

PATENTE DE INVENCIÓN

188308



188508

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos
"olefínicos o etilénicos".

=====

SOLICITANTES: CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION,
domiciliada en 200 Bush Street,
SAN FRANCISCO, Estado de California,
Estados Unidos de America.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de olefinas y más especialmente a un método perfeccionado para llevar a cabo la polimerización catalítica de las olefinas, sobre todo de las normalmente gaseosas, en el

5. que el material olefínico se pone en contacto con un catalizador que contiene un agente polimerizante activo, dispuesto en una película delgada sobre la superficie de un material sólido, inerte y no poroso, en condiciones de polimerización.

Se sabe desde hace mucho tiempo que los ácidos

10. inorgánicos, especialmente los ácidos sulfúrico y fosfórico

188308

- 2 -



- concentrados, catalizan la polimerización de olefinas. Cuando se intenta la reacción polimerizante de las olefinas con los ácidos líquidos por sencillo barboteo de la olefina en estado gaseoso a través de la masa de ácido, se tropieza con dos
15. dificultades principales: primera, el grado de reacción en condiciones que den lugar a una elevada conversión de olefina en producto interesante, es muy reducido y, segunda, la corrosividad del ácido líquido de la concentración adecuada en tales condiciones, es sobremanera elevada.
20. En la polimerización comercial de las olefinas, durante los últimos años se han empleado con éxito películas de ácidos inorgánicos. El ácido inorgánico, se dispone en forma de película delgada sobre la superficie de un sólido no absorbente, no poroso y no reactivo. Este sólido, con el
25. ácido así dispuesto en su superficie se ha comprobado que constituye un catalizador especialmente eficiente y vigoroso que elimina en alto grado las dificultades que se presentan al emplearse los ácidos líquidos. Como fijador o soporte para delgadas películas de ácidos, se ha comprobado que los fragmen-
30. tos o gránulos de cuarzo no poroso, molido o fundido, satisfacen de modo admirable todas las condiciones para un catalizador destinado a usarse en cualquier temperatura práctica. Han resultado satisfactorios otros varios materiales no porosos y no absorbentes, dentro de la escala menor de temperaturas
35. en la que resulta práctico polimerizar catalíticamente las olefinas, esto es, desde unos 10° C. a 150° C. aproximadamente; pero debido a la mayor reactividad de los ácidos concentrados, especialmente el ácido fosfórico, a temperaturas más elevadas, no pueden emplearse en la zona práctica superior de polimeri-
40. zación catalítica de las olefinas comprendida entre unos 150° C.

188308

- 3 -



y unos 260° C. Para la zona inferior de temperaturas, pueden emplearse sin excesivo ataque por el ácido, partículas de cristal de borosilicato, torneaduras de acero con gran contenido de cromo o de cromo-molibdeno, los gránulos de cobre e incluso los de plomo. En la zona más elevada se ha comprobado que ofrecen más o menos posibilidad de utilidad práctica, el cuarzo o la sílice fundidos, la arena de sílice pura, el ilinio metálico, una aleación especial de cromo-niquel-molibdeno, el grafito no poroso, el feldespató, la hornblenda, el alundum (alúmina hidratada) y algunas de las resinas sintéticas de elevado punto de fusión y ácido-resistentes.

En la práctica comercial corriente de la polimerización catalítica de las olefinas empleando el catalizador del tipo de película de ácido, el lecho o capa de catalización se prepara del modo siguiente: Se llena con ácido fosfórico de 75 a 80% una capa de partículas de cuarzo que atraviesen las mallas de 10 a 20. Después de reposar, se extrae de la capa el ácido en exceso, quedando una película sobre la superficie de las partículas de cuarzo. A continuación se seca esta película para aumentar la concentración del ácido sobre el cuarzo, hasta que llegue a ser de 95 a 115% de ácido ortofosfórico, que equivale a un 68 a 83% de P_2O_5 . A través de la masa catalizadora y a temperaturas comprendidas entre 66° C. y 190° C. se hace pasar una corriente que por regla general contiene olefinas con 3 y 4 átomos de carbono, procedentes del cracking o reforme, en la que el contenido olefinico total es de 45 a 50%. La velocidad espacial es corrientemente de 0,04 a 0,06 volúmenes de olefina líquida por volumen de catalizador, por hora, aproximadamente. La conversión alcanzada es corrientemente del 90%. Antes de su paso a través

