

13 MAR 1961



P.- 20.064

A-49554 - Case 10526

260763
260763

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 2 de Septiembre de 1.960, con el núm. 260.763

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR CATALITICAMENTE MONOMEROS OLEFINICOS"

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de monómeros hidrocarbonados olefínicos. En un aspecto del invento, los polímeros así producidos son polímeros olefínicos de cadena larga de estructura de cadena relativamente normal, que contienen de 10, aproximadamente a 15, aproximadamente, átomos de carbono por molécula.

Los polímeros olefínicos de cadena relativamente normal que contienen desde 10, aproximadamente, a 15, aproximadamente, átomos de carbono por molécula, han encontrado aplicación recientemente en varios sectores, utilizándose con parti

260783



cular ventaja en la alcoholación de hidrocarburos aromáticos para formar alquilatos en los que el grupo alcohol de los hidrocarburos alcohol aromáticos resultantes contiene el mismo número de átomos de carbono y es de la misma configuración general que el polímero olefínico utilizado como agente alcoholante. Se ha encontrado que el alquilato resultante, por sulfonación seguida de neutralización del producto ácido sulfónico resultante, forma un detergente valioso que puede emplearse de modo eficaz en agua dura o en agua blanda. Otro tipo de detergente que puede utilizar un polímero olefínico de cadena larga como material de carga está caracterizado como un sulfato de alcohol que contiene desde, aproximadamente, 8 a, aproximadamente, 15 átomos de carbono por molécula, y obtenido por la sulfación de una olefina que tenga un número correspondiente de átomos de carbono por molécula y neutralización del ester sulfato resultante.

El procedimiento que se describirá más adelante proporciona un método para la producción de estos polímeros olefínicos de cadena larga.

El procedimiento de esta solicitud se caracteriza por introducir una fracción hidrocarbonada, que contiene el monómero que se quiere polimerizar, en un reactor, en presencia de un catalizador, manteniendo dicho reactor, en las condiciones de polimerización deseadas, separar del reactor los polímeros así producidos, retirar la fracción hidrocarbonada que no ha reaccionado, de los polímeros, por destilación fraccionada separando una fracción que hierve por debajo de la fracción deseada en otra columna para devolver al reactor, y pasando los polímeros remanentes a una columna de destilación, donde se separa de los polímeros densos la fracción polímero de peso

260763



5 molecular intermedio deseada. Son particularmente convenientes para la alcoholación de materiales como el benceno, los tetrameros de propileno, que es el producto polímero intermedio deseado, cuando la alimentación comprende principalmente propano y propileno.

10 Aunque los monómeros olefínicos utilizables como material de carga en el reactor del procedimiento presente pueden comprender cualquier hidrocarburo monoolefínico polimerizable, se prefiere, en general, utilizar aquellos monómeros olefínicos que no solamente formen polímeros relativamente estables a temperaturas relativamente elevadas (por ejemplo a las temperaturas de sulfonación o de alcoholación), sino también los que por otra parte no se polimerizan en gran proporción para formar polímeros normalmente sólidos, de peso molecular excesivamente elevado, tal como ceras, resinas, etc. En general, los monómeros olefínicos preferidos comprenden los hidrocarburos olefínicos representados por la fórmula empírica:

15 C_nH_{2n} , donde n es un número entero desde aproximadamente 3 a 5 inclusive y donde C_nH_{2n} es preferiblemente una olefina normal.

20 El tipo preferido de monómero olefínico dependerá, como es natural, del material de carga utilizable en el presente procedimiento y del uso final a que haya de destinarse el producto polímero. Por ejemplo, para la producción de polímeros olefínicos que tengan una configuración de cadena relativamente normal

25 requerida, por ejemplo, en la alcoholación de hidrocarburos aromáticos para formar detergentes del tipo alcoholaril sulfonato, y también para la producción de detergentes del tipo sulfato de alcohol de cadena larga por sulfación del polímero olefínico, la carga de monómero olefínico preferida es una olefina normal que

30 contenga desde 3 a unos 5 átomos de carbono por molécula de mo-

280783



número. Sin embargo, no se trata con ésto de limitar esta solitud a dichas olefinas preferidas.

