

29 SEP



252358

PATENTE DE INVENCION
=====

Your Case 368 -Spain.
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la polimerización de propileno"

=====

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY INC., entidad norteamericana,
domiciliada en 2 Park Avenue, Nueva York 16, (N.Y.),
EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a procedimientos para la polimerización de propileno, y al catalizador para la misma. Más especialmente, este invento se relaciona con procedimientos para dimerizar propileno con objeto de obtener olefinas C_6 . Más específicamente, este invento

5.

- 2 - 252358

29 S



está relacionado con la producción selectiva de dímero de propileno especialmente a temperaturas elevadas y, más particularmente, utilizando bajas conversiones por pase o pasada de propileno.

5. Es conocido en la técnica, el polimerizar propileno utilizando distintos catalizadores para producir dímero de propileno. Desgraciadamente, estos métodos producen una serie de productos tales como el trímero y el tetrámero y varios derivados crakizados de estos materiales. La formación de estos productos se traduce en rendimientos bajos de dímero, ya que la mayoría del propileno es dímero, tetrámero o polímero superior.

10. A pesar del hecho de que el empleo de temperaturas más elevadas podría esperarse que diera por resultado proporciones mayores de productos crakizados, se ha comprobado que en la polimerización de propileno, el empleo de reacciones a temperatura alta favorece la formación ventajosa de dímero. Desgraciadamente, los catalizadores conocidos en la técnica anterior, al usarse a temperaturas elevadas dan por resultado la degradación del polímero de propileno y, consiguientemente, se obtienen bajos rendimientos de dímero.

15. Constituye una característica de este invento la producción de mono-olefinas C_6 partiendo de propileno, con elevado rendimiento sobre la base del propileno gastado.

20. Otra característica de este invento es la producción de estas olefinas C_6 más económicamente que con los procedimientos hasta ahora conocidos, dado que la formación de sub-productos o materiales crakizados se

- 3 - 252358

29 SEP



reduce al mínimo, como resultado de la etapa de dimerización altamente selectiva, y por evitarse las separaciones costosas y frecuentemente difíciles.

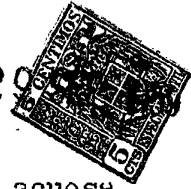
5. Otra característica de este invento es el conseguir reacciones a temperatura elevada con una degradación mínima del polímero, utilizando catalizadores del tipo zeolítico de naturaleza debilmente ácida.

10. Todavía otra característica de este invento es el reducir al mínimo la formación de materiales indeseables, polímeros o crakizados. Esto, entre otras cosas da por resultado una reducción en los problemas costosos de conservación, por eliminarse la necesidad de inactivar el equipo para limpiar y separar el polímero.

15. Otra característica de este invento es un procedimiento que comprende el poner en contacto el propileno, a una temperatura superior a 288°C. aproximadamente y convenientemente del orden de 288° a 538°C., a presión superatmosférica, con un catalizador tipo zeolítico, de naturaleza debilmente ácida, convenientemente sílice-
20. alúmina "tratada", a una velocidad espacial horaria del orden de 550 a 3.300, para producir selectivamente dímero de propileno.

25. Otra característica de este invento consiste en el hecho de que el catalizador tipo zeolítico, de naturaleza debilmente ácida, de este invento, puede regenerarse, por ejemplo, haciendo pasar aire o un gas que contenga oxígeno molecular, por dicho catalizador, convenientemente "in situ" para eliminar el cock y otros depósitos.

30. En una aplicación preferida de este invento, el catalizador tratado, se obtiene poniendo en contacto



un catalizador sílice-alúmina con una solución acuosa básica, tal como carbonato sódico, y lavando el catalizador puesto en contacto, hasta que los líquidos de lavado sean neutros.

5. Tal como se usa en esta Memoria, la denominación "Catalizador tratado" significa un catalizador que ha estado en contacto con una solución acuosa básica y se ha lavado hasta que los líquidos de lavado sean neutros.

10. Se ha comprobado que la conversión de propileno en dímero, para cantidades determinadas de carga de catalizador, está afectada por el ritmo o grado de circulación del propileno introducido. A ritmos o grados de circulación más elevados, se obtienen conversiones inferiores. Se ha comprobado además que la selectividad del propileno para el dímero, aumenta cuando la conversión de propileno por paso o pasada disminuye.

15. Tal como se emplean en esta Memoria, los términos "partes" y "por ciento" significan partes en peso y porcentajes ponderales. La denominación "velocidad espacial horaria" significa los volúmenes de propileno/volumen de catalizador/hora, en los que dichos volúmenes se miden, a la temperatura y a la presión normales. La denominación "selectividad" significa las moles de propileno convertidas en dímero, por 100 moles de propileno consumidas.
20. La denominación "zeolítico" se utiliza para abarcar los materiales naturales y sintéticos de naturaleza acídica, especialmente arcillas, que presenten características de cambio de iones.

25. Para facilitar una clara comprensión de este invento, se describen en detalle algunas aplicaciones
- 30.

- 5 252358

29



específicas preferidas.

EJEMPLO 1.

5. Se ponen en contacto gránulos de catalizador sílice-alúmina, con una solución de carbonato sódico al 10% y se lavan intensamente en agua hasta que los líquidos de lavado sean neutros. Se cargan 100 partes del catalizador así tratado en un reactor de circulación, provisto de medios de caldeo. Se añaden 930 partes de propileno por hora, y la temperatura se mantiene a unos 454°C. La presión se estabiliza a 3,5 kg/cm², en unidades absolutas. Después de reaccionar, se obtiene una conversión del 3,5% del propileno, con una selectividad de 95% para el dímero.

EJEMPLO 2.

15. Se repite el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de propileno añadida al reactor es de 260 partes por hora. Se obtiene una conversión de 16% del propileno, con una selectividad de 61% para el dímero.

EJEMPLO 3.

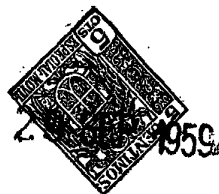
20. Se repite el ejemplo 1, excepto que la cantidad de propileno añadida al reactor, es de 600 partes por hora. Se obtiene una conversión de 6% del propileno con una selectividad del 72% para el dímero.

EJEMPLO 4.

25. Se repite el ejemplo 1, excepto que se añaden 430 partes por hora de propileno al reactor. Se obtiene una conversión de 8% del propileno, con una selectividad de 65% para el dímero.

EJEMPLO 5.

30. Se repite el ejemplo 1, excepto que se añaden 3.900 partes por hora de propileno al reactor, y la



temperatura se mantiene a 371°C. Se obtiene una conversión de 6% del propileno, con una selectividad del 65% para el dímero.

5. Comparando los ejemplos 5 y 3, resulta evidente que la disminución de la temperatura desde 454° a 371°C., hace descender la selectividad, toda vez que en ambos ejemplos se obtiene una conversión del 6%, pero a la temperatura más baja del ejemplo 5, la selectividad para el dímero es de 65% comparada con el 72% del ejemplo 3.

EJEMPLO 6.

15. Se repite el ejemplo 1 excepto que en el reactor se introducen 84 partes por hora de propileno, y la presión absoluta se disminuye hasta 1,05 kg/cm². Se obtiene una conversión de 15% del propileno, con una selectividad de 57% para el dímero.

EJEMPLO 7.

20. Se repite el ejemplo 1, excepto que al reactor se le añaden 330 partes de propileno por hora, y la presión absoluta se eleva a 5,25 kg/cm². Se obtiene una conversión de 16% de propileno, con una selectividad de 60% para el dímero.

EJEMPLO 8.

25. Se repite el ejemplo 1, excepto que el catalizador sílice-alúmina no se trata con carbonato sódico. Los productos de la reacción, se comprueba que contienen una serie de materiales crakizados (especialmente hidrocarburos C₅ y C₄) sin formación apreciable de olefinas C₆.

30. El ejemplo anterior aclara el hecho de que el proceso de producción de olefinas C₆ a temperaturas elevadas



26/5/54

utilizando los catalizadores sílice-alúmina normalmente de elevada tendencia ácida, es acusadamente más desventajoso que el proceso de este invento.

EJEMPLO 9.

5. Se repite el ejemplo 8, excepto que la temperatura se disminuye a 288°C., la presión absoluta se reduce a 0, y la cantidad de propileno añadida al reactor, es de 440 partes por hora. Se obtiene una conversión de 8% de propileno con una selectividad de 38% para el dímero.
- 10.

Una comparación del ejemplo 9 con el ejemplo 4, demuestra que a un ritmo aproximadamente igual de circulación del propileno, el empleo de catalizador sílice-alúmina sin tratar, da por resultado una selectividad indeseablemente inferior, aún a conversiones bajas, habiéndose reducido la selectividad para el dímero desde 65% a 38% cuando se emplea el catalizador sin tratar.