18 83 08



- 4 -

- de la capa catalizadora, el material introducido se lava con un cáustico y con agua para eliminar los mercaptanos y aminas que actúan como "venenos" para el catalizador. Corrientemente el material en tratamiento pasa sucesivamente a través de una
75. capa catalizadora pequeña y luego a través de otra grande, que contiene la masa de catalizador. La capa catalizadora pequeña se coloca en el circuito de tratamiento con objeto de que los venenos residuales para el catalizador que puedan estar presentes en el material sean eliminados por la acción
80. de la capa pequeña de catalizador antes del paso del material por la capa catalizadora grande. De este modo, la regeneración de la masa catalizadora grande no es necesaria con tanta frecuencia como ocurriría en caso contrario. Corrientemente, la regeneración de la masa catalizadora mayor se precisa
85. solamente después de un periodo de funcionamiento de tres a seis meses. La regeneración de la masa catalizadora menor se hace precisa, ordinariamente al cabo de ocho a diez días de trabajo.
90. Sin excepción, las polimerizaciones comerciales realizadas con catalizadores de película de ácido, se han caracterizado por el empleo de partículas sólidas inertes de malla 4-20 y con preferencia 10-20, como soporte para la película de ácido. En los diferentes estudios del procedimiento y en las publicaciones que han aparecido para su descripción,
95. no se indican límites más amplios ni existe en ellas sugerencia alguna del posible empleo de partículas menores. La experiencia comercial y las publicaciones dedicadas a su descripción son candidas doctrinas de lo que se ha creído ser los límites prácticos de trabajo en un proceso bien concebido, que se ha
100. aplicado comercialmente durante un periodo de diez años aproxi-

18 83 08

- 5 -



madamente. Esta práctica comercial se ha conformado, y se conforma todavía, con las limitaciones de las partículas de catalizador, publicadas como antes se indica.

- La génesis de esta enseñanza y de tal práctica,
105. pueden apreciarse por la consideración del carácter o naturaleza de la superficie catalizadora, del pequeño tamaño de las partículas empleadas en el procedimiento, y del carácter del producto. Las partículas catalizadoras están revestidas con una película de ácido fosfórico, de una concentración del orden de 95 a 115%
110. de ácido ortofosfórico. Al disminuir el tamaño de las partículas aumenta la cantidad de superficie colectiva de las partículas que se encuentra en contacto con otras partículas de la masa, y disminuye la magnitud de los espacios intersticiales separados en el interior de la masa. La tendencia de las
115. películas de ácido a la coalescencia y el cierre de los espacios intersticiales por el ácido líquido, aumenta. Las partículas de tamaño comprendido entre las mallas 10 y 20, recomendadas por las publicaciones y empleadas en la práctica, tienen un radio medio de 0,025 pulgadas aproximadamente,
120. tan solo. La naturaleza de la película de ácido líquido del catalizador y la tendencia inherente de esta película a cerrar pequeños espacios intersticiales, abrieron quizá el camino para la aceptación del orden de tamaños comprendidos entre las mallas 10 y 20 como límite del tamaño prácticamente utilizable,
125. por lo menos en el extremo inferior. En la aplicación comercial del procedimiento, parte del producto de reacción que sale de la masa catalizadora, puede estar en fase líquida. La tendencia de este producto líquido a cerrar pequeños espacios intersticiales, facilitó también la aceptación de la limitación al
130. tamaño de partículas comprendidas entre las mallas 10 y 20.



