

PATENTE DE INVENCION

U.S. 97.283



193236

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 perfeccionado de polimerización de propileno en presencia de un catalizador de ácido fosfórico líquido.

- Se admite que el propileno es más difícil de polimerizar que el isobuteno o los butenos normales y, consiguientemente, con anterioridad se han recomendado condiciones energéticas para su polimerización. Cuando para polimerizar el propileno se utilizan los catalizadores de polimerización de uso comercial corriente, para obtener conversiones razonablemente elevadas a velocidades de paso moderadas,
- 5.
 - 10.

1 NOV.



se emplean temperaturas del orden de 204° C., y superiores. El empleo de estas temperaturas se traduce en la producción de cuerpos saturados, poliolefinas y alcoholos aromáticos en el producto polímero, que resultan molestos tanto si

15. éste se emplea como carburante para motores como en el caso de aprovecharse para la formación o fabricación de productos químicos.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento por medio del cual el propileno se polimerice a temperaturas inferiores a 149° C. empleando velocidades de paso o caudales elevados y obteniendo conversiones elevadas de propileno en los productos polimeros deseados.

20.

En la práctica de este invento, una mezcla de hidrocarburos normalmente gaseosos con una proporción apreciable de propileno, se introduce, en fase líquida y sometida a una presión elevada, en una masa de ácido fosfórico líquido y se mezcla con éste a una temperatura mantenida entre los límites de 107° C. y 149° C., con preferencia en las condiciones a continuación descritas,

25.

30. en la zona de polimerización. La concentración del ácido fosfórico se mantiene superior a 100% de ácido ortofosfórico aproximadamente y la presión de reacción se conserva superior a 15 kg/cm². El propileno se pone en contacto con el ácido a razón de, por lo menos, 0,15 volúmenes de propileno

35.

líquido por volumen de ácido, por hora, y la conversión de propileno en producto polímero líquido es sensiblemente superior al 50% y, corrientemente excede del 80% en una operación sencilla.

40.

De acuerdo con los conocimientos actuales, es aventurado esperar que el propileno pueda polimerizarse de

- 3 - 193 236



este modo. Con anterioridad se ha asegurado, con fundamentos aparentemente sensatos, que en la polimerización del propileno no podía obtenerse reacción técnicamente útil por debajo de 150° C. y todos los procedimientos comerciales existentes para su polimerización, se aplican a temperaturas sensiblemente superiores a 150° C.

El procedimiento de este invento puede comprenderse fácilmente haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que la fig. 1 es una representación esquemática de un aparato y del diagrama de circulación adecuados para la aplicación del invento, y la fig. 2, es una representación más detallada de un reactor que puede emplearse en la aplicación práctica del invento.

Con referencia a la fig. 1, un material de alimentación constituido por propileno o una mezcla de propileno-propano en fase líquida se introduce, por la tubería 1, en el secador 2, lleno de cloruro de calcio. En el secador 2 el agua contenida se reduce prácticamente a menos de la mitad de la que saturaría el material de alimentación a 21,1° C. El material de alimentación secado se lleva desde el secador 2, por la tubería 3 y una de las tuberías 4 y 5 a los depósitos de presión 6 o 7, respectivamente. El material de alimentación se extrae de cualquiera de los depósitos de presión 6 o 7 por las tuberías 8 o 9 respectivamente y, por las conducciones 10, 11 y 12, bombas 13 y 14 y tubería 15 se manda al reactor 16. El material de alimentación se extrae del depósito de presión 6 mientras el depósito de presión 7 se está llenando, o al contrario. El reactor 16 contiene ácido fosfórico concentrado y en aquel, el ácido y el material de alimentación se mezclan energíca e íntimamente



