

193235

PATENTE DE INVENCION

(U.S. 97.282)



193235

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

" Procedimiento de polimerización de propileno "

=====

SOLICITANTES:

CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION,
residentes en 200 Bush Street, SAN FRANCISCO,
California, Estados Unidos de America.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de propileno y, más especialmente, a un procedimiento para la preparación de un polímero denso de propileno que comprende tetrámeros y polímeros más elevados de propileno, sin la producción simultánea de hidrocarburos saturados y poliolefinicos, por contacto del propileno con un catalizador constituido por una masa de ácido fosfórico líquido.

Es bien sabido que el ácido fosfórico líquido es un eficiente catalizador de polimerización. El empleo de este

193235



- 2 -

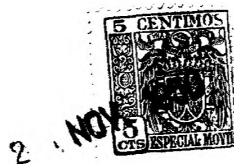
- catalizador en la producción de polímeros de punto de ebullición análogo al de las gasolinas, partiendo de olefinas normalmente gaseosas, se sugirió hace más de un cuarto de siglo. Desde que se hizo esta sugerencia se han desarrollado
15. - y se usan en la actualidad - varios procedimientos comerciales para la polimerización catalítica de olefinas, en los que el material catalítico es el ácido fosfórico. Sin embargo, no se ha desarrollado procedimiento comercial ninguno en el que se emplee, como catalizador, ácido
20. fosfórico líquido en masa.

- Los procedimientos comerciales utilizados se desarrollaron y emplearon principalmente para la obtención de polímeros de olefina con un punto de ebullición análogo al de las gasolinas. Recientemente, estos procedimientos
25. se han adaptado para producir un polímero más denso con un punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente que luego se emplea para alcoholar un hidrocarburo aromático, y el producto de alcoholación se sulfona para obtener un detergente sintético. Esta adaptación ha obtenido un cierto éxito,
30. dado que el polímero denso deseado se produce a costes que no son prohibitivos, pero tanto desde el punto de vista del procedimiento como del económico, se tropieza con dificultades que sería muy conveniente eliminar.

- El funcionamiento típico de un procedimiento para
35. obtener polímeros densos partiendo del propileno, es el siguiente: El catalizador es del tipo de ácido fosfórico "sólido", preparado mezclando ácido fosfórico líquido con Kieselguhr (tierra de infusorios o de diatomeas), expulsando la mezcla y calcinando el producto expulsado. Una mezcla de
40. hidrocarburos gaseosos que contenga de 30 a 40% de propileno,

193235

- 3 -



- se pone en contacto con el catalizador a unos 232º C. sometido a una presión absoluta de 18,5 a 36 kg/cm² y a una velocidad de paso de 0,05 a 0,2 volúmenes de propileno líquido por volumen de catalizador, por hora. El producto polímero se
45. separa en dos fracciones, una que hierve por encima de 177º C. que se retiene como producto final y otra que hierve por debajo de 177º C. aproximadamente que vuelve a introducirse en la zona de reacción. El volumen del polímero de punto de ebullición inferior, corrientemente reintroducido en la zona
50. de reacción, es del orden de seis veces el volumen de propileno, medido al estado líquido, introducido en la zona de reacción. Aproximadamente, el 17% del propileno introducido en la zona de reacción, se pierde en el sentido de que no se convierte en el producto deseado. El procedimiento tiene
55. inconvenientes evidentes, entre los cuales figuran la elevada proporción de producto recirculado y la gran pérdida de propileno. Ambos inconvenientes se deben principalmente a la formación de hidrocarburos saturados, durante la polimerización. Aproximadamente, los dos tercios del propileno
60. perdido se convierten en hidrocarburos saturados. Los saturados formados tienen amplios límites de peso molecular, pero los saturados C₅ y C₆ (de 5 y de 6 átomos de carbono) se forman en mayor cantidad que los saturados más densos. Los saturados más ligeros forman una parte de la fracción del polímero
65. de bajo punto de ebullición, que vuelve a tratarse, parte que es inerte para la reacción de polimerización que se realiza en la zona de reacción, y por tanto una parte que forma una proporción constantemente mayor de la corriente de producto recirculado, al continuarse el procedimiento.
70. Para evitar las proporciones prohibitivas de producto

193235

- 4 -



27 NOV

recirculado, los saturados más ligeros (C_5 y C_6) se eliminan continuamente por destilación "rápida" del producto polímero total. Durante esta destilación, se conserva aproximadamente un tercio de la pérdida total de propileno.