Se ha comprobado ya , que en un proceso para la polimerización de olefinas catalizadas por una película de ácido inorgánico dispuesta sobre la superficie de partículas sólidas inertes y no porosas, la conversión de las olefinas y la

135. eficiencia total del proceso puede aumentarse de modo muy acusado empleando, como base para la película de ácido, partículas inertes sólidas y no porosas que sean sensiblemente menores que las descritas y hasta ahora empleadas en esta especialidad.

El diámetro medio de las partículas se ha observado que ha de ser

140. menor de 0,033 pulgadas, pero no inferior a 0,016 pulgadas y, con preferencia, es de 0,02 pulgadas que corresponde a un orden de tamaños comprendido entre las mallas 28 y 35.

Al disminuir el tamaño de las partículas del soporte sólido inerte para la película ácida, aumentan, a la

145. vez, la actividad catalizadora y la caída de presión a través del catalizador; pero el grado de aumento de la caída de presión excede de modo acusado al de la actividad, cuando se emplean partículas que tengan un diámetro medio inferior a las que atraviesan la malla 35.

150. La Tabla I siguiente, resume los resultados obtenidos en una serie de experimentos empleando un catalizador de película de ácido, dispuesta sobre partículas de cuarzo de tamaños variables. En cada uno de los ensayos, el catalizador se preparó separando por tamizado las partículas de cuarzo

155. de tamaño deseado, con tamices de acuerdo con la escala normal de telas metálicas Tyler. El cuarzo tamizado se dispuso en una masa en forma de columna en un reactor, y este se llenó con ácido fosfórico al 75%. El exceso de ácido se extrajo de la masa, quedando una película de ácido al 75%

160. sobre las partículas de cuarzo. Esta película se secó luego

188308

- 7 -



- hasta contener de 100% a 105% de H_3PO_4 , haciendo pasar una corriente de butano, conteniendo vapor de agua suficiente para ejercer una presión parcial de 25 mm. sobre el catalizador a 204° C., durante varias horas. En todos los casos, el
165. material sometido a ensayo era una mezcla de propileno-propano que contenía aproximadamente el 30% de propileno. La presión en el reactor era de 250 psig. en todos los experimentos, y la temperatura media del catalizador era de unos 201° C. Las mezclas del producto de reacción obtenido, se
170. condensaron y debutanizaron. El butano y el material más ligero, se analizaron empleando espectrómetro de masas. La conversión del propileno se calculó teniendo en cuenta la composición del material empleado y el análisis del producto de reacción.
175. Se ha observado que el grado de polimerización del propileno con catalizadores de ácido fosfórico, puede representarse por la ecuación siguiente:

$$\int_0^f \frac{(1 + Bf)^2 df}{(1-f)^2 + 0,3f(1-f)} = \frac{K P_o}{S}$$

180. en la que

f = conversión fraccional de monómero

B = aumento fraccional en volumen de gas, para la conversión completa de monómero.

K = constante específica del grado de reacción.

185. P_o = presión parcial del monómero entrante.

S = grado o proporción espacial en volúmenes de gas a las condiciones de reacción, por volumen de huecos de catalizador, por hora.

Para cada uno de los ensayos se calculó el valor

188308



190. de K, y estos valores, corregidos para 201° C son una medida de la actividad catalizadora.

T A B L A I.

Ensayo N°	134- 137	117- 119	84- 87	185	238 A-B	127- 130	204 A-B 228 A-B	169 A-B	224 A-B 233 A-B
Condiciones de trabajo.									
Tamaño cuarzo malla	4-6	10-12	8-14	10-20	16-29	16-20	28-35	28-35	48-60
Temp. media ° C.	201	201	202	207	199,5	197	198	200,5	393
Presión Psig.	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Po, a tmósferas	5,47	5,47	5,47	5,65	5,56	5,47	5,57	5,60	5,57
K media corr ^a pa 201° C.	3,76	9,72	9,44	10,2	15,9	10,95	22,8	20,4	27,4