- Del reactor de reacción 16 y por la tubería 17 se extrae una mezcla de hidrocarburos y de ácido, que se introduce en el clarificador o separador 18 en el que la mezcla se deja reposar para que se forme una capa superior de hidrocarburos y una
75. capa inferior de ácido. La capa inferior de ácido se devuelve continuamente al reactor, 16, por la tubería 19, y la capa de hidrocarburo se extrae continuamente por la tubería 20. El cuenta-revoluciones electromagnético 21 indica el grado de agitación a que están sometidos el ácido y el hidro-
80. carburo en el reactor 16. Los hidrocarburos extraídos del separador 18 pasan, por la tubería 20 a través del regulador de presión 22 en el que penetran a una presión elevada superior a 15 kg/cm^2 abandonándolo a la presión atmosférica aproximada-
85. mente. Toda la línea de circulación del producto, desde el punto de introducción del material de alimentación en la tubería 1, hasta el punto de extracción de los hidrocarburos a través del regulador 22, se mantiene a una presión elevada y aproximadamente uniforme, superior a 15 kg/cm^2 aproximadamente. Los hidrocarburos extraídos del separador 18
90. se hacen pasar desde el regulador de presión 22, por la tubería 23, a la columna destiladora 24, en la que se despropanizan los hidrocarburos. El propano y los gases más ligeros se extraen de la columna 24 por la tubería 25 y los hidrocarburos más pesados constituidos esencial-
95. mente por polímeros de propileno, se retiran del fondo de la columna 24 por la tubería 26 y por medio de una bomba se mandan al alambique de redestilación 27 donde los polímeros se someten a una destilación fraccionada. De la columna 27 se extrae una fracción ^{ligera} de cabeza, por
100. la tubería 28 y se hace pasar al interior de los depósitos

193236-5-



21

- de almacenamiento 28 y 29. De la columna 27 se extrae también una fracción de cola más densa que, por la tubería 31 y el cambiador de calor 32 se hace pasar al depósito de almacenamiento 33. Los productos de los depósitos 29, 30 y 33 pueden extraerse por las tuberías 34, 35 y 36 respectivamente. Si se desea aumentar la producción de tetrámero de propileno y de polímeros más densos de propileno, se retira una fracción superior de la columna de destilación 27, con un punto final de destilación de 177° C. aproximadamente. Parte o toda esta fracción superior se hace pasar luego desde los depósitos de almacenamiento 29 o 30 por la tubería 37 o 38 apropiada, y por la conducción 39 y bomba 40 al interior de la tubería 15 y por ésta se conduce al reactor 16. La recirculación del polímero más ligero, de este modo aumenta la producción de polímero más denso de punto de ebullición superior a 177° C. aproximadamente.

- La fig. 2 es un corte esquemático del reactor 16 y en ella se representa más detalladamente. El reactor está construido completamente de metal Monel. La cubierta 50 del reactor tiene 76,2 mm. de diámetro interior y una longitud de 609,6 mm. La parte inferior de la cubierta está rodeada por una camisa o envoltura 51 separada de la cubierta 50 para permitir la circulación de un refrigerante entre la cubierta y la envoltura. El refrigerante se introduce en el espacio de refrigeración por la entrada 53 y se retira por la salida 54. El exterior de la envoltura 51 está rodeado por calefactores en forma de banda, no representados. Estos calefactores tienen una capacidad calorífica constante y suministran calor en proporciones invariables. Las alteraciones de temperatura en el espacio de reacción se

193226 - 6 -



2 1 NOV 5

regulan variando las proporciones en que se introduce el refrigerante en el espacio comprendido entre la envoltura 51 y la cubierta 50 y se retira del mismo. El árbol 55 del agitador tiene 38,1 mm. de diámetro y está centrado en la

135. cubierta del reactor y acoplado en la base de la misma. El cojinete de acoplamiento mantiene el árbol en posición adecuadamente centrada para su rotación, guiándolo al mismo tiempo. En el árbol 55 del agitador están montadas seis series de paletas 57 en pares opuestos. Las paletas tienen 25,4

140. mm. de ancho y están separadas entre sí 50,8 mm. y se prolongan lateralmente sobresaliendo del árbol 11,9 mm. El anillo 58 se apoya en la corona 59. Del anillo 58 cuelgan verticalmente tres varillas 60 separadas 120° una de otra. A las varillas 60 están unidas paletas o

145. álabes 61, separadas en aquellas lo suficiente para encontrarse horizontalmente frente a las paletas 57. La distancia entre los álabes fijos 61 y las paletas 57 es de 0,8 mm. Se disponen una empaquetadura adecuada para el árbol 55 y medios de sujeción para sostener el anillo 58 en

150. posición, que pueden sujetarse en la corona 59. Se disponen también medios de impulsión adecuados para hacer girar el árbol 55 del agitador a velocidades de hasta 3000 revoluciones por minuto; por ejemplo, puede sujetarse en la corona 59 un cabezal agitador de inducción análogo

155. al que constituye el objeto de la patente Norteamericana 2.377.937. El material de alimentación se introduce por la entrada 63 y por la salida 64 se retira una mezcla de ácidos e hidrocarburos que se hace pasar a un separador. La fase ácida del separador vuelve a introducirse en el reactor por

160. la tubería 65 de retorno del ácido. El volumen del

193236-7-



reactor, con el agitador y paletas fijas en su sitio es de 1,430 cc. aproximadamente, medido desde el fondo del depósito hasta la salida 64.

