, aunque una pluralidad de tales reactores puede ser utilizada. En este tipo de operación, una cantidad suficiente del efluente de los reactores de polimerización, incluyendo polímeros y fracción  $C_3-C_4$  (principalmente propano y butanos) es reciclada y admitida al reactor de polimerización, en puntos adelante de cada uno de los diversos lechos o secciones de catalizador, con objeto de ayudar a controlar las temperaturas en el mismo. La temperatura en el primer lecho de catalizador es controlada por la cantidad de catalizador que hay en el mismo y el grado de corriente de la mezcla de hidrocarburos cargada, que pasa a través del mismo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 23 de abril de 1947, bajo el número 743.425, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- F O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención



R. 1948

1 83411

en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para polimerizar hidrocarburos olefínicos, de una fracción de hidrocarburo que contiene más de 35 moléculas por ciento de olefinas, cuyo procedimiento comprende pasar dicha fracción de hidrocarburo a una temperatura de polimerización a través de una serie de lechos de catalizador polimerizante sólido, de creciente espesor en la dirección de la corriente de los hidrocarburos a través de aquellos; enfriar los hidrocarburos entre 10 lechos sucesivos de catalizador, mediante mezclarlos con un material amortiguador de hidrocarburos que comprende una porción de los hidrocarburos descargados del último lecho de catalizador, de dicha serie, y fraccionando los productos efluentes de dicho último lecho de catalizador, para separar, de este modo, los polímeros, de los hidrocarburos no reaccionados. 15

20 2.- Procedimiento, de acuerdo con la cláusula 1, en el cual un material amortiguador de hidrocarburos, que comprende una fracción de hidrocarburo no reaccionada, obtenida de los productos efluentes, descargados del último de los lechos de catalizador, es mezclado con la corriente de hidrocarburos que fluye a través de la serie de lechos de catalizador, de espesor progresivamente creciente, mediante la introducción de porciones reguladas, de dicho material amortiguador, a dentro de dicha corriente, en puntos entre cada dos de los lechos de catalizador sucesivos. 25

3.- Procedimiento, de acuerdo con la cláusula 1, en el cual un material amortiguador de hidrocarburos,



1948

1 83411

que comprende tanto hidrocarburos no reaccionados como polímeros obtenidos de los productos efluentes, descargados del último de los lechos de catalizador, es mezclada con la corriente de hidrocarburos que fluye a través de la serie de lechos de catalizador, de espesor progresivamente creciente, mediante la introducción de porciones reguladas, de dicho material amortiguador, en dicha corriente, en puntos entre cada dos de los lechos de catalizador sucesivos.

4.- Procedimiento, de acuerdo con la cláusula 3, en el cual el efluente total, descargado del último de los lechos de catalizador, es dividido en dos corrientes, conteniendo cada una de ellas tanto hidrocarburos no reaccionados como polímeros; una de dichas corrientes es enfriada y después reciclada, como material amortiguador de hidrocarburos, entre cada dos de los lechos de catalizador sucesivos, de espesor progresivamente creciente, y la otra de dichas corrientes es fraccionada, para la separación de los polímeros y los hidrocarburos no reaccionados.

5.- Procedimiento, de acuerdo con la cláusula 1, el cual comprende contactar una corriente de una fracción de hidrocarburo, que contiene más de 35 moléculas por ciento de olefinas, con peso molecular mayor que el del acetileno, en condiciones de polimerización, con un catalizador polimerizante alúmic, contenido en una serie de secciones de catalizador, de espesor creciente, en la dirección de flujo de la mencionada corriente a través de





BR. 1948

1 83411

más de aproximadamente 60 moléculas por ciento, de cuando menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno y los butilenos, es contactada con un catalizador de ácido fosfórico sólido, en la serie de secciones de catalizador, de espesor progresivamente creciente, a temperaturas dentro de la escala aproximada entre 205° y 260°C., y a presiones superatmosféricas entre 6.8 y 136 atmósferas; la temperatura polimerizante en cada una de dichas secciones de catalizador es impedida a subir más allá de una temperatura máxima predeterminada, dentro de dicha escala de temperaturas, mediante regresar porciones enfriadas, reguladas, del efluente total descargado de la última de las secciones de catalizador, a dicha corriente, en puntos entre cada dos de las secciones de catalizador sucesivas; el resto de dicho efluente total es fraccionado en polímeros e hidrocarburos no convertidos, y los polímeros fraccionados son recuperados.

8.- Procedimiento, de acuerdo con la cláusula 2, en el cual una corriente de una fracción de hidrocarburo, que contiene más de 35 moléculas por ciento, pero no más de aproximadamente 60 moléculas por ciento, de cuando menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno y los butilenos, es contactada con un catalizador de ácido fosfórico sólido, en la serie de lechos de catalizador, de espesor progresivamente creciente, a temperaturas dentro de la escala aproximada de 205° a 260°C., y a presiones entre 6.8 y 136 atmósferas; el efluente que procede del último de dichos lechos de catalizador es frac



P. 1948

1 83411

5  
cionado, en una fracción no reaccionada que consiste esencialmente de hidrocarburos con no más de cuatro átomos de carbón por molécula, y en polímeros normalmente líquidos; y porciones reguladas de dicha fracción no reaccionada son recicladas a dicha corriente, en puntos entre dos de los lechos de catalizador sucesivos.