Los tamaños de las mallas son los de la escala normal

205. Tyler.

La fig. 1 de los adjuntos dibujos es una representación gráfica de los datos de la Tabla 1, en la que la actividad catalizadora (valor K) se representa con respecto al recíproco del diámetro de pulgadas. El recíproco del diámetro es proporcional

a la superficie para las partículas esféricas, y esta relación debe ser aproximadamente la misma para partículas de forma irregular. En la figura 1 se observa que la actividad catalizadora aumenta al disminuir el tamaño de las partículas y aumentar la superficie, pero que el grado de aumento se hace considerable-

mente menor cuando el tamaño de las partículas disminuye por debajo de la malla 35 aproximadamente. La inclinación de la curva parece tender a cero, y puede hacerse negativa si se emplean partículas extremadamente pequeñas tal como de malla 300.

220. El tamaño de partículas del orden de mallas 28 a 35 incluye el tamaño medio menor de partículas que puede emplearse para obtener los beneficios del rápido ascenso en actividad

188308

- 9 -



y el empleo de partículas menores vá a acompañado por crecimientos de actividad sensiblemente menores.

225. Además del cambio de la actividad catalizadora con el tamaño de las partículas, afecta también la eficiencia del proceso la variación en la caída de presión. La Tabla II siguiente, muestra el cambio en la actividad catalizadora relativa y en la caída de presión relativa con distintos tamaños de partículas de cuarzo. Los valores relativos se obtienen dividiendo cada uno de los valores reales observados por los valores reales observados con catalizador de malla 10 a 20.

T A B L A II.

Tamaño medio del soporte de cuarzo.	Diámetro medio de las partículas en pulgadas.	Actividad relativa.	Caída de presión relativa.
10-20	0,0499	1	1
16-20	0,0359	1,33	1,5
28-35	0,0198	2,14	3,8
48-60	0,0108	2,63	9,6

245. En la Tabla II se observa que el grado o proporción de aumento en la caída de presión al disminuir el tamaño de las partículas, es sensiblemente mayor que el grado o proporción de aumento en la actividad. La fig, 2 de los dibujos adjuntos es una representación gráfica de estos datos y acusa claramente la relación de estos grados o proporciones de aumento. La proporción de aumento en la caída de presión, se acelera en alto grado al emplear partículas inferiores a las de malla 35 aproximadamente.

250. Las figuras 1 y 2 consideradas juntas, indican que el empleo de partículas de un diámetro medio inferior a 0,033 pulgadas, pero no menor de 0,016 pulgadas proporciona un aumento acusado en la actividad catalizadora, sin aumento excesivo en la caída de presión. Las figuras, además, indican

188308

- 10 -



255. que por el empleo de partículas de malla 28-35 o de partículas que tengan el mismo tamaño medio, pero que atraviesen mallas de un orden algo más elevado, tal como las de 24-42 o 20-48, se obtiene un aumento máximo en la actividad con respecto a la caída de presión, y que la ulterior reducción en el tamaño de las partículas dá lugar a pequeños aumentos en la actividad y a grandes aumentos en la caída de presión.
- 260.

Como antes se indicó, se ha comprobado que las partículas que atraviesen mallas de un tamaño de orden algo más amplio, pero que sean de un diámetro equivalente al de

265. las partículas de mallas 28-35, prácticamente, son susceptibles de empleo. Existe, sin embargo, un límite en cuanto al orden de anchura de las mallas que pueden emplearse, dado que los efectos de "apelmazado" obtenidos con partículas que atraviesen mallas de un orden de tamaño amplio, dá lugar a aumentos de caída de presión muy superiores a los que se obtendrían con lechos de partículas del mismo diámetro medio pero de mayor uniformidad en los tamaños de éstas. Consiguientemente, se prefiere no salirse del orden de las mallas 20 a 48 para obtener el tamaño medio de partículas deseado, equivalente al de las partículas de mallas 28-35. Lo anterior, desde luego, supone una distribución de tamaños razonablemente uniforme dentro de los límites del orden.
- 270.
- 275.