15.

Se comprenderá que la repetición de los ejemplos anteriores, utilizando en lugar de los catalizadores "tratados" en aquellos empleados, catalizadores de arcilla zeolítica de tipo debilmente ácido, proporciona resultados comparables a los en esta Memoria expuestos.

20.

Generalmente, a presiones superiores para un ritmo dado de circulación, la conversión de propileno aumentará. Las presiones utilizadas pueden ser desde las generalmente atmosféricas, hasta varias atmósferas, convenientemente de 1,75 a 17,5 kg/cm² absolutos y, con preferencia, de 3,5 a 5,25 kg/cm². La velocidad espacial horaria es de 550 a 3.300 aproximadamente, convenientemente de 700 a 950, y, con preferencia, de 850.

25.

30.



La solución acuosa básica utilizada para preparar los catalizadores "tratados" puede comprender carbonato sódico que contenga de 2 a 20% aproximadamente de carbonato sódico u otro medio básico equivalente.

5. Los resultados de los ejemplos 1 a 9 figuran en la Tabla 1 para facilitar la comparación de la conversión y de la selectividad a distintas condiciones de trabajo.

T A B L A 1

Ejemplo	Selecti- vidad %	Conver- sión %	Tempe- ratura (°C)	Presión (kg/cm ²) absoluta	Partes de propileno introducidas/hora/ 100 partes de cata- lizador	Catalizador
1	95	3,5	850	50	930	Sílice- alúmina, tratado
2	61	16	850	50	260	"
3	72	6	850	50	600	"
4	65	8	850	50	430	"
5	65	6	700	50	390	"
6	57	15	850	15	84	"
7	60	16	850	75	330	"
8	--	--	850	50	440	Sílice- alúmina sin tratar
9	38	8	550	0	440	"

La tabla 1 aclara el hecho de que a ritmos elevados de circulación, la conversión de propileno disminuye, con un aumento correspondiente en la selectividad para el dímero, a una temperatura establecida de reacción. La temperatura de reacción es del orden de 288° a 538°C, convenientemente de 371° a 510°C y, con preferencia, de



414°C. Al aumentar la temperatura entre estos límites, aumenta la selectividad para el dímero.

5. Con referencia al dibujo, se indica la relación a dos temperaturas, de la selectividad para el dímero con respecto al pocentaje de conversión para la dimerización del propileno en fase de vapor, de acuerdo con este invento. La relación a 371°C. se indica por la línea gruesa y continua, curva, y la línea curva de trazos muestra la relación a 454°C.

10. El dibujo aclara la característica de este invento, de que a temperaturas más elevadas, la selectividad aumenta a una conversión dada. Así, por ejemplo, a una conversión de 5% a 454°C. se obtiene una selectividad de 77% comparada con una selectividad de 65% obtenida a 371°C. Y esto, sin indebida crakización o producción de polímeros más elevados.

20. En vista de la descripción anterior, a los peritos en la materia les resultará evidentes variaciones y modificaciones. Se trata de que este invento abarque tales variaciones y modificaciones, excepto las no comprendidas en el alcance de las reivindicaciones siguientes.

N O T A

25. 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 solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 2 de Octubre de 1958 nº Ser. 764.966, acogiéndose por lo tanto, a los

30.



- 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 propileno"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la polimerización de propileno, caracterizado por comprender el poner en contacto el propileno a una temperatura superior a unos 288°C., a presión superatmosférica, con un catalizador tipo zeolítico, debilmente ácido, a una velocidad espacial horaria de 550 a 3.300 aproximadamente.
10. 2ª.- Procedimiento, caracterizado por comprender el poner en contacto el propileno, a una temperatura del orden de 288° a 538°C. a presión superatmosférica, con un catalizador sílice-alumina, tratado con una base, a una velocidad espacial horaria del orden de 550 a 3.300 aproximadamente.
15. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la temperatura es del orden de unos 371° a 510°C., la presión absoluta es del orden de unos 1,75 a 17,5 kg/cm² y la velocidad espacial horaria es del orden de 1.100 a 2.200 aproximadamente.
20. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la temperatura es de 454°C., la presión absoluta es del orden de unos 3,5 a 5,25 kg/cm² y la velocidad espacial horaria es de alrededor de 1.650.
25. 5ª.- Procedimiento, caracterizado por utilizarse
- 30.



- en la preparación de dímero de propileno y por comprender las etapas de poner el contacto al propileno, a una temperatura del orden de unos 288° a 538°C. a presión superatmosférica, con un catalizador sílice-alúmina,
5. tratado con una base, y a una velocidad espacial horaria del orden de unos 550 a 3.300.
- 6°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque la temperatura es del orden de unos 371° a 510°C., la presión absoluta es del orden de unos 1,75 a 17,5 kg/cm² y la velocidad espacial horaria de 1.100 a 2.200 aproximadamente.
- 10.
- 7°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque la temperatura es de 454°C., la presión, absoluta, es de 3,5 a 5,25 kg/cm² y la velocidad espacial horaria es de 1.650 aproximadamente.
- 15.
- 8°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador de sílice-alúmina, tratado con una base, se obtiene por contacto de un catalizador sílice-alúmina con una solución acuosa básica, y por lavado del catalizador sometido a contacto, hasta que los líquidos de lavado sean neutros.
- 20.
- 9°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado porque la solución acuosa básica es una solución de carbonato sódico.
- 25.
- 10°.- Procedimiento, caracterizado por usarse un catalizador que comprende sílice-alúmina tratado con una base y que se obtiene por contacto de un catalizador sílice-alúmina con una solución acuosa básica, y lavando
- 30.

252358



el catalizador puesto en contacto, hasta que los líquidos de lavado sean neutros.

- 11º.- Procedimiento para la polimerización de propileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en el adjunto dibujo.
- 5.

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

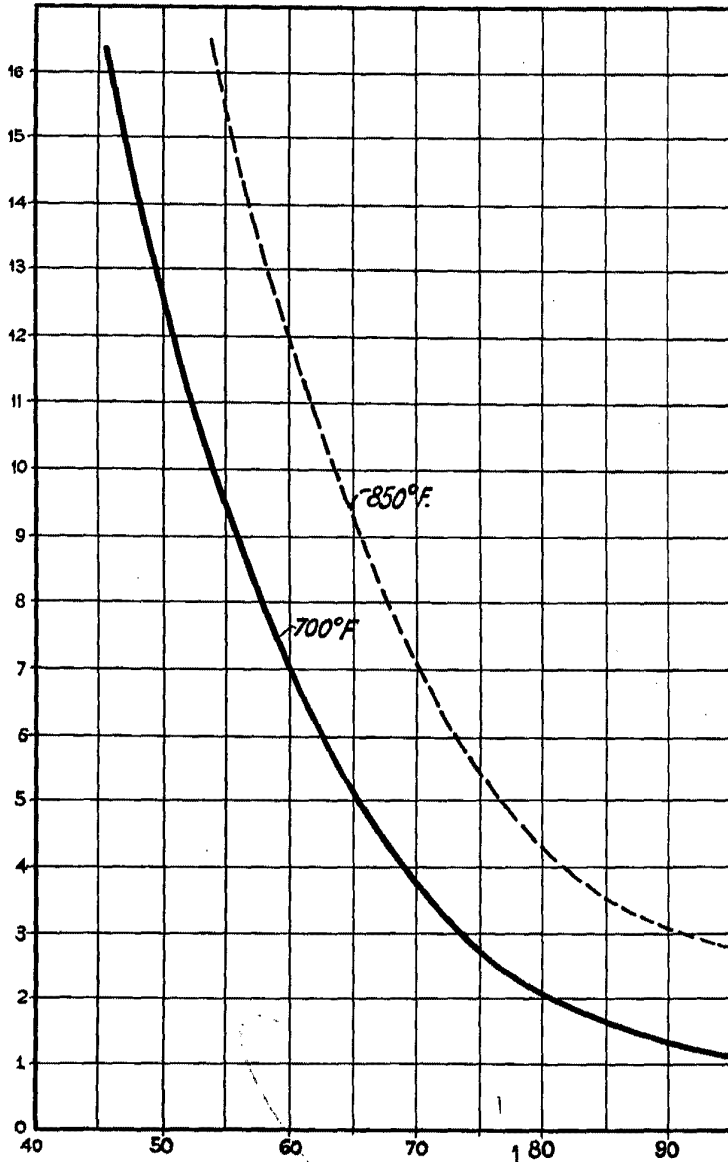
29 SEP. 1959

Madrid,

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY INC.

J. BÓMEZ ACEBO Y MODET
S. P.

252358



SEP. 1959
MADRID, DE 1959.
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY. INC.
P.P.

[Handwritten signature]