5 Los monómeros arriba especificados que contienen desde 3 a unos 5 átomos de carbono por molécula, preferiblemente propileno, son preferidos aquí no solamente a causa de la formación de polímeros de cadena relativamente normal a partir de los mismos, sino también, como una razón adicional de su preferencia porque los polímeros formados a partir de los monómeros de peso molecular bajo no aparecen en forma de isómeros dispersados, como sucede con los monómeros de peso molecular mayor.

10 La fase de polimerización que aquí se proporciona está catalizada, y el catalizador preferido utilizable se caracteriza en términos generales como catalizador "sólido". Aunque se conocen ciertos reaccionantes líquidos (que incluyen generalmente 15 los ácidos minerales de concentraciones elevadas y abarcan ácido fosfórico líquido), que tienen la facultad de polimerizar monómeros olefínicos por métodos de los que no se trata aquí, la operación del presente procedimiento depende necesariamente de que el catalizador sólido seleccionado esté distribuido en 20 la zona de polimerización en forma de partículas sólidas discretas, con el fin de proporcionar el fraccionamiento directo de los productos de reacción líquidos y en vapor cuando estos últimos salen del reactor de polimerización. El uso de catalizador de polimerización líquido, por ejemplo ácido hidrofosfórico líquido requeriría la fase adicional de separación del producto polímero líquido del catalizador ácido antes de su fraccionamiento, lo que implicaría calentar la mezcla de reacción a 25 temperaturas elevadas, de manera que podría producirse una descomposición en la sulfonación y otras reacciones extrañas.

30 Las partículas de catalizador de polimerización para

260763



este tipo de operación se mantienen preferiblemente en el reactor en forma de un lecho fijo, aunque está también comprendido dentro del alcance de la presente operación la introducción del catalizador en forma de partículas finamente divididas con el material de carga gaseoso en el reactor de polimerización a una velocidad relativamente alta, tal que las partículas catalíticas permanezcan suspendidas en la carga gaseosa. Este tipo de operación se conoce generalmente en esta técnica como método fluidizado de contacto del material de carga y el catalizador.

Aunque pueden usarse varios tipos de reactores, se prefieren dos: (1) el tipo tubular en el que el catalizador está empaquetado dentro de tubos rodeados por camisas de agua para control de la temperatura, y (2) el tipo de cámara más comúnmente usado, en el que el catalizador está dividido en lechos entre los que se usa un líquido frío para el apagado, con el fin de ayudar a mantener la temperatura, mientras se inyecta un material devuelto de hidrocarburos esencialmente parafínicos, en la alimentación, como diluyente para el mismo fin. Aunque la reacción es exotérmica, hay que mantener condiciones adiabáticas para conseguir rendimientos óptimos de productos deseados y una vida satisfactoria del catalizador.

Entre los catalizadores de polimerización sólidos utilizables en el presente procedimiento, se incluyen las sales del ácido pirofosfórico, del elemento metálico que figura en las columnas de la derecha de los Grupos I y II de la Tabla periódica, particularmente los metales: cinc, cadmio, cobre y mercurio, depositándose convenientemente las sales sobre materiales soporte o de separación tal como partículas de gel de sílice, alúmina, ladrillo refractario, kieselguhr y análogos.



260753

Otros catalizadores utilizables, particularmente para la operación de polimerización en lecho movable o fijo, comprenden los óxidos refractarios de metales del Grupo IV de la Tabla periódica mezclados o depositados en sílice y/o alúmina, como típicas de estas últimas mezclas pueden indicarse las de sílice-óxido 5 de circonio, con o sin adición de alúmina, que contienen desde aproximadamente 10 a aproximadamente 15 % de óxido de circonio y/o alúmina. Un catalizador de polimerización sólido particularmente preferido es la composición que se conoce en esta técnica 10 generalmente como "catalizador sólido de ácido fosfórico", constituido por una mezcla precalcificada de un ácido fosfórico adecuado, tal como ácido pirofosfórico, y un absorbente silícico, tal como kieselguhr, esferas de sílice y productos análogos. Entre el grupo general anterior de catalizadores de polimerización 15 sólidos, se prefieren el catalizador denominado de ácido fosfórico sólido y las sales de pirofosfatos metálicos.