75. La formación de saturados vá acompañada por la formación de diolefinas y de productos aromáticos, y estos materiales constituyen una parte pequeña pero muy indeseable del producto polímero denso. Su presencia es recusable porque afectan adversamente la subsiguiente alcoholación

80. del polímero denso con hidrocarburos aromáticos, dando lugar a un mayor consumo de catalizador en la fase de alcoholación, y a rendimientos más bajos de alcoholación.

Se han realizado, sin éxito, intentos para modificar el procedimiento comercial antes descrito con objeto de eliminar prácticamente la formación de productos saturados y de diolefinas, conservando, sin embargo, en condiciones económicamente aplicables la conversión de propileno y el rendimiento del polímero denso deseado.

85.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros de propileno de punto de ebullición superior a $177^{\circ} C.$, aproximadamente, en el que se elimina prácticamente la formación simultánea de hidrocarburos saturados y poliolefinicos.

90.

Otro objeto de este invento consiste en la producción de estos polímeros sin formación simultánea de saturado y diolefinas, a velocidades de paso muy superiores a las de cualquier procedimiento comercial conocido.

95.

De acuerdo con este invento, un material de alimentación que contenga propileno líquido, se pone en contacto con una masa de catalizador constituido predominantemente por ácido

100.



2 1 NOV

- fosfórico concentrado, a una temperatura de 93 a 177° C. y sometido a una presión superatmosférica de 15 kg/cm², aproximadamente. El material de alimentación se pone en contacto con el catalizador en proporciones superiores a 0,5 volúmenes de
105. propileno líquido, por hora, y es suficiente que este posea la propiedad siguiente: cuando el catalizador se extrae del depósito de polimerización, se separa de cualquier hidrocarburo presente en el ácido como fase distinta y se titula, acusa un contenido de ácido del orden de 95 a 100%, calculado
110. al estado de ácido ortofosfórico, y cuando el catalizador se calienta a unos 204° C. a la presión atmosférica y durante 5 a 15 minutos, se separa de cualquier hidrocarburo presente en el ácido como fase distinta, y se titula, acusa un contenido de ácido superior por lo menos en un 2%, y con preferencia
115. no mayor del 7%, por encima del acusado en la primera titulación indicada, y del orden de 100 a 110% calculado al estado de ácido ortofosfórico. La fase hidrocarburada, se despropaniza, y el hidrocarburo despropanizado se separa en una fracción de punto de ebullición superior a 177° C. que es el verdadero
120. producto de reacción, y en la otra fracción de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente, ^{que} se recircula en la zona de reacción.

La diferencia entre la acidez titulable determinada con y sin calefacción, se debe a la presencia de ésteres de

125. ácido fosfórico de propilo y de polímeros de propileno en la masa de catalizador, como se explicará después.

El procedimiento a que este invento se refiere, puede comprenderse mejor haciendo referencia al dibujo adjunto que es una representación esquemática de los aparatos y del

130. diagrama de circulación adecuados para la aplicación práctica

193235

- 6 -



de este invento a un procedimiento continuo.

En la figura, el material de alimentación que contiene propileno líquido, pasa por la tubería 1, al interior del reactor 2, donde se mezcla íntimamente con el catalizador.

135. La mezcla puede realizarse por medio de un agitador o hélice o lanzando el material de alimentación al interior de la masa de catalizador, a velocidad elevada. Una mezcla de catalizador e hidrocarburo se extrae del reactor 2 por la tubería 3 y se manda al sedimentador o cámara de reposo
140. 4, donde se separan una fase hidrocarburada superior y una fase inferior de catalizador. La fase ácida se retira del reposador 4 por la tubería 5 y se introduce de nuevo en el reactor 2. Si se emplea la mezcla por chorro, puede insertarse una bomba en la tubería 5 para impulsar el ácido recirculado, que puede contener algo de hidrocarburo no sedimentado, en el interior del reactor a elevada velocidad. La fase hidrocarburada se extrae del sedimentador 4 por la tubería 6 controlada por un regulador de presión 7 del tipo que permite el paso del líquido y, a la vez, de vapor, a su
- 145 través, a la vez que mantiene una contra-presión en el sedimentador 4. El hidrocarburo circula por la tubería 8 y se dirige al despropanizador 9. El propano y los hidrocarburos más ligeros se extraen del despropanizador 9 por la tubería 10. Parte de este caudal puede recircularse en el reactor
150. o bien pueden tratarse estos hidrocarburos para separar o concentrar el propileno presente, para la reintroducción en el reactor 2. Los hidrocarburos despropanizados se extraen del despropanizador 9 por la tubería 11 y se introducen en el aparato de redestilación 12 en el que se separan en una
155. fracción de cabeza de punto de ebullición inferior a 177° C. y
- 160.