10  
9.- El procedimiento de polimerizar hidrocarburos olefínicos, de una fracción de hidrocarburo que contiene más de 35 moléculas por ciento de olefinas, substancialmente como se ha descrito en lo que antecede, con referencia a los dibujos que se acompañan.

15  
10.- Un procedimiento para polimerizar hidrocarburos olefínicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola cara.

22 ABR. 1948

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

183411

P6428

ESCALA VARIABLE.- UNIVERSAL PRODUCTS COMPANY.- I/II.-

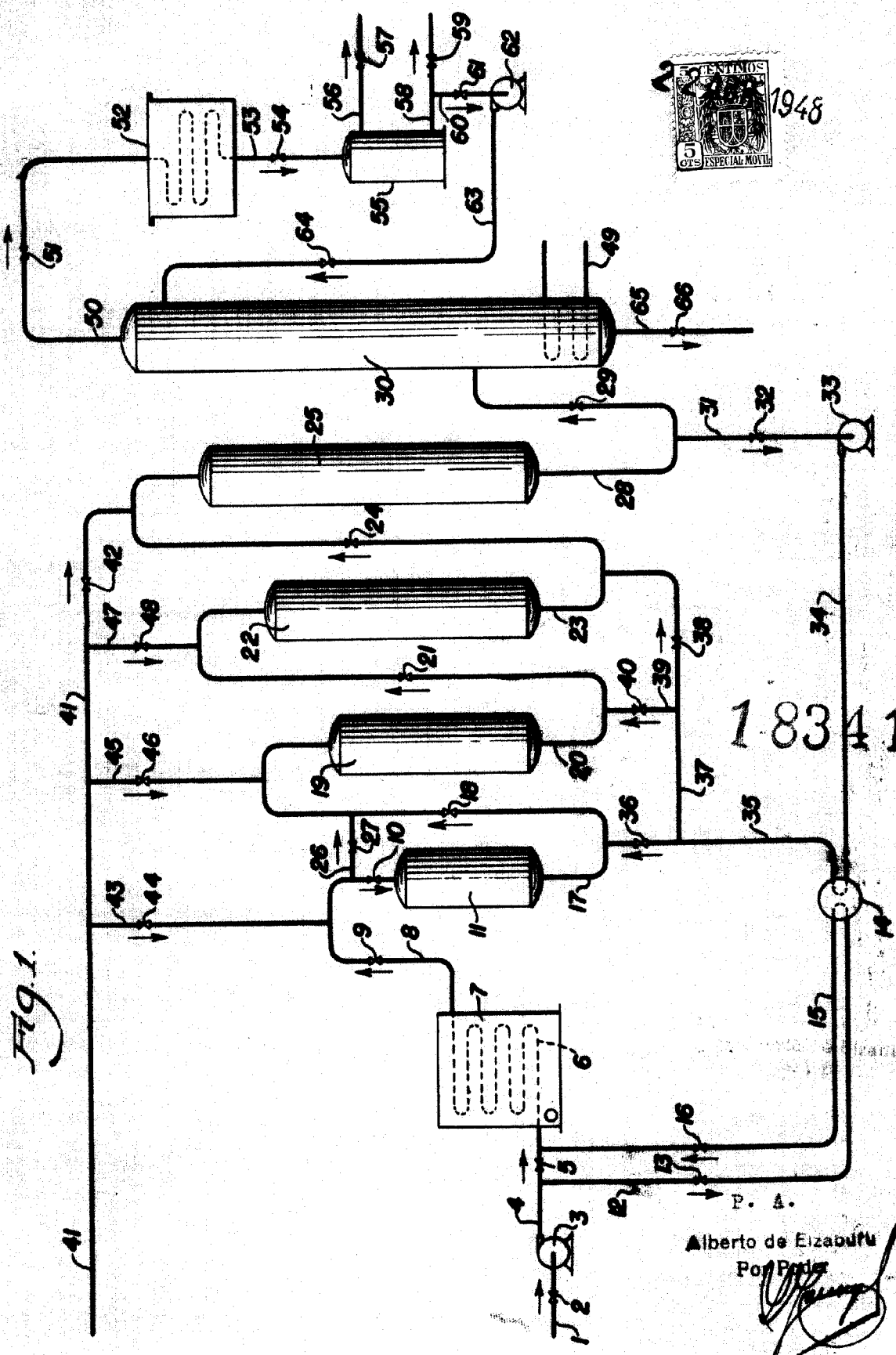


Fig. 1

183411

P. A.  
 Alberto de Eizaburu  
 Por Poder  
*[Signature]*