La magnitud del cambio realizado empleando partículas de mallas 28-35 en lugar del tamaño de mallas 10-20 actual-

280. mente usado en las instalaciones comerciales, se aprecia mejor al se considera que el número de partículas que figuran en un peso dado de cuarzo, aumenta aproximadamente 14 veces, y la superficie colectiva de las partículas aumenta aproximadamente 2,5 veces.

188308

- 11 -



285. Lo decisivo de un diámetro medio de partículas equivalente al de las partículas de cuarzo del tamaño correspondiente a las mallas 28-35, con respecto a la función de la máxima actividad catalizadora sin un aumento excesivo y simultáneo en la caída de presión restringe el campo de condiciones de aplicación al empleado en la práctica comercial corriente de polimerización de olefinas catalizadas mediante un catalizador de película de ácido fosfórico, esto es, una temperatura de 60 a 205° C., una presión de 110 a 300 psig. y velocidades espaciales de 0,1 a 0,4 v/v/hora.
290. Se ha comprobado además, que las partículas menores son igualmente ventajosas cuando se emplean en un proceso caracterizado por velocidades espaciales y presiones más elevadas que las corrientes en las actuales instalaciones comerciales, tales como velocidades espaciales de hasta alrededor de 6,0 v/v/hora, y presiones hasta unas 2.000 psig.
295. La mayor actividad inherente al empleo de las partículas catalizadoras antes indicadas, con un tamaño medio de partículas equivalente al de las partículas de mallas 28-35, resulta especialmente ventajosa en un procedimiento destinado a polimerizar olefinas difícilmente polimerizables, tales como el propileno y los butanos normales.
300. De la descripción anterior de la variación en la actividad catalizadora de la película de ácido fosfórico con partículas de tamaño decreciente y del examen de la figura 1 de los dibujos adjuntos, resulta evidente que las partículas de un diámetro medio inferior a 0,016 pulgadas podrían emplearse en un proceso de polimerización a presión elevada, en los casos en que fuera tolerable una gran caída de presión a través del cuerpo catalizador. Cuando se den estas condiciones, pueden
- 305.
- 310.

188308

- 12 -



315. emplearse partículas de cuarzo de tamaño inferior a las preferidas de mallas 28-35; en tales casos, por ejemplo, se obtendría una mayor actividad con partículas de cuarzo de mallas 48-60, y pueden emplearse satisfactoriamente partículas tan pequeñas como las de mallas 80-100. Se ha comprobado
320. que, incluso con partículas de cuarzo tan pequeñas como las de malla 80-100, no se presenta obturación apreciable de los intersticios entre las partículas de cuarzo por la película de ácido fosfórico y por el producto polímero líquido, y que el aumento en la caída de presión, contra lo que podría esperarse, no se debe a tal efecto de obturación, sino solamente, a la pequeñez de las partículas que constituyen el lecho.
- 325.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
330. constar nuevamente que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente Norteamericana de fecha 25 de mayo de 1948, señalada con el número de serie
335. 29028, acogándose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España; "Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefínicos o etilénicos"; caracterizándose por lo siguiente:
- 340.

1ª.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefínicos o etilénicos, en el que un material que contenga olefinas se pone en contacto con un catalizador de película de ácido inorgánico, caracterizado por ponerse

188308

- 13 -



345. en contacto el material que contiene olefinas citado, con una masa catalizadora constituida por particulas sólidas inertes y no porosas, de un diámetro medio menor de 0,033 pulgadas aproximadamente, pero no inferior a 0,016 aproximadamente y que tiene una película delgada de un ácido inorgánico dispuesta sobre la superficie de dichas particulas.