193235

- 7 -



165. en una fracción de cola de punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente. La fracción de cola se extrae del aparato de redestilación 12 por la tubería 13 y se hace pasar a través del condensador 14 al depósito de almacenado 15 como producto de reacción. La fracción de cabeza se saca del alambique 12 por la tubería 16 y se hace pasar a través del condensador 17, al depósito 18. Se extrae del depósito 18 y se impulsa, por la bomba 19, a través de la tubería 20, a la tubería 1 por la que penetra en el depósito de reacción 2
170. con el material de alimentación.

175. En la aplicación práctica de este invento, se prefiere introducir una cantidad de ácido fosfórico líquido en masa, a una concentración del orden de 100 a 110%, expresada en ácido ortofosfórico, en una zona de polimerización. A continuación se introduce el material de alimentación en fase líquida constituido por hidrocarburos normalmente gaseosos y que contengan una proporción apreciable de propileno, en la masa de ácido y la mezcla de hidrocarburos y de ácido se agita energicamente. El material de alimentación
180. se introduce en el ácido en proporciones volumétricas elevadas, superiores a 0,5 volúmenes de propileno líquido, aproximadamente por volumen de catalizador, por hora. Una parte del propileno del material de alimentación y una parte de los polímeros de propileno formados, reaccionan con el ácido fosfórico
185. para formar ésteres, La conservación de la elevada velocidad de paso y de temperaturas del orden de 93 a 177° C. se traduce en el desarrollo de un estado continuo en el reactor, durante el cual se esterifica una cantidad apreciable del catalizador ácido por reacción con el propileno y sus polímeros. Los ésteres
190. presentes en la masa de catalizador se titulan al estado de

193235

- 8 -



- ácido, pero , dado que su peso molecular es superior al del ácido fosfórico, la titulación de un ácido que contenga una proporción apreciable de ésteres indicará una concentración de ácido reducida. Por ejemplo, 98 g. de ácido ortofosfórico
195. puro neutralizan la misma cantidad de una base que neutralizarían 140 g. del éster monopropílico de ácido fosfórico. El ácido acusaría una acidez titulable de 100% de ácido ortofosfórico, mientras que el éster acusaría una acidez titulable de 70% de ácido ortofosfórico solamente. Dado que el análisis de los
200. ésteres presentes en una mezcla ácido-ésteres resulta difícil y prolongada, la acidez titulable del catalizador se emplea para el control del procedimiento. La disminución en acidez titulable del ácido inicial, desde 2% a 7% aproximadamente, en las condiciones de estado continuo, que se mantiene en la
205. aplicación práctica de este invento, se debe a la formación de ésteres e indica la concentración de éstos que ha de mantenerse en la masa de catalizador para reducir al mínimo la formación de saturados y diolefinas. El contenido mínimo necesario de ésteres de la masa de catalizador, correspondiente
210. a una disminución del 2% en la acidez titulable de un ácido que tenga una concentración inicial del 110% es de 5 mols. por ciento, aproximadamente. En la aplicación práctica de este invento se prefiere que la diferencia entre la acidez titulable en el estado continuo y la acidez titulable inicial,
215. no exceda del 10% aproximadamente y con preferencia, no sea superior al 7%. Cuando se desarrollan diferencias mayores, la elevada concentración de ésteres simultáneamente desarrollada en la masa de catalizador, aumenta seriamente la corrosividad de dicha masa con respecto a muchos metales adecuados para
220. la construcción de reactores en las condiciones preferidas

193235

- 9 -



de trabajo. Los grados o proporciones en que las mezclas ácido-ésteres correspondientes a acideces del estado continuo inferiores en más del 7% a la acidez inicial, atacan a los metales ácido-resistentes adecuados para la construcción de

225. reactores, son prohibitivos en la práctica comercial.

Después de haber circulado el ácido durante un periodo prolongado, superior a 300 horas, por ejemplo, no debe suponerse que la diferencia entre las acideces inicial y del estado continuo sea completamente debida a la presencia

230. de ésteres en la masa de catalizador. Durante un periodo prolongado de trabajo, las pequeñas cantidades de impurezas del material de alimentación pueden reaccionar con el ácido, y una parte de la diferencia en la acidez puede deberse a la neutralización, reducción, etc. del ácido.

235. Para mantener el control adecuado del procedimiento, debe determinarse la acidez titulable después de calentar para descomponer los ésteres de ácido fosfórico, y antes de la calefacción, mientras los ésteres se encuentran presentes, como antes se indicó. La diferencia en la acidez titulable,

240. determinada con y sin calefacción, constituye un índice o indicador exacto del contenido de ésteres y puede emplearse para el control del procedimiento, independientemente de la duración del periodo de trabajo.

