

PATENTE DE INVENCION



Your File 371.-

252360

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la polimerización de  
"propileno".

### Solicitante:

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY INC. entidad norteamericana,  
domiciliada e 2 Park Avenue, NUEVA YORK 16 (N.Y.)  
Estados Unidos de America.

- Este invento se refiere a procedimientos para la polimerización de olefinas. Más especialmente, este invento se relaciona con procedimientos para la dimerización de propileno, con objeto de
5. obtener olefinas  $C_6$ . Especialmente, este invento se relaciona con métodos para mejorar el grado de conversión de propileno en procesos para la producción de olefinas  $C_6$ .

- Es conocido en la industria el polimerizar
10. propileno con distintos catalizadores. Cuando se desea

252360



- 2 -

- la formación del dímero (que contiene olefinas  $C_6$ ), se ha comprobado que las bajas conversiones por pase o pasada de propileno a temperaturas elevadas proporcionan resultados convenientes, dado que la formación de dímero se favorece en estas condiciones. Por tanto, para obtener una elevada selectividad para las olefinas  $C_6$ , es necesario emplear métodos que den lugar a conversiones mínimas de propileno por pase o pasada. Estos métodos requieren grandes sistemas de reacción y, como resultado de la reducida conversión por pasada, se forman cantidades de propileno sin reaccionar, y se requiere una recirculación máxima de este propileno, con objeto de obtener el rendimiento deseado de olefina  $C_6$ . Como resultado en tales procedimientos, han de realizarse separaciones para eliminar de los productos el propileno sin reaccionar, para tratarlo de nuevo en el reactor.

- Se ha comprobado que la conversión de propileno en polímero, para una cantidad dada de carga de catalizador, está afectada por el grado o ritmo de circulación y que al aumentar éste, decrece de modo correspondiente la conversión de propileno.

- Constituye una característica de este invento el proporcionar un método para mantener una conversión deseada al aumentar el grado o ritmo de circulación del propileno. Como variante, puede aumentarse la conversión, manteniéndose el mismo grado o ritmo de circulación. La utilización de este invento hace posible producir alrededor del doble de producto en

- 3 - 252360



la misma cantidad de tiempo, en un reactor dado.

Otra característica de este invento es reducir el tamaño del sistema de reacción necesario para producir una cantidad deseada de producto.

5. Otra característica es el reducir al mínimo la recirculación de propileno necesaria para producir una cantidad deseada de dímero, y reducir la necesidad de los sistemas de separación y purificación para la eliminación del propileno.
10. Otra característica de este invento es aumentar la conversión de propileno en polímero por contacto del propileno, en fase de vapor, en presencia de agua, con un catalizador de arcilla acídica, convenientemente un catalizador de zeolita natural o sintética y,  
15. con preferencia, un catalizador silicio-aluminio neutralizado (como a continuación se describe), siendo del orden de 30 : 1 a 2,5 : 1 la relación de propileno a agua en la masa de reacción introducida. El agua puede añadirse en forma de vapor o en estado líquido  
20. y se trata de que este invento comprenda cualquier método de adición al propileno introducido. Tal como se emplea a continuación, la denominación "zeolítico" se utiliza para abarcar el material acídico natural y sintético, especialmente arcillas, que presentan  
25. características de cambio de iones.

Se ha comprobado que la cantidad de agua presente en la masa de reacción introducida es importante para dar lugar a esta conversión aumentada. Cuando se halla presente una cantidad excesiva de

252360



- 4 -

agua, disminuye el grado de conversión. Si la cantidad de agua presente en el propileno introducido es demasiado pequeña, no se obtiene su efecto total.

5. Otra característica de este invento consiste, en un procedimiento para la polimerización de propileno que comprende el poner en contacto este cuerpo en su fase de vapor, con un catalizador zeolítico natural o sintético, la fase de poner en contacto el propileno mencionado con dicho catalizador en presencia de agua, siendo del orden de 2,5 : 1 a 30 : 1 aproximadamente, la relación ponderal de propileno a agua.

10. Todavía otra característica de este invento es un procedimiento para la producción de dímero de propileno, que comprenda el poner en contacto este cuerpo con un catalizador sílice-alumina a una temperatura del orden de 288° a 538° C. a la presión super-atmosférica y con una velocidad espacial horaria de 550 a 3.300 aproximadamente, y que consiste en la etapa de poner en contacto el propileno con catalizador en presencia de agua, siendo la proporción ponderal de propileno a agua de 2,5 : 1 a 30 : 1 aproximadamente.

15. En una aplicación preferida de este invento, el propileno se pone en contacto, en presencia de agua, con un catalizador sílice-alúmina, neutralizado, a una temperatura del orden de 288° a 538° C. a presión superatmosférica y con una velocidad espacial horaria de 550 a 3.300, siendo aproximadamente de 2,5 : 1 a 30 : 1 la relación ponderal de propileno



a agua.