165. En el aparato representado esquemáticamente en la figura 2, se realizaron una serie de operaciones en las que el propileno se puso en contacto con ácido fosfórico líquido, en distintas condiciones de concentración del ácido, temperatura, presión y velocidad de paso o caudal. Los resultados de estas operaciones se resumen en la
170. tabla 1. En todas las operaciones los hidrocarburos normalmente gaseosos, esencialmente constituidos por propileno, se liquidaron e introdujeron en fase líquida en una masa de ácido fosfórico líquido. El ácido y los hidrocarburos se mezclaron enérgicamente haciendo girar el árbol del agitador a 2000 revoluciones por minuto. La introducción de propileno
175. se realizó de modo continuo durante el tiempo indicado en la Tabla 1 para cada operación. Al completar la introducción del propileno, se enfrió el reactor, se redujo su presión y se abrió. Se separaron el ácido y el producto
180. polímero, inspeccionando éste. Todas las concentraciones de ácido indicadas en la Tabla 1 se expresan en porcentaje de ácido ortofosfórico; los valores se obtienen titulando una mezcla pesada del catalizador ácido, calculando su peso equivalente de ácido ortofosfórico y dividiendo este peso
185. equivalente por el peso de la muestra. Todas las velocidades de paso o caudales se expresan en volumen de propileno líquido por volumen de catalizador, por hora.

T A B L A I.

Operación No	3-0-81	3-0-85	3-0-91	3-0-18	R-1-151	3-0-77	3-0-71	3-0-65	R-1-22
Condiciones de trabajo:									
Temperatura, grados Centígrados	149	121	93	93	108.3	149	121	149	121
Límites presión kg/cm ²	210-355	240-380	200-375	200-410	200-350	200-375	200-335	200-520	220-540
Alimentación media gr./minuto	5,82	5,70	1,32	0,536	0,75	11,82	1,27	11,9	5,53
Caudal (v/v/hora, líquido)	1,39	1,35	0,33	0,10	0,15	2,73	0,29	2,69	1,17
Minutos adición olefínica	85	79	340	783	585	38	350	39	79
Alimentación: H ₃ PO ₄ añadido, gramos	1168	1229	1194	1168	1172	1126	1160	1093	1111
% de peso de la carga total	69	72	71,5	72	71,2	70,4	71,2	69	70,7
Densidad	2,05 (25,6g)	2,05 (25,6g)	2,05 (25,6g)	1,91 (26,7g)	1,91 (25,6g)	1,87 (24,4g)	1,87 (24,4g)	1,81 (25,6g)	1,81 (25,6g)
% de H ₃ PO ₄	110,8	110,4	110,3	102,8	102,8	100,4	100,5	94,8	94,8
Propileno introducido, gramos	523	475	475	453	473	474	470	490	461
% de peso de la carga total	29,3	26,4	27	25,9	26,6	28	27,3	29,3	27,8
Análisis del propileno:									
% de peso de propileno	94,7	94,7	94,7	92,75	92,75	94,7	94,7	94,7	94,7
% de peso de propano	4,6	4,6	4,6	5,34	5,34	4,6	4,6	4,6	4,6
% de peso de varios	0,7	0,7	0,7	1,91	1,91	0,7	0,7	0,7	0,7
Distribución de productos:									
Peso de la fase ácida, gramo	1169	1230	1388	1490	1317	1162	1228	1277	1482
Densidad (final) % de H ₃ PO ₄	1,91 (26,1g)	1,925 (25,6g)	1,57 (27,2g)	1,45 (33,3g)	1,57 (26,1g)	1,75 (26,1g)	1,707 (26,1g)	1,485 (26,1g)	1,91 (26,1g)
Aumento peso fase ácida	106,7	109	89,9	77,4	87,6	95,8	93,8	79,9	70
Disminución peso fase ácida	1,0	1,0	194	322	145	36	68	184	371