Si se desea, el procedimiento puede ponerse

245. en marcha añadiendo al ácido una cantidad suficiente de ésteres propílicos de ácido fosfórico, para obtener una diferencia de acidez titulable, determinada por titulaciones con y sin calefacción, del orden de 2% a 7% aproximadamente y, si se desea, la diferencia puede mantenerse añadiendo continuamente

250. ésteres con el material de alimentación. Sin embargo, se prefiere

193235

- 10 -



empezar con ácido fosfórico a una concentración de 100 a 110% ,
dado que la concentración de ésteres y la diferencia en
la acidez titulable se establece y conserva fácilmente
controlando las proporciones volumétricas.

255. El material de alimentación se introduce con
una velocidad de paso , de modo que se introduce por lo
menos 0.5 volúmen de propileno líquido, por volúmen de
catalizador, por hora. Si la temperatura del reactor
se eleva por encima de 177° C., dentro de los límites

260. operables de temperatura antes indicados, la velocidad
de paso del material de alimentación se aumenta también
con objeto de conservar la concentración mínima necesaria
de ésteres y la consiguiente reducción de la acidez
titulable en la masa de catalizador. Pueden emplearse

265. velocidades de paso del orden de 0,5 a 20,0 volúmenes
de propileno líquido por volúmen de catalizador, por
hora, aumentando la velocidad de paso al aumentar la tempe-
ratura de reacción . La disminución de la acidez titulable
puede mantenerse por debajo del máximo preferido de 7% , pro-

270. duciendo la velocidad de paso del material de alimentación,
elevando la temperatura del reactor, o extrayendo del recipien-
te de posado una corriente secundaria de catalizador, calen-
tando ésta para descomponer los ésteres y haciendo retornar
los productos de descomposición al reactor.

275. Las acideces titulables se determinan extrayendo
una cantidad de catalizador del recipiente de posado y separan-
dola en dos muestras. Una de ellas se calienta a unos 204° C.a
la presión atmosférica y luego los hidrocarburos presentes en
fase distinta se separan del ácido. Los hidrocarburos presentes
280. en fase distinta, se separan de la otra mezcla sin calentarla.

193235

-11 -



285. A continuación se pesan ambas muestras y se titulan con NaOH. El peso de H_3PO_4 aparentemente presente en cada muestra, se calcula luego, y estos pesos se dividen por los pesos reales de las muestras respectivas para obtener la concentración de ácido expresada en porcentaje de ácido ortofosfórico. La acidez titulable inicial del catalizador, no debe exceder de 110%, dado que a concentraciones superiores pueden presentarse reacciones secundarias perjudiciales.

290. La acidez titulable en el estado continuo determinada sin calentar el catalizador, se mantiene superior a 95% aproximadamente, calculada al estado de ácido ortofosfórico, y, con preferencia, entre los límites de 98% a 105%, con objeto de obtener elevadas proporciones de conversión en el polímero denso deseado. A concentraciones inferiores de ácido, han de emplearse temperaturas más elevadas de trabajo para polimerizar cantidades apreciables de propileno, y estas temperaturas más elevadas favorecen la mayor formación de hidrocarburos saturados.

300. La reacción de polimerización se empieza a temperaturas del orden de 93 a 260° C. pero de acuerdo con este invento se realiza entre los límites de 93 y 177° C., y con preferencia, en la zona de 121 a 149° C. dado que la tendencia de los saturados a formarse durante la reacción, es mayor a temperaturas más elevadas y, la conversión, es menor a temperaturas más bajas.

310. La presión en la zona de reacción se mantiene entre los límites de 15 a 141 kg. por cm^2 ; las presiones más elevadas comprendidas entre los límites se emplean cuando se utilizan las temperaturas más altas entre las antes indicadas. Las presiones más elevadas tienden a reducir la descomposición

193235

- 12 -



de ésteres al elevar la temperatura.

En la aplicación del procedimiento de este invento, la variación de la temperatura, presión y velocidad de paso dentro de los límites permisibles antes indicados, están coordinadas. Al elevar la temperatura a una concentración dada de ácidos, bien la presión o bien la velocidad de paso o ambas, han de elevarse dentro de los límites indicados, para compensar la mayor tendencia hacia la formación de saturados a la temperatura más elevada, y para mantener la concentración deseada de ésteres y la menor acidez titulable en el estado continuo.