350. 2º.- Procedimiento, para la polimerización de hidrocarburos olefínicos o etilénicos, en el que un material hidrocarbureado que contenga olefinas se pone en contacto con una masa de catalizador de película de ácido fosfórico, caracterizado porque la actividad catalizadora se aumenta apreciablemente

355. sin aumento excesivo en la caída de presión a través de la masa catalizadora y que comprende el poner en contacto el gas que contiene olefinas, con una masa catalizadora constituida por particulas sólidas inertes y no porosas de un diámetro medio menor de 0,033 pulgadas aproximadamente pero no inferior a 0,016 pulgadas aproximadamente y que tiene una película de ácido fosfórico dispuesta en la superficie de dichas particulas.

360. 3º.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefínicos o etilénicos, en el que un material en la fase de vapor que contenga olefinas se hace pasar a través de una masa de catalizador de película de ácido fosfórico, caracterizado por obtenerse mayor actividad catalizadora, sin excesivo aumento simultáneo de caída de presión a través de la masa catalizadora y que comprende el gas que contiene olefinas,

365. con una masa catalizadora formada por particulas sólidas inertes y no porosas, de un diámetro medio prácticamente equivalente al de las particulas de un orden de tamaños definido por las mallas 28-35 y que tienen una delgada película de ácido fosfórico dispuesta sobre la superficie de dichas particulas.

370.

188308

- 14 -



375.

4^a.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefinicos o etilénicos, destinado a la polimerización de olefinas gaseosas para obtener olefinas normalmente líquidas, caracterizado porque se hace pasar un gas que contenga olefinas, a través de una masa de catalizador de

380.

película de ácido fosfórico y por comprender el poner en contacto el gas que contiene olefinas citado con una masa catalizadora formada por partículas sólidas inertes y no porosas, definidas por las mallas 28-35 y dotadas de una delgada película de ácido fosfórico concentrado dispuesta en las superficies de las mismas.

385.

5^a.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefinicos o etilénicos en el que un material que contenga olefinas, en fase de vapor, se pone en contacto con una masa de catalizador de película de ácido fosfórico a temperatura y presión elevadas, caracterizado por comprender el hacer pasar el material que contiene olefinas en contacto con una masa catalizadora formada por partículas de cuarzo de un tamaño medio inferior a 0,033 pulgadas aproximadamente, pero no menor de 0,016 pulgadas aproximadamente y que en las superficies de las mismas tienen una delgada película de H_3PO_4 de 95 a 115%.

390.

395.

400.

6^a.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefinicos o etilénicos, normalmente gaseosos, caracterizado por hacerse pasar un gas que contiene olefinas, a una elevada temperatura, superior a unos 66° C. a través de una masa catalizadora formada especialmente por partículas de cuarzo de un diámetro medio menor de 0,033 pulgadas aproximadamente pero no inferior a 0,016 pulgadas aproximadamente y que en sus superficies tienen una delgada película de ácido

18 83 08

- 15 -



405. fosfórico concentrado.

7^a.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefinicos o etilénicos, normalmente gaseosa, caracterizado porque el material que contiene olefinas se pone en contacto con una masa de catalizador de película de ácido fosfórico y comprende el poner en contacto dicho material que contiene olefinas con una masa catalizadora formada por partículas sólidas inertes y no porosas de un diámetro medio menor de 0,033 pulgadas y que tienen una delgada película de ácido fosfórico dispuesta en la superficie de dichas partículas.

415. 8^a.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefinicos o etilénicos, normalmente gaseosos, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque las partículas sólidas, inertes y no porosas, tienen un orden de tamaños definido por las mallas 24-42.

420. 9^a.- Procedimiento para la polimerización de hidrocarburos olefinicos o etilénicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

425.