193 236

T A B L A I (Continuación)

Peso de la fase polimérica	445	219	70	238	390	375	240	22,0
Densidad API (60º)	51,3	49,8	50,3	50,1	52,8	51,4	55,5	54,5
Índice de bromo	85	94	94	89	106	97	122	114
Peso molecular	172	183	179	180	165	174	145	---
% ponderal de conversión	89,9	48,7	16,7	54,3	86,9	84,3	51,7	5,0
Zonas de ebullición del polímero								
17.8- 100 º C.	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	no re-
100 - 125 º C.	7,5	0,0	0,8	0,6	2,7	0,6	2,4	cibida
125 - 150 º C.	7,5	14,2	16,9	12,0	23,2	13,9	54,0	muestra
150 - 175 º C.	12,6	2,6	3,0	3,4	7,8	4,6	4,0	para
175 - 200 º C.	22,0	29,4	28,1	35,0	32,4	38,3	23,2	T.B.P.
200 - 225 º C.	15,5	17,8	9,1	19,0	14,8	13,9	---	
225 - 250 º C.	9,3	23,8	24,6	25,6	14,8	19,6	---	
Residuos	24,6	29,8	17,5	13,4	14,4	19,1	14,3	
Temperatura máxima en colector CO2	236.6ºC.	241.6ºC.	245ºC.	238ºC.	231.6ºC.	238ºC.	195º C.	
% ponderal recuperación hidrocarburos	21	16	20	12	22	11	48	47
	89,3	91,2	89,4	83,7	94,5	96,6	96,3	95,4

NOTA.- Las proporciones volumétricas medias, las de alimentación, el % de conversiones y el tanto por ciento ponderal de propileno de la carga total, se basan en el contenido de propileno solamente.

Los datos que figuran en la TABLA 2 siguiente, se obtuvieron en una serie de operaciones realizadas en el aparato representado en la figura 2.



193 236

T A B L A 2.

	3-O-18	F-5	F-6A	F-6B	F-9A
Operación N°	121	149	149	149	149
Temperatura, grados Centígrados	740	365	350	350	360
Presión manométrica, libras	103	103,8	103,5	103,5	103,2
% de H ₃ PO ₄ en la carga de ácido					
% de H ₃ PO ₄ en el sistema ácido	96	--	100,9	99,8	96,3
Al final del periodo	--	102	--	--	--
Al final de la operación					
Tipo de operación:					
Contacto completo, líquido	Si	no	no	no	no
Vaporización parcial en reactor	--	si	si	si	si
Volúmen carga ácido, cc.	805	710	675	675	445
Peso carga ácido, gramos	1535	1358	1290	1290	850
% Volúmen líquido propileno en material alimentación	28,2	22,2	29,6	29,6	42,5
% Volúmen gaseoso propileno en material alimentación	29,7	23,1	31,1	31,1	44,2
Horas duración operación	18,5	5,6	0-2,75	2,75 a 10,6	0-31,3
Proporciones cc./hora					
Propileno	368	1150	1552	640	757
Polímero ligero re-circulado	nada	nada	nada	304	481
Volúmen producto re-circulado por volúmen propileno	--	--	--	0,48	0,63
Punto final destilación producto ligero re-circulado, ° C.	--	--	195,5	195,5	177,2
Punto de ebullición inicial polímeros densos, ° C.	--	--	196	196	158,9
Vol. propileno/vol. ácido/hora	0,46	1,62	2,21	0,95	1,70
% volumétrico de propileno gaseoso en los gases de salida	4,1	7,8	11,6	6,6	10,4
% de propileno convertido:					
Basado en posición real	90,0	71,8	71,0	84,4	85,2
de material de partida					
Basado en material de partida con 45% de propileno	94,8	89,7	84,0	91,4	85,8