Al aumentar la concentración de ácido entre los límites especificados, o bien se disminuye la temperatura, o bien se aumenta la velocidad de paso dentro de sus respectivos límites, pudiendo hacerse ambos cambios con objeto de mantener la diferencia deseada entre las acideces inicial y del estado continuo. En general, la velocidad de paso varía en razón directa con la temperatura y con la concentración y la temperatura varía en razón inversa con la concentración de ácido, dentro de sus respectivos límites.

El material de alimentación tratado en el procedimiento es, corrientemente, una mezcla de hidrocarburos gaseosos con una proporción de propileno de 15 a 20 volúmenes por ciento. El material de alimentación se introduce en la zona de reacción en fase líquida, por obtenerse de este modo un mejor contacto de aquél, con el catalizador. El producto polimero líquido que hierve por debajo de 177° C. vuelve a someterse a tratamiento en la zona de polimerización, introduciéndose con el material de alimentación. En el procedimiento a que este invento se refiere, la proporción de volúmenes

193235

- 13 -



- líquidos del polímero ligero recirculado y del propileno en el material de alimentación necesaria para la recirculación hasta la eliminación, es acusadamente inferior que las de los procedimientos comerciales corrientemente usados sin obtener la eliminación. Así, pues, para aumentar la producción del polímero denso deseado, es posible y a la vez conveniente introducir en la zona de polimerización, como componentes del material de alimentación, olefinas normalmente líquidas de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente y obtenidas de orígenes distintos, además de recircular la fracción de punto de ebullición inferior del producto polímero. Estas olefinas, con preferencia, son polímeros inferiores de propileno, tal como el dímero y el trímero obtenidos de orígenes distintos, pero pueden emplearse polímeros inferiores de buteno o fracciones altamente olefínicas de nafta cracquinizada, de punto de ebullición inferior a 177° C., aproximadamente. Estas olefinas pueden añadirse al material propilénico de alimentación en cantidades suficientes para aumentar a un máximo de 5 a 1, aproximadamente, la proporción de las olefinas líquidas, incluyendo el producto recirculado y del propileno líquido contenido en el material de alimentación.
- 345.
- 350.
- 355.
- 360.

La tabla siguiente resume dos operaciones de destilación que contrastan la aplicación de acuerdo con el procedimiento a que este invento se refiere con la realizada fuera de los límites descritos.

365.

193235

- 14 -



1950

| Operación nº | F-9A | F-11 |
|--|-------|-------|
| Temperatura °C. | 149 | 149 |
| Presión absoluta kg/cm ² | 26,23 | 25,53 |
| 370. Acidez titulable del catalizador (%H ₃ PO ₄) inicial | 103,2 | 103,2 |
| Acidez titulable del catalizador (%H ₃ PO ₄) estado fijo | 96,3 | 102,1 |
| 375. % de moléculas de ésteres de ácido fosfórico en el catalizador | 16 | 2,6 |
| % de propileno gaseoso, en volumen, en el material de partida | 44,2 | 46,8 |
| Horas de duración de la operación | 31,3 | 53,7 |
| 380. Proporciones de líquido cc/hora: | | |
| Propileno | 757 | 229 |
| Polímero ligero recirculación | 481 | 72 |
| Polímero ligero destilación directa | 518 | 70 |
| Polímero denso producido | 400 | 115 |
| Volumen circulación/Volumen propileno | 0,63 | 0,31 |
| 385. Temperatura final destilación recirculación ° C. | 174 | 160 |
| Punto ebullición inicial polímeros densos ° C. | 156 | 153 |
| 390. Volumen propileno líquido volumen ácido/hora | 1,70 | 0,49 |
| % de propileno convertido | 85,8 | 96,7 |

Inspecciones polímero ligero, recirculación

| | | |
|--|------|------|
| 395. Densidad (Instituto Americano del Petroleo) | 57,7 | 59,7 |
| Índice de bromo | 119 | 111 |
| Peso molecular | 137 | 129 |
| % saturados | 0 | 10,5 |
| Destilación TBP volumen % | | |
| St | 192 | 155 |
| 10% | 269 | 241 |
| 50% | 293 | 286 |
| 90% | 350 | 325 |
| Punto final de destilación | 351 | 325 |
| 405. Índice de bromo, fracción St-121° C. | 122 | 98 |
| Índice de bromo, fracción 121-177° C. | 121 | 113 |

Inspecciones producto polímero denso

| | | |
|--------------------------------|-----|-----|
| 410. Destilación TBP volumen % | | |
| St | 318 | 306 |
| 10% | 366 | 350 |
| 50% | 377 | 388 |
| 90% | 450 | 482 |
| 95% | 471 | 515 |
| Punto final de destilación | 488 | 515 |
| % de colas o residuos | 0,8 | 2,6 |

=====



415. En la operación F-9A, realizada con un catalizador de una acidez titulable, en el estado continuo de 6,9% por debajo de la acidez titulable inicial, no existían saturados en la corriente de polímero ligero de recirculación, después de 31 horas de trabajo. En la operación F-11, llevada a
420. cabo con un catalizador de una acidez titulable, en estado continuo, de 1,1% solamente por debajo de la acidez inicial, la proporción de saturado de la corriente de polímero ligero de recirculación, al cabo de 53 horas de trabajo, era de 10,5%.