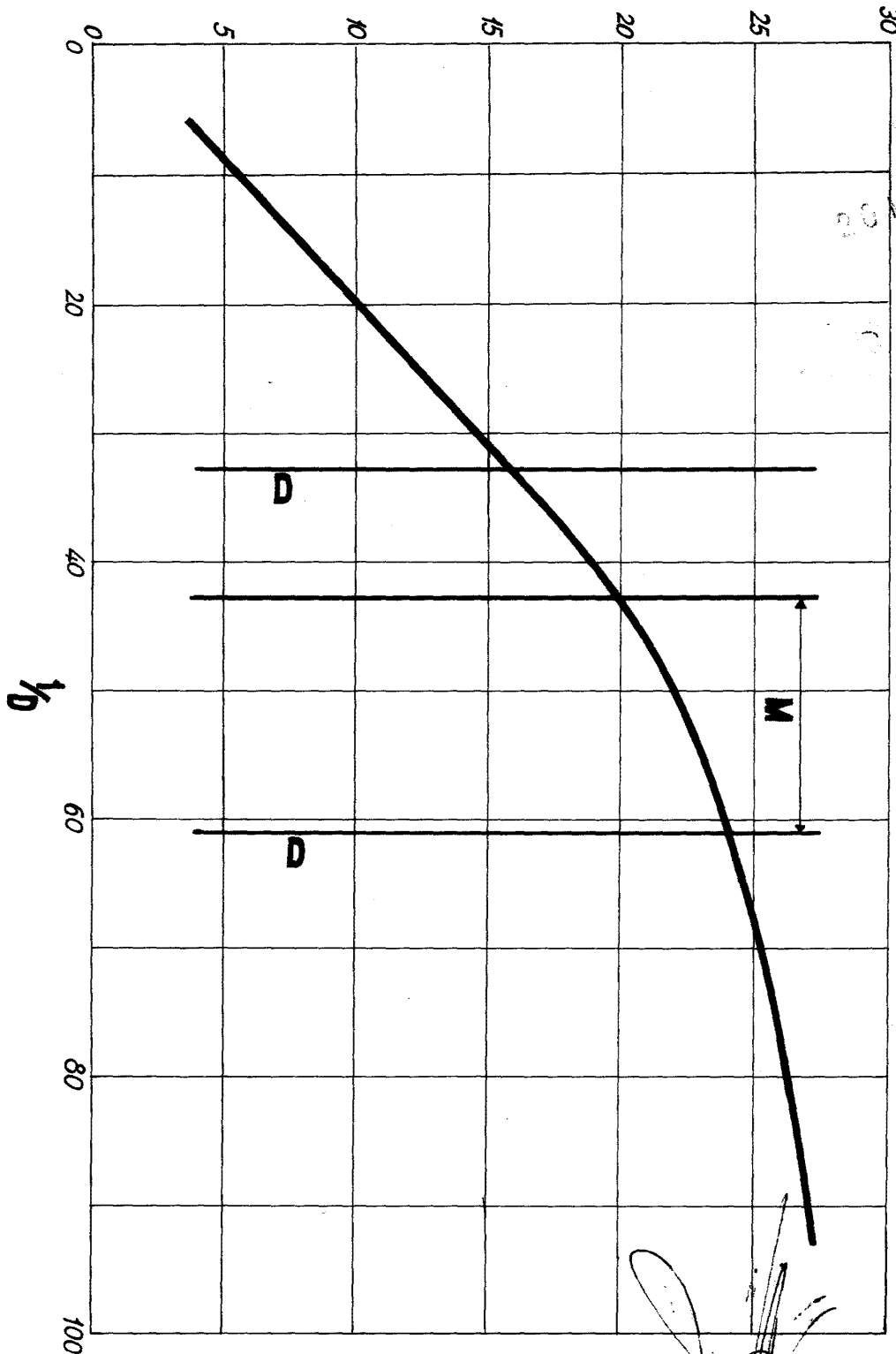
Madrid, 20 de mayo de 1949

CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION.