T. B. P.

193 236



193236-11-



- De los datos indicados y de otros recogidos de operaciones análogas, se deduce que, a temperaturas inferiores a
190. 107° C. la conversión es reducida, aún con el empleo de bajas velocidades de paso y concentraciones de ácido elevadas. A temperaturas superiores a 149° C. la proporción en que el ácido ataca y corroe los materiales metálicos adecuados para la construcción del reactor, es sensiblemente más elevada,
195. y, como antes se indicó, se aumenta el contenido de saturados, poliolefinas y alcoholos aromáticos en el producto de reacción. Consiguientemente, resulta muy ventajoso aplicar la reacción a una temperatura del orden de 107° C. a 149° C. sobre todo a 121° C. aproximadamente.
200. Cuando la concentración del catalizador ácido es inferior a 100%, la conversión es relativamente baja aún a 149° C. Pueden emplearse satisfactoriamente en el procedimiento las concentraciones de ácido de 100% a 116%, pero se prefieren las concentraciones de ácido del orden de 103% a
205. 110%. La corrosión con concentraciones de ácido de 103 a 110% es menos enérgica que con ácidos de concentración inferior. La máxima actividad catalítica eficaz del ácido, se presenta entre 103 y 110% , y no aumenta apreciablemente entre 110% y 116%.
- Con ácido a una concentración del 100%, a 107° C. y
210. con una velocidad de paso o caudal de 0,15 volúmenes de propileno líquido por volumen de ácido, por hora, pueden obtenerse conversiones de propileno, superiores al 50%. Al aumentar la concentración o la temperatura del ácido, o ambas, entre los límites respectivos de 110 a 116% y de 107° C. a
215. 149° C., pueden obtenerse conversiones superiores al 75% con velocidades de paso superiores a 0,2 V/V/hora, y hasta 6 V/V/ hora.

193 236 - 12 -



220. Como se indica en los ejemplos, para obtener las elevadas conversiones con las grandes velocidades de paso empleadas, es necesaria la mezcla muy íntima. En el pequeño reactor representado en la fig. 2, esto exige la rotación del agitador a elevada velocidad. En reactores mayores en los que se emplean agitadores de diámetro superior, se consigue una velocidad periférica elevada de las paletas del agitador con
225. menos revoluciones por minuto. La agitación obtenida en un depósito corrientemente empleado de alcoholación con ácido sulfúrico, es por regla general suficiente para proporcionar el contacto necesario del catalizador y del material de alimentación en el procedimiento a que este invento se refiere.
230. En la aplicación práctica de este invento, el propileno se introduce en el reactor en fase líquida, y en dicho reactor se mantiene una presión elevada superior a 14 kg/cm^2 . Estas dos características tienen por objeto facilitar el contacto del propileno con el catalizador. Introduciendo el propi-
235. leno en fase líquida en la zona de agitación violenta del reactor, a una presión elevada, se obtiene una elevada concentración de propileno dispersado en la fase densa. Se produce una dispersión de propileno líquido, polímeros líquidos de propileno y ácido líquido, de la que se evapora poco propileno
240. relativamente. Si el propileno se introdujera en fase gaseosa, o la presión en el reactor fuera baja, en el líquido del reactor, se desarrollaría la cavitación. Se forman grandes burbujas de gas, a través de las cuales pasa el agitador, sin dispersar realmente el gas en el líquido, con el resultado de
245. un contacto inferior entre el propileno y el catalizador, del que resulta una conversión menor.
-

193236

- 13 -

N O T A



21 NOV 1950

250. 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 el invento corresponde a una Patente Norteamericana nº 97.283, presentada en 4 de junio de 1949, 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 DE POLIMERIZACION DE PROPILENO"; caracterizándose por las siguientes reivindicaciones:

260. 1ª.= Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por mantenerse una masa de ácido fosfórico líquido, de una concentración superior al 100% de ácido ortofosfórico, aproximadamente, en una zona de polimerización por conservarse ésta a una temperatura del orden de 107º C., a 265. 140º C., y a una presión superatmosférica y por hacerse pasar propileno líquido por el interior de la masa de ácido fosfórico, mezclando enérgicamente el propileno y el ácido.

270. 2ª.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido fosfórico tiene una concentración del orden de 103 a 110% de ácido ortofosfórico.

275. 3ª.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la conversión de, por lo menos, el 50% de propileno en polímero líquido en una operación sencilla que comprende el mantener una masa de ácido fosfórico líquido de una concentración del orden de 100% a 116% de ácido ortofosfórico, en una zona de reacción; al conservar



193236

280. en ésta una temperatura del orden de 107° C. a 149° C., y a una presión superatmosférica superior a 14 kg/cm²; el hacer pasar un material de alimentación licuado constituido por hidrocarburos normalmente gaseosos y que contenga una proporción apreciable de propileno, por el interior de la masa de ácido líquido de la zona de reacción, a una velocidad de paso superior a 0,15 volúmenes de propileno líquido por volumen de ácido, por hora, y el mezclar íntimamente los hidrocarburos y el ácido citados en la zona de reacción.

290. 4°.= Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 3°, caracterizados porque el ácido fosfórico tiene una concentración en ácido ortofosfórico, del orden de 103, a 110%.

295. 5°.= Procedimiento de polimerización de propileno, caracterizado por la conversión de, por lo menos, el 50% del propileno en polímero líquido en una operación sencilla que comprende el mantener una masa de ácido fosfórico líquido de una concentración del orden de 100 a 116% de ácido ortofosfórico, en una zona de polimerización; el conservar en esta una temperatura del orden de 107° C. a 149° C. y una presión superatmosférica superior a 14 kg/cm²; el hacer pasar continuamente un material de alimentación líquido, que contenga una proporción apreciable de propileno líquido, al interior de la zona de polimerización a una velocidad de paso superior a 0,15 volúmenes de propileno líquido por volumen de ácido por hora; al mezclar íntimamente el ácido y el material de alimentación en la zona de polimerización; el retirar continuamente la mezcla de ácido y de material de partida de la zona de polimerización y el trasladarle a una zona de posado; el extraer de ésta una capa superior de hidrocarburos, como producto polímero deseado, y el hacer retornar continuamente a la zona de polimerización una capa inferior, de ácido



193236

310. de la zona de posado.

6^a.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5^a, caracterizado porque el ácido fosfórico tiene una concentración del orden de 103% a 110% de ácido ortofosfórico.

315. 7^a.= Procedimiento de polimerización de propileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

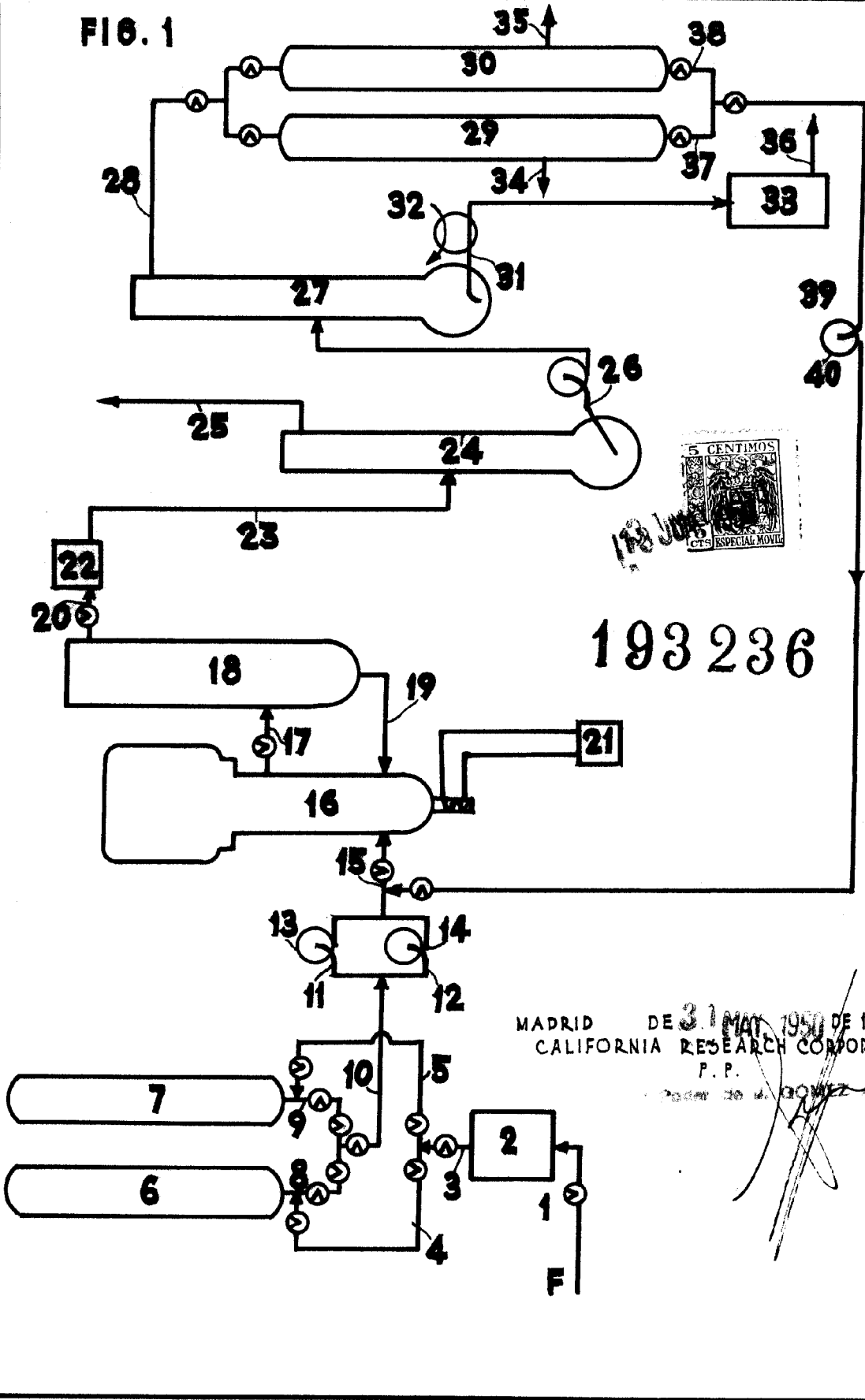
Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 de mayo de 1950.

CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION.

Per Poder de J. GOMEZ ACEBU

FIG. 1

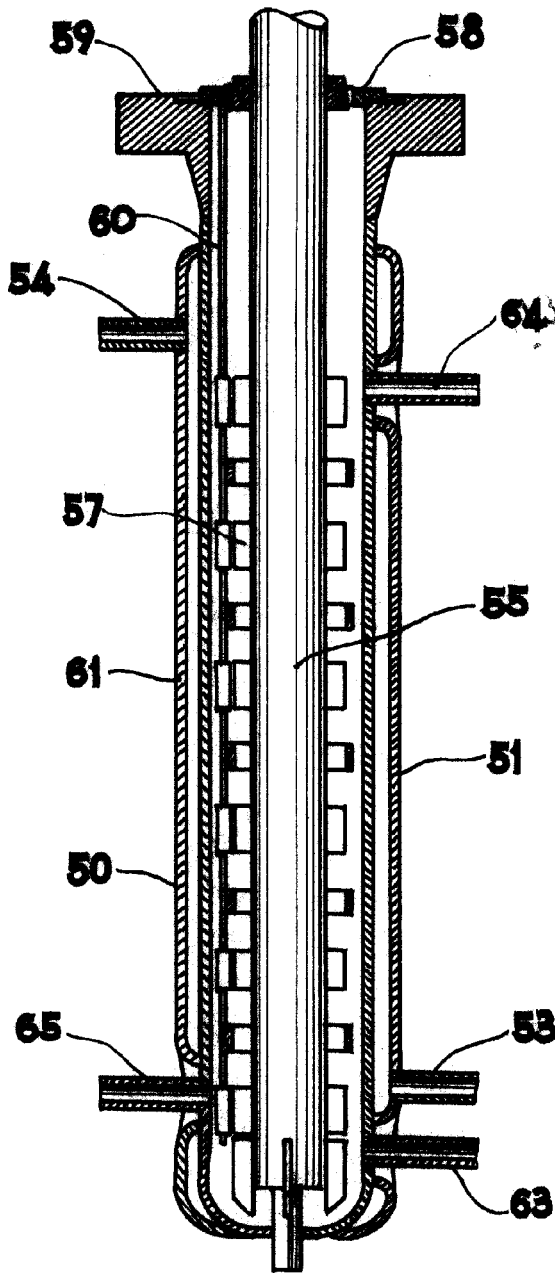


193236

MADRID DE 31 MAY 1950 DE 1950 CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION P. P.

FIG. 2

193236



31 MAY 1950
 MADRID DE CALIFORNIA RESEARCH CORPORATION DE 1950
 P. P.

Por Poder de J. GONZALEZ ACEVEDO

A large, stylized handwritten signature or scribble, possibly reading "GONZALEZ ACEVEDO", written over the typed name.