425.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que
430. el invento corresponde a una patente presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 4 de junio de 1949, nº 97.282, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo
435. constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "procedimiento de polimerización de propileno"; caracterizándose por las siguientes reivindicaciones:

- 1º.- Procedimiento de polimerización de propileno,
440. con el que se obtienen tetrámeros y polímeros superiores de este cuerpo, de punto de ebullición del orden de 177 a 260º C. con la mínima formación simultánea de hidrocarburos saturados y de diolefinas, caracterizado por comprender el poner en contacto un material de alimentación que contiene
445. propileno líquido con un catalizador que consiste esencialmente

193235

- 16 -



450. en ácido fosfórico líquido y ésteres de ácido fosfórico, en condiciones de polimerización; la acidez titulable de dicho catalizador es del orden de 100 a 110% calculada al estado de ácido orto-fosfórico, cuando se determina después de calentar a 200° C. aproximadamente durante 5' a 15 minutos y del orden de 95 a 108% calculada al estado de ácido ortofosfórico, cuando se determina sin calentar.

455. 2ª.= Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por comprender el poner en contacto un material de alimentación que contiene propileno líquido, con un catalizador de ácido fosfórico líquido de una acidez titulable inicial del orden de 100 a 110% calculada al estado de ácido ortofosfórico, en condiciones de polimerización, y a una velocidad de paso superior, aproximadamente a 0,5 volúmenes de propileno líquido por volumen de catalizador, por hora.

465. 3ª.= Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por comprender el poner el contacto un material de alimentación que contiene propileno líquido, con una masa de ácido fosfórico líquido de una acidez titulable inicial del orden de 100 a 110% calculada al estado de ácido ortofosfórico, en condiciones de polimerización y a una velocidad de paso superior a 0,75 volúmenes de propileno líquido por volumen de ácido por hora, suficiente para dar lugar a una acidez en estado continuo o fijo, del orden de 95 a 108% calculada al estado de ácido ortofosfórico.

475. 4ª.= Procedimiento, de polimerización de propileno, caracterizado por comprender el disponer una masa de ácido fosfórico líquido de una concentración del orden de 100 a 110% calculada al estado de ácido ortofosfórico, en una zona de polimerización; el mantener en la zona de polimerización



- una temperatura del orden de 121 a 177° C. y una presión super-atmosférica superior a 15 kg./cm², el hacer pasar un material de alimentación que contenga propileno líquido al interior de la zona de polimerización, con una velocidad de paso superior a 0,5 volúmenes de propileno líquido por volumen de ácido, por hora, y suficiente para dar lugar a una acidez titulable en estado continuo de 2% como mínimo y no más del 10% por debajo de la acidez inicial, y el mezclar íntimamente un material de alimentación que contenga propileno líquido, con dicho ácido en la zona de polimerización.
- 480.
- 485.
- 52.= Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por comprender el mantener en una zona de polimerización una masa de catalizador líquido constituido esencialmente por ácido fosfórico y ésteres propilénicos de ácido fosfórico y sus polímeros; la masa de catalizador citado se distingue por una acidez titulable del orden de 100 a 110% calculada al estado de ácido ortofosfórico, cuando se determina después de calentar a 204° C. aproximadamente, a la presión atmosférica, durante 5 a 15 minutos, y del orden de 95 a 108% calculada al estado de ácido ortofosfórico, cuando se determina sin calefacción; el introducir continuamente un material de alimentación que contenga propileno líquido en la zona de polimerización, en una proporción superior a 0,5 volúmenes de propileno líquido por volumen de catalizador, por hora; el mezclar íntimamente el material de alimentación y el catalizador citados a una temperatura del orden de 121 a 149° C. aproximadamente sometidos a una presión superatmosférica superior a 15 kg/cm² aproximadamente; el extraer continuamente una mezcla de catalizador y de hidrocarburos de la zona de polimerización; el dejar reposar la mezcla para separar una
- 490.
- 495.
- 500.
- 505.