Por Poder de J. J. ACER

188308

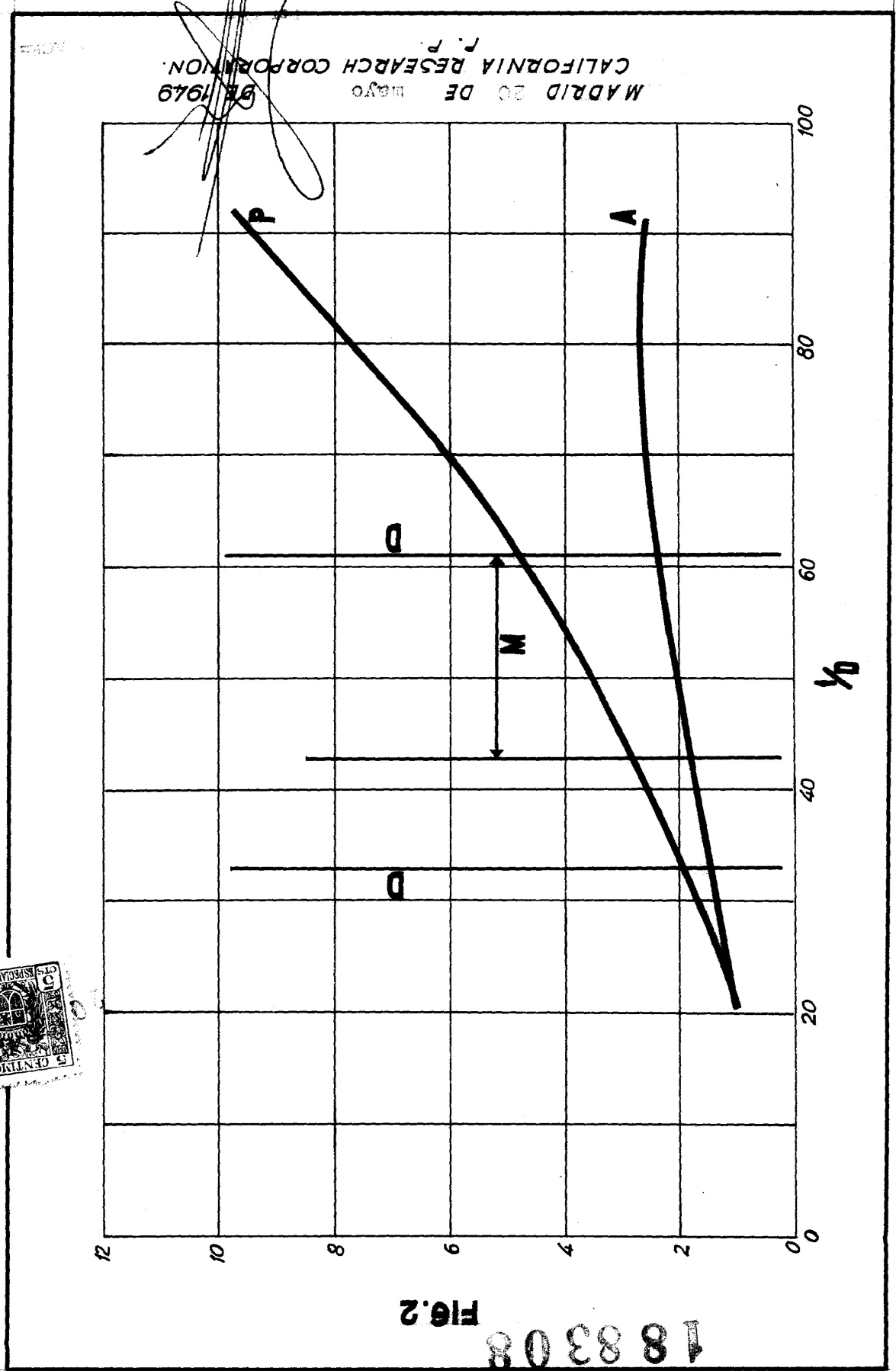
FIG. 1



MADRID 20 DE mayo DE 1949
 CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION
 P. P.

[Handwritten signature]

ACEB.



MADRID 20 DE mayo DE 1979
CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION
P.F.

FIG. 2

188308

EN 2 HOJAS Nº2

188308

CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION