

AÑO 1958

Expediente núm.



244816

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCION**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de Montecatini, Società Generale

per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en Milán (Italia).

calle de Via F. Turati núm. 18

por:

«METODO PARA DIMERIZAR ALFA-OLEFINAS INFERIORES».

Nº 8868

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.

21



244816

16

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

por "METODO PARA DIMERIZAR ALFA-OLEFINAS INFERIORES", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via. F. Turati, n° 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para dimerizar alfa-olefinas inferiores.

Desde hace algún tiempo se conoce procedimientos para producir hidrocarburos de olefina con un reducido número de átomos de carbono, mediante polimerización de etileno, de alfa-olefinas más elevadas, o de sus mezclas, bajo condiciones controladas. Particularmente, se ha divulgado procedimientos en los que, mediante empleo de compuestos organometálicos que contienen catalizadores, el etileno es polimerizado en polímeros bajos, preponderantemente en su dímero, el buteno. En el caso

244816



.2.

5. de olefinas más elevadas o de sus mezclas con etileno, todavía no ha sido posible controlar selectivamente la polimerización para obtener los dímeros. Los dímeros que son obtenidos, siempre están acompañados en el producto de polimerización por cantidades, a veces considerables, de polímeros más elevados que presentan varios pesos moleculares.

10. No obstante, es de interés particular, obtener ciertos dímeros, particularmente dímeros mixtos de olefinas inferiores, en rendimientos elevados, excluyendo o por lo menos manteniendo a un mínimo, la formación de polímeros bajos más elevados que el dímero que no son comercialmente utilizables en grandes cantidades.

15. Esto es el caso particularmente, por ejemplo, de los dímeros mixtos que pueden ser obtenidos del etileno con propileno, o sea 2-metil-buteno-1 y 3-metil-buteno-1, y que constituyen productos intermedios útiles en la preparación de isopreno que entonces pueden ser polimerizados con ayuda de catalizadores estereoespecíficos en polímeros de alto peso molecular que presentan una estructura similar a la del caucho natural.

20. Es evidente que un procedimiento comercial para la producción de isopreno por este camino no puede ser basado en un procedimiento intermedio, partiendo de etileno y propileno, lo cual causa la formación de grandes cantidades de polímeros de bajo peso molecular, más elevados que el dímero.

25. Ahora bien, se ha encontrado que resulta posible dirigir la polimerización de alfa-olefinas inferiores, particularmente de sus mezclas con etileno, preponderantemente a la formación de dímeros, utilizando ciertos catalizadores que contienen compuestos organometálicos.

30. La invención proporciona un método para dimerizar alfa-olefinas inferiores solas o mezcladas entre sí o con etileno

2100  
244816

5. en el cual la dimerización es efectuada en presencia de un catalizador formado poniendo en contacto un alcóxido de un metal transicional del grupo IVa, Va o VIa de la Tabla Periódica de Mendeleiev, con un compuesto de metalo-alkílico de un metal del grupo I, II o III de dicha tabla periódica.

La dimerización es llevada a cabo, preferentemente, a una temperatura de 50 a 100°C en presencia de un disolvente hidrocarburado y a presión normal, o a una presión de 10 a 30 at.

10. Los alcóxidos más convenientes son los del titanio, vanadio y cromo, mientras que se prefiere usar como compuestos de metal alkílicos: compuestos de alkil-litio, de alkil-berilio y de alkil-aluminio.

15. Particularmente apropiados son los alcóxidos de titanio o de vanadio, como tetraetóxidos o tetrabutóxidos combinados con los compuestos de alkil-aluminio, como alkil-alumínios inferiores o cloruros de alkilo. Para que los catalizadores obtenidos de estos compuestos produzcan efecto en las alfa-olefinas o sus mezclas con etileno en la vía antes descrita, no obstante, es necesario tomar precauciones particulares en la preparación de las mismas, particularmente verificar la relación molar entre las cantidades de los componentes.

25. En efecto, se ha encontrado que la polimerización sólo dentro de ciertos valores de dicha relación conduce preponderantemente a la formación de dímeros: particularmente cuando se utiliza compuestos de alkil-aluminio y alcóxidos de titanio, es necesario, que la relación molar entre el compuesto de aluminio y el compuesto de titanio sea de 2 a 10, preferentemente entre 4 y 6. Si se utiliza relaciones más altas, la polimerización conduce a productos que contienen cantidades crecientes de polímeros superiores, mientras que con cantidades más bajas

30.



441816<sup>210</sup>

de alquil-aluminio los catalizadores ya no producen efecto.

- Se debe tener en cuenta que los catalizadores tienen una actividad elevada y proporcionan rendimientos elevados con respecto a la cantidad de catalizador utilizada. El procedimiento puede ser llevado a cabo, asimismo, de modo continuo mediante uso de un reactor, preferentemente de forma tubular, en el cual son alimentados en el fondo la mezcla de los componentes del catalizador, disueltos a la concentración deseada en un disolvente, y la olefina o la mezcla de olefina. La razón de alimentación es regulada de manera tal que el tiempo durante el cual el catalizador se encuentra en el reactor sea suficiente para asegurar su agotamiento. Desde la parte superior del reactor son descargados continuamente el líquido que contiene el dímero, el disolvente, el catalizador agotado y los monómeros que no han entrado en reacción. El producto es fraccionado y los monómeros y el disolvente son reciclados, mientras que los dímeros son rectificadas.
- 5.
  - 10.
  - 15.

Los ejemplos siguientes son facilitados para ilustrar el invento.

210  
244816EJEMPLO 1.

5. 400 g de propileno son introducidos en un autoclave de 2 litros, provisto de agitador en U y medios de calefacción eléctrica. Entonces se inyecta en el autoclave 5.5 g de trietil-aluminio disueltos en 40 cc de benceno, haciendo subir la temperatura a 70°C. A esta temperatura sube la presión en el autoclave a 26 at, siendo llevada a 27 at por introducción de etileno. Entonces se adiciona 3 g de butilato de titanio en 40 cc de benceno. La presión en el autoclave tiende a bajar ligeramente y es mantenida a 27 at por inyección de etileno durante 10. 3 horas.

Al cabo de este tiempo se interrumpe la operación y se descarga los productos reaccionales: se ha obtenido 820 g de producto, consistente en

15.	propileno	260 g
	buteno	280 g
	pentenos	175 g
	hexenos	105 g

EJEMPLO 2.

20. 450 g de n-buteno-1, 5.5 g de trietil-aluminio, disueltos en 30 cc de benceno y 50 g de etileno son cargados en frío en el autoclave descrito en el ejemplo precedente. El autoclave es calentado a 70°C y la presión sube a 10 at; entonces son 25. introducidos con ayuda de presión de etileno 3 g de butilato de titanio diluidos en 30 cc de benceno, iniciándose la agitación. La temperatura sube a 80°C, mientras que la presión va bajando ligeramente y la introducción de etileno es continuada, asegurando que la concentración etilénica no sea superior al 10% de



244816

210

buteno introducido inicialmente. Al cabo de 3 horas se interrumpe la reacción y se enfría el autoclave.

Se recoge 660 g de un líquido consistente en

5.

buteno 530 g  
hexenos 120 g  
residuo 10 g

EJEMPLO 3.

10.

450 g de propileno y 5.5 g de trietil-aluminio disueltos en 50 cc de benceno son cargados en frío en el autoclave descrito en el ejemplo 1. Se pone en marcha la agitación y se hace subir la temperatura a 75°C de modo que la presión alcance 25 at. Entonces se introduce en el autoclave 3 g de butilato de titanio, disueltos en 30 cc de benceno, el cual es mantenido a 75°C durante 10 horas. Entonces es enfriado y el producto es descargado.

15.

Se obtiene 35 g de hexeno, exentos de polímeros superiores.

EJEMPLO 4.

20.

8.4 g de trietil-aluminio, disueltos en 40 cc de benceno, y 490 g de propileno son cargados en un autoclave de 2 litros, provisto de agitador en U. Entonces el autoclave es calentado a 70°C, inyectando en el mismo bajo presión de etileno 5.1 g de  $Ti(C_4H_9O)_4$ , disueltos en 40 cc de benceno. Entonces se introduce etileno de tal manera que la concentración de etileno sea de aproximadamente 10 a 15% en peso del propileno. La temperatura varía entre 80° y 70°C, y durante la primera hora la reacción es perceptiblemente exotérmica. Al cabo de 6 1/2 horas se interrumpe la alimentación de etileno, se enfría el autoclave a 50°C y se descarga los productos en una campana de gas a

25.



través de un separador refrigerado **244816**

En el separador se recoge 806 g de un líquido que entonces es rectificado. Se obtiene los productos siguientes:

5.	propileno	300 g
	buteno	200 g
	2-metil-buteno-1	160 g
	3-metil-buteno-1	80 g
	hexenos	40 g

El residuo y las pérdidas cubren los 26 g residuales.

EJEMPLO 5.

10.

5.86 g de trietil-aluminio, disueltos en 40 cc de benceno y 450 g de propileno son cargados en un autoclave de 2 litros, provisto de un agitador en U. Se hace subir la temperatura a 70°C y se introduce en el autoclave, bajo presión de etileno,

15.

3.58 g de  $Ti(C_4H_9O)_4$ , disueltos en 40 cc de benceno. Entonces se introduce etileno de manera que en el autoclave es mantenida una concentración etilénica de 10 a 15% en peso del propileno, continuando la reacción durante 15 horas. Al final la absorción de etileno va disminuyendo poco a poco. Se descarga en

20.

un separador 885 g de líquido, encontrando después del fraccionamiento que consiste en

25.

propileno	300 g
buteno	275 g
2-metil-buteno-1	170 g
3-metil-buteno-1	70 g
hexenos	50 g
residuo más pérdidas	20 g



21 00

**244816**

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =



2100

**244816**

## N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 15.099 del 22 de Octubre de 1.957:

5. 1. Método para dimerizar alfa-olefinas inferiores, solas o mezcladas entre ellas o con etileno, caracterizado porque la dimerización es llevada a cabo en presencia de un catalizador formado poniendo en contacto un alcóxido de un metal transicional del grupo IVa, Va o VIa de la Tabla Periódica según Mendeleiev, con un compuesto de alquil-metal de un metal del grupo I, II o III de dicha tabla periódica, siendo la relación molar entre el compuesto de metalo-alkílico y el compuesto de metal transicional de 2 a 10.
10. 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la dimerización es llevada a cabo a una temperatura de 50 a 100°C en presencia de un disolvente hidrocarburado y a presión normal, o a una presión de 10 a 30 at.
15. 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque es utilizado un alcóxido de titanio, vanadio o cromo en la formación del catalizador.
20. 4. Método según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza un compuesto de alquil-litio, alquil-berilio o alquil-aluminio en la formación del catalizador.
25. 5. Método según las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado porque el catalizador es formado poniendo en contacto un compuesto de alquil-aluminio, con un alcóxido de titanio te-



210

travalente.

244816

6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque la proporción molar entre el compuesto de aluminio y de titanio es de 4 a 6.

5. 7. Método según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza propileno o buteno-1, o una mezcla de los mismos, o una mezcla de uno u otro con etileno.

8. Método para dimerizar alfa-olefinas inferiores.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de diez hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Octubre de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

15. p. a.

JAIWE ISERN MIRALLES

tr:jpt  
O/m.m.