193235

- 18 -



510. fase de catalizador y una fase de hidrocarburos; el reintroducir la fase de catalizador en la zona de polimerización; el destilar la fase de hidrocarburos para separar una fracción de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente, y una fracción de punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente; el recircular la fracción de punto de ebullición inferior en la zona de polimerización, poniéndola en contacto con el catalizador y el material de alimentación, y el retirar la fracción de punto de ebullición superior, como producto final de reacción.

515.

62.- Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por comprender el mantener una masa de catalizador líquido constituida esencialmente por ácido fosfórico líquido y ésteres propilénicos de ácido fosfórico, y sus polímeros, en una zona de reacción; el catalizador citado tiene una proporción de ésteres superior a 5 mols. por ciento y una acidez titulable del orden de 95 a 108% calculada al estado de ácido ortofosfórico; el hacer pasar continuamente material de alimentación que contenga propileno líquido

520.

en contacto con el catalizador en la zona de reacción a una velocidad de paso superior aproximadamente a 0,75 volúmenes de propileno líquido por volumen de catalizador por hora; el mezclar íntimamente el material de alimentación y el catalizador citados en la zona de reacción, a una temperatura del

525.

orden de 93 a 149° C. aproximadamente; el extraer continuamente una mezcla de hidrocarburos y catalizador de la zona de reacción; el dejar reposar la mezcla para separar una fase de hidrocarburos y una fase de catalizador; el reintroducir la fase de catalizador en la zona de reacción; el despropanizar la fase de hidrocarburos y el separar de la fase despropanizada

530.

535.



540. de hidrocarburos una fracción de un punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente, y una fracción de punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente; el recircular en la zona de reacción la fracción de punto de ebullición inferior y el extraer la fracción de punto de ebullición más elevado, como producto final de reacción.

72.= Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por comprender el mantener una masa de catalizador líquido constituida esencialmente por ácido fosfórico y ésteres propilénicos de ácido fosfórico y sus polímeros, en una zona de reacción; dicho catalizador tiene una proporción de ésteres superior a 5 mols. por ciento aproximadamente, y una acidez titulable del orden de 95 a 108% calculada al estado de ácido ortofosfórico; el hacer

545. pasar continuamente un material de alimentación que contenga propileno líquido y polímeros de propileno, de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente, al interior

550. de la zona de reacción, mezclándolo íntimamente con el catalizador líquido de dicha zona; el extraer continuamente

555. una mezcla de catalizador e hidrocarburo de la zona de reacción y el dejar reposar la mezcla para separar una fase de catalizador y una fase de hidrocarburos; el devolver la fase de catalizador a la zona de reacción; el despropanizar la fase de hidrocarburos y destilar fraccionadamente los hidrocarburos despropanizados, para separar una fracción de

560. punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente y una fracción de punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente; el recircular la fracción de punto de ebullición inferior en la zona de reacción, y el extraer la fracción de

565. punto de ebullición superior como producto de reacción; el



570. mantener la relación entre el polímero de propileno, incluyendo la parte re-circulada, y el propileno en el material de alimentación, entre 0,25 y 5 aproximadamente, y el introducir el material de alimentación en la zona de reacción a una velocidad de paso superior, aproximadamente, a 0,75 volúmenes de propileno líquido por volumen de catalizador, por hora.

575. 8º.- Procedimiento de polimerización de propileno, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque la temperatura de la zona de reacción se mantiene entre los límites de 121 a 177º C. aproximadamente; la presión en la zona de reacción se mantiene entre los límites de 15 y 141 kg./cm². y la velocidad de paso se conserva entre los límites de 0,75 a 20 volúmenes de propileno líquido por volumen de catalizador, por hora y se aumenta por lo menos uno de los factores, presión y velocidad de paso, dentro de los límites indicados, al aumentar la temperatura dentro de los límites mencionados de la misma.

585. 9º.- Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por comprender el mantener en una zona de polimerización un catalizador líquido constituido esencialmente por ácido fosfórico líquido y ésteres propilénicos de ácido fosfórico y sus polímeros; dicho catalizador se distingue por una acidez titulable del orden de 100 a 110% calculada al estado de ácido ortofosfórico, cuando se determina después de calentar el catalizador a 204º C.

590. aproximadamente, durante un periodo de 5 a 15 minutos, y por una acidez titulable inferior por lo menos en un 2% y hasta un 7% cuando se determina sin calentar; el introducir un material de alimentación que contenga propileno líquido

595. en la zona de polimerización, y el mezclar íntimamente

193235

- 21 -



el material de alimentación con el catalizador, en dicha zona, a una temperatura del orden de 121 a 177° C.; el extraer una mezcla de hidrocarburos y catalizador de la zona de polimerización; el dejar reposar la mezcla para separar una fase de catalizador y una fase de hidrocarburos; el reintroducir la fase de catalizador en la zona de polimerización; el separar la fase de hidrocarburos en una fracción de punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente y una fracción de punto de ebullición inferior a 177° C. aproximadamente y el recircular por lo menos una parte de la fracción de punto de ebullición, en la zona de polimerización.

600. 102.= Procedimiento de polimerización de propileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

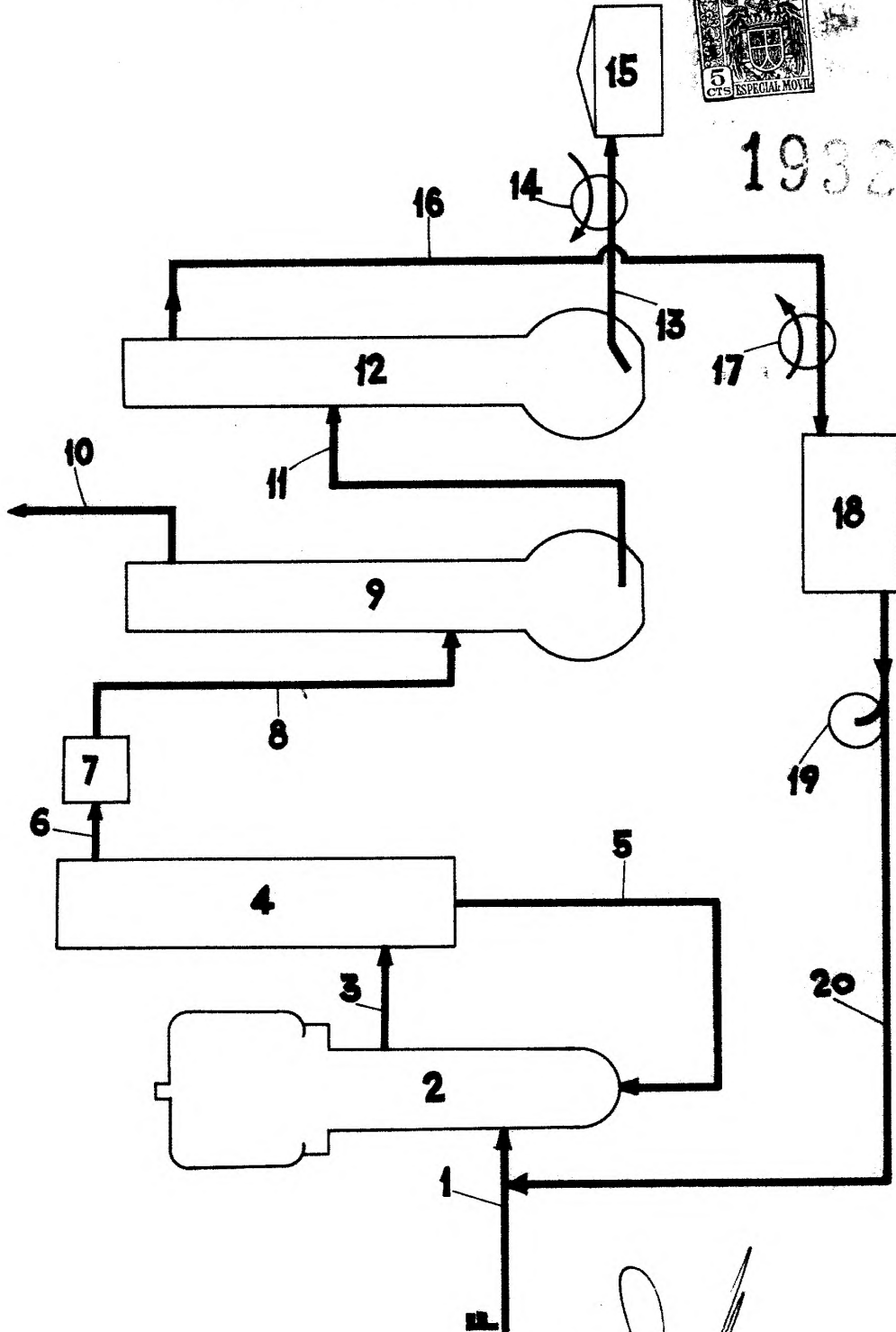
Madrid, 31 de mayo de 1950.

CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION
Per Poder de J. GÓMEZ AGUIRRE

193235



193235



EL

31 MAY, 1950

MADRID DE CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION P.P.

DE 1950
GOMEZ AGERO