Para facilitar una clara comprensión de este invento, se describen a continuación las aplicaciones específicas siguientes.

5. Las cantidades abajo indicadas de propileno con o sin adición de agua en las cantidades que se citan, se introducen en un reactor de acero inoxidable y se ponen en contacto con 100 partes de catalizador neutralizado sílice-alúmina. Las cantidades introducidas de propileno y de agua se indican en partes ponderales por 100 partes en peso de catalizador. La polimerización se realiza a una temperatura de 454° C. aproximadamente y la presión absoluta se mantiene aproximadamente a 3,5 kg./cm<sup>2</sup>. Se producen olefinas C<sub>6</sub> y se obtienen las conversiones y selectividades que figuran en la Tabla 1. Tal como se emplean en este caso, el % de conversión significa moles de propileno consumidas por 100 moles de propileno introducido, y % de selectividad significa moles de olefinas C<sub>3</sub> vertidas en número por 100 moles de propileno consumido.
- 10.
- 15.
- 20.

TABLA 1.

Ejemplo	Propileno introducido hora	Agua/hora añadida al propileno introducido	Relación de propileno/agua	Velocidad espacial horaria	% de conversión.	% de selectividad
1	593	0	-	1593	7.6	70.9
2	548	40	13.7	1469	17	49.2
3	1084	38	28.6	2900	8.6	71.9
4	562	250	2.3	1502	7.6	76.0
5	560	10	56.1	1500	12	60.0
6	1084	0	0	2900	3.2	84.3
7(7)	562	0	0	1500	3.5	83.1

29 SEP 1964  
SONORA

- 6 - 252360

(A) diluyente utilizado --- un volumen de diluyente por volumen de propileno introducido.

5. El ejemplo 1 demuestra que al ritmo de circulación de propileno indicado y en ausencia de agua, se convertirá el 7,6% del propileno, con una selectividad de dímero (olefinas  $C_6$ ) de 70,9%.

10. El ejemplo 2 demuestra que aproximadamente con el mismo grado de circulación la conversión puede doblarse aproximadamente cuando el agua se añade al propileno introducido, en una relación de, aproximadamente, una parte de agua por 13,7 partes de propileno.

15. Con anterioridad se ha indicado que la conversión de propileno en polímero está afectada por el ritmo de circulación del propileno introducido, para una cantidad fija de carga de catalizador, y que a mayores grados o ritmos de circulación, se obtienen conversiones inferiores.

20. Comparando el ejemplo 3 con el ejemplo 1, se observa, sin embargo, que la conversión de propileno puede mantenerse en las mismas condiciones, aun en caso de duplicarse aproximadamente el ritmo de circulación, por la adición de agua al propileno introducido.

25. El ejemplo 4 demuestra que cuando la cantidad de agua presente en el propileno introducido es excesiva, la conversión del propileno no aumenta. Comparando el ejemplo 4 con el ejemplo 2, puede verse que la adición de agua en la cantidad adecuada duplicó

29 SE



- 7 - 252360

con exceso la conversión (ejemplo 2) pero que, cuando se utiliza una cantidad excesiva de agua (ejemplo 4), la conversión es igual a la obtenida cuando no existe agua presente (ejemplo 1).

5. Comparando el ejemplo 6 con el ejemplo 3, se demuestra que aun conservando el mismo grado o ritmo de circulación y eliminando el agua, el porcentaje de conversión desciende aun cuando aumente la selectividad. Además, comparando con los ejemplos 4 y 7 se
10. demuestra que, en condiciones comparables, la eliminación de agua de la reacción da por resultado un descenso del porcentaje de conversión, aun cuando aumente la selectividad.

15. El ejemplo 5 demuestra que si en la alimentación de propileno existe una cantidad de agua demasiado pequeña, se reduce al mínimo el aumento esperado de conversión.

20. Como característica de este invento, puede comprobarse que los alcoholes tales como el metanol, el etanol, el isopropanol y similares, pueden utilizarse en lugar de agua, como antes se indicó para obtener resultados comparables, como se indica en el ejemplo 6.

EJEMPLO 8 -

25. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, empleando 92 partes de metanol (en lugar de agua) que se añaden a 538 partes de propileno. Se convierte el 13% de propileno con una selectividad de 35% para el dímero.

El ejemplo anterior demuestra que los



alcoholes citados, tales como el metanol, pueden utilizarse para aumentar la conversión de propileno del mismo modo que si se añadiera agua directamente al propileno introducido.

5.

EJEMPLO 9 -

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con una velocidad espacial horaria de 600, empleando una alimentación de propileno de 260 g/hora y añadiendo 25 g. de agua. Se obtiene una conversión del 32% con una selectividad de 41% para el dímero.

10.

La cantidad de agua que debe hallarse presente en el propileno introducido con objeto de aumentar la conversión es, aproximadamente, de 1 parte de agua por 2,5 a 30 partes de propileno, con preferencia 1 parte de agua por 3 a 15 partes de propileno y, convenientemente, 1 parte de agua por 3,5 a 6 partes de propileno.

15.

La temperatura de reacción para la polimerización es de 288° a 538° C. aproximadamente y, convenientemente entre 399° y 454° C.

20.

La presión empleada varía entre aproximadamente la atmosférica y varias atmósferas, con preferencia de 1,75 a 17,5 kg./cm<sup>2</sup> absoluta y convenientemente, de 3,5 a 5,25 kg./cm<sup>2</sup> absoluta.

25.

La velocidad espacial horaria es aproximadamente de 550 a 3.300 con preferencia de 700 a 950 y, convenientemente, de 850.

La denominación "velocidad espacial horaria" significa volúmenes de propileno/volumen de catalizador/

- 9 - 252360

29



hora a que los volúmenes se miden a la temperatura y presión normales.

5. El catalizador sílice-alúmina neutralizado preferido de este invento, puede prepararse poniendo en contacto el catalizador con una solución acuosa básica tal como una solución de carbonato sódico o equivalente y lavando dicho catalizador hasta que los líquidos de lavado sean neutros.

10. En vista de la descripción anterior, las variaciones y modificaciones resultarán evidentes para los peritos en la materia, y se trata de que este invento abarque todas las modificaciones y variaciones excepto las no comprendidas en el alcance de las reivindicaciones siguientes.

15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse 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 el invento corresponde a una solicitud de patente norteamericana de fecha 2 de Octubre de 1958, Nº Ser. 764.760, acogiéndose 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 propileno"; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.

252360



1959

- 10 -

5. 1º.- Procedimiento para la polimerización de propileno, caracterizado por comprender el poner en contacto el propileno en fase de vapor, en presencia de agua, con un catalizador de arcilla acídica, siendo la proporción ponderal de propileno a agua, del orden de 2,5 : 1 a 30: 1 ,aproximadamente.
10. 2º.- Procedimiento,segun lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es un catalizador zeolítico.
- 3º.- Procedimiento,segun lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es un catalizador sílice-alúmina neutralizado.
15. 4º.- Procedimiento,segun lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el catalizador neutralizado se prepara poniendo en contacto un catalizador sílice-alúmina con una solución acuosa básica, y lavando dicho catalizador hasta que los líquidos de lavados son neutros.
20. 5º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque la relación propileno a agua es de 3:1 a 15:1 aproximadamente.
- 6º.- Procedimiento,según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque la relación propileno a agua es de 3,5:1 a 6:1 aproximadamente
25. 7º.- Procedimiento para la polimerización de propileno, caracterizado por utilizarse en la obtención de dímero de propileno y por comprender el poner en contacto el propileno, en presencia de agua, con un catalizador de sílice-alúmina neutralizado, a una

252360



- 11 -

temperatura del orden de 288° a 538° C. a presión superatmosférica y a una velocidad espacial horaria de 550 a 3.500 aproximadamente, siendo del orden de 2,5 : 1 a 30 : 1 la relación ponderal de propileno a agua.

5. 8°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque la relación de propileno a agua es del orden de 3:1 a 15:1.
10. 9°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque la relación propileno a agua es del orden de 3,5 : 1 a 6 :1.
15. 10°.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque el catalizador neutralizado se prepara poniendo en contacto un catalizador sílice-alúmina con una solución acuosa básica y lavando el catalizador hasta que los líquidos de lavado sean neutros.
20. 11°.- Procedimiento para la polimerización de propileno, caracterizado por comprender el poner en contacto el propileno en fase de vapor con un catalizador sílice-alúmina neutralizado, y por comprender la etapa de poner en contacto dicho propileno con el catalizador citado, en presencia de agua, siendo del orden de 2,5 : 1 a 30:1 la relación ponderal de propileno a agua.
25. 12°.- Procedimiento para la polimerización de propileno, caracterizado por utilizarse en la preparación de dímero de propileno y por comprender el poner en contacto el propileno con un catalizador

29



- 12 - 252360

sílice-alúmina neutralizado, a una temperatura del orden de 283° a 538° C. a la presión superatmosférica, y a una velocidad espacial horaria de 550 a 3.300 aproximadamente , y por la etapa de poner en contacto

5. elpropileno con el catalizador en presencia de agua, siendo del orden de 2,5 : 1 a 30: 1 la relación ponderal de propileno a agua.

13°.- Procedimiento para la polimerización de propileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara. 29 SEP. 1959

10.

Madrid, 1

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODELL  
P. R.