La polimerización de los monómeros olefínicos se efectúa según un método operatorio continuo, cargando el monómero en estado gaseoso en un reactor de polimerización adecuado que 20 contiene preferiblemente un lecho fijo del catalizador de polimerización sólido anterior, mantenido a una temperatura desde unos 125 a 275° C., y a una presión desde aproximadamente la atmosférica a 130 atmósferas, preferiblemente a una temperatura desde unos 175 a 250° C., y una presión en la proximidad de unas 25 40 atmósferas. El monómero gaseoso se carga a una velocidad que corresponde a una velocidad espacial horaria líquida desde, aproximadamente, 0,1 volúmenes de monómero líquido hasta, aproximadamente, 10 volúmenes, por volumen de catalizador, por hora. Para obtener un rendimiento relativamente elevado de polímeros 30 que hiervan entre, aproximadamente, 170 y, aproximadamente, 225° C.



260793

5 y que contengan desde, aproximadamente, 10 hasta, aproximadamen-
te, 15 átomos de carbono por molécula, es generalmente necesario
controlar el contenido de agua del material de carga de olefina
monómera en un determinado valor óptimo, que no exceda general-
mente de unos 0,03 moles por ciento del mismo y, preferiblemen-
te no mayor de unos 0,01 moles por ciento, aunque tampoco se
prefieren materiales de carga "totalmente secos". Cuando se
prefiere obtener un producto polímero olefínico que contenga
10 desde, aproximadamente 10, hasta, aproximadamente, 15 átomos
de carbono por molécula, se prefiere un material de carga monó-
mero que contenga, preferiblemente, hasta 0,01 moles por ciento
de agua.

15 Mediante la reacción de polimerización antes mencionada,
se convierte una parte sustancial de la carga monómera olefínica
en polímeros que tienen límites amplios de pesos moleculares,
incluyendo los dímeros, trimeros, tetrameros, pentámeros y po-
limeros de punto de ebullición mayor de la olefina monómera.
El resto del procedimiento presente comprende retirar las sus-
tancias que han quedado sin reaccionar y separar los polímeros
20 así producidos en fracciones utilizables, así como devolver cier-
tas fracciones para conseguir rendimientos mejorados.

25 Cuando el producto deseado de la reacción es un intermedio
polímero entre los extremos bajo y alto de los polimeros produci-
dos en la reacción como, por ejemplo, cuando el polímero ha de
utilizarse finalmente como un agente alcoholante para formar un
detergente, el polímero deseado puede ser tetramero de propileno,
y los polimeros de pesos moleculares menores y mayores que el po-
límerno deseado son subproductos esencialmente no deseados y deben
evacuarse por caminos adecuados. Sin embargo, el método operato-
30 rio presente proporciona un procedimiento para separar una frac-



ción que contiene el polímero deseado del producto de la reacción de polimerización y tratar posteriormente los polímeros de peso molecular menor, devolviendo dichos polímeros al reactor, con lo que se incrementa el rendimiento de polímero deseado.

5 Como los polímeros intermedios deseados, tal como tetramero de propileno, están expuestos a reacciones indeseables cuando se someten a temperatura elevada, se ha previsto el fraccionamiento de los polímeros en dos fases, que pueden estar constituidas por dos o más columnas de destilación en serie. La
10 primera columna trabaja en condiciones de temperatura tales que se separan por destilación los polímeros que hierven a una temperatura menor que el polímero intermedio deseado. La segunda torre trabaja preferiblemente en vacío y, además, separa el polímero en el número de fracciones deseado, por ejemplo, tetramero de propileno y polímeros más densos. Por lo menos una parte del polímero ligero se devuelve luego para combinarse con la alimentación nueva al reactor. Así, pues, el material de carga al reactor, en el tipo de operación preferido, contiene la olefina monómera junto con los dímeros y trímeros, etc., que da un
15 producto de la misma que contiene una gran proporción de tetramero por copolimerización, por ejemplo, de un monómero con un trímero, polimerización de un dímero, especialmente cuando las condiciones de reacción, catalizadores, etc., se seleccionan para mejorar la formación de dicho tetramero. Como los polímeros
20 ligeros son esencialmente materiales de grado de gasolina, puede retirarse para este uso por lo menos una parte.

25 El flujo del procedimiento de la presente solicitud y el aparato para efectuar la conversión deseada de olefinas monómeras en polímeros olefínicos de cadena relativamente normal que
30 contienen desde, aproximadamente, 10 hasta, aproximadamente, 15



0703

átomos de carbono por molécula, se describirá con mayor detalle en relación con el diagrama de flujo adjunto. Para simplificar, el procedimiento de polimerización se describirá con referencia al material de carga de olefina monómera preferido, una fracción hidrocarbonada que contiene propileno, y también con referencia al catalizador de polimerización preferido, el catalizador granular sólido de ácido fosfórico, que se mantiene convenientemente en el reactor de polimerización como lecho fijo de catalizador con relación al material de carga que entra. Para simplificar más, el procedimiento aquí representado se describirá con referencia a la producción de una fracción denominada tetrámero de propileno, que hierve por ejemplo desde unos 170° C. a unos 225° C. Sin embargo, hay que advertir que al hacer así la descripción de un diagrama en relación con los materiales de carga específicos y los catalizadores indicados arriba, no se trata de limitar el alcance generalmente amplio de la combinación de fases a dichos miembros específicos.

Con referencia al diagrama, un material de carga que contiene propano y propileno, obtenido de una fuente 1 (no representada en el dibujo), separado, por ejemplo, del efluente gaseoso de una operación anterior de conversión de hidrocarburo, tal como una reacción de termocraqueo, se introduce en el conducto 2 y el conducto 3, a una presión comprendida entre la atmosférica y unas 130 atmósferas, y a una temperatura desde unos 125 a unos 275° C., y después en un tanque de acumulación 4 diseñado para asegurar un suministro constante de alimentación al reactor. Desde el tanque 4, la corriente que contiene propileno pasa por el conducto 5 impulsada por el motor 6 a través del conducto 7, el cambiador térmico 8, el conducto 9 y el cambiador térmico 10, donde se regula la temperatura por el flujo de fluido de cambio térmico en dichos cambiadores

230763



térmicos 8 y 10 para aumentar la temperatura de la corriente de propileno a la temperatura de reacción deseada. Como se ilustra en el dibujo, pueden usarse uno o más reactores en paralelo utilizando una corriente de alimentación dividida. Desde el cambiador térmico 10, la corriente de alimentación entra en el conducto 11 y luego en el reactor 13. Una parte de la corriente de alimentación se separa del conducto 11 y pasa por el conducto 12 al reactor 14. Los reactores 13 y 14 se mantienen bajo condiciones idénticas, usándose la corriente fría que contiene propano en el conducto 43 como material de apagado en los reactores. Por ejemplo, la corriente líquida que contiene propano 43 entra en el reactor 13 por los conductos 16, 17, 18 y 19. La corriente fría entra en el reactor 14 por los conductos 15, 20, 21 y 22. La situación deseada de los conductos de corriente lateral de entrada, tal como 17, 18 y 19, y el número de los mismos, puede determinarse fácilmente por un experto en esta técnica de manera que se asegure la temperatura adecuada del reactor. Los reactores 13 y 14 se mantienen a una presión comprendida entre aproximadamente la atmosférica y 130 atmósferas, preferiblemente de 35,15 kg./cm² a 45,68 kg./cm², a una temperatura entre los límites de aproximadamente 125 a 275° C., preferiblemente 160 a 180° C., conteniendo dichos reactores el catalizador de ácido fosfórico sólido preferido mantenido como lecho fijo. El producto total de la reacción de polimerización, una parte del cual puede estar en estado líquido a la temperatura mantenida en los reactores, se retira de éstos a través de conductos 23 y 24, respectivamente, a un conducto común 25 para traslado a una serie de torres de destilación fraccionada para separar los productos polímeros en fracciones según sus puntos de ebullición. Como medio para conservar la energía térmica, los productos polímeros se llevan por el conducto 25 a

260763



través del cambiador térmico 8, para trasladar algo de dicha energía térmica a la corriente de propileno de entrada, y luego, por el conducto 26, al cambiador térmico 27, conducto 28, tanque de agitación de agitación de alimentación 29, conducto 30, motor 31, cambiador térmico 32 y conducto 33, al despropanizador o torre de destilación fraccionada 34. En el despropanizador 34, el producto total de los reactores 13 y 14 se separa inicialmente en dos fracciones que comprenden una fracción normalmente gaseosa que se retira del despropanizador 34 a través del conducto 35, cambiador térmico 36, conducto 37, acumulador 38, conducto 39, motor 40 y conductos 41 y 42 para ser devuelta a la columna de destilación. Una parte de la corriente condensada que contiene propano se retira convenientemente del conducto 42 a través del conducto 43 y se usa como material de apagado en los reactores 13 y 14 como se ha descrito anteriormente. Por lo menos una parte de la corriente que contiene propano en el conducto 43 puede retirarse, pasando por el conducto 67, a un equipo auxiliar o depósito 68 para utilización donde se desee. Si se desea, puede separarse un mayor número de fracciones en esta torre por métodos bien conocidos para los expertos en esta técnica. Para la alimentación de este ejemplo, la temperatura superior de la torre se mantiene usualmente en los límites de 40 a 60° C., la temperatura del fondo de la torre, entre los límites de 170 a 200°C., y la presión, entre 16,87 kg./cm² y 18,61 kg./cm². La fracción polímera de punto de ebullición mayor que contiene el polímero deseado, así como polímeros de peso molecular mayor y menor, se retira del despropanizador 34 por el conducto 44 para separar la fracción polímera deseada de los polímeros de peso molecular mayor y menor. Como medio para procurar el calor necesario en el despropanizar 34, se devuelve una



130763

parte de la fracción de alto punto de ebullición desde el conducto 44, a través de conductos 45, cambiador térmico 46 y conducto 47, al despropanizador 34. Se prefiere separar las diversas fracciones polímeras en una serie de columnas de destilación, particularmente cuando el polímero deseado está expuesto a descomposición térmica u otro cambio cuando se somete a temperaturas elevadas. En el caso presente, la separación se divide en dos columnas, separando la torre 48 la fracción polímera de punto de ebullición elevado en dos corrientes, conteniendo la fracción superior los polímeros ligeros y la fracción de colas los polímeros densos y polímeros intermedios, incluyendo el tetrámero de propileno. En la columna 48, se mantienen la temperatura y la presión de manera que se impida la descomposición u otro cambio del tetrámero de propileno deseado. Son condiciones satisfactorias para este ejemplo una temperatura superior de la torre de 150 a 180° C., una temperatura de colas de la torre de 240 a 270° C. y una presión de 1,05 a 2,46 kg./cm². La fracción de punto de ebullición menor se retira de la torre 48 a través del conducto 49, cambiador térmico 50, conducto 51, tanque acumulador 52, conducto 53, impulsada por el motor 54, a través del conducto 55 y se devuelve a la parte superior de la torre a través del conducto 56, para proporcionar el material de reflujo necesario. Una parte de este polímero condensado puede retirarse del conducto 56 por los conductos 57 y 60 para mezclarse con la corriente de propileno de entrada en el conducto 3 para mejorar la eficiencia general de la operación mejorando el rendimiento del polímero de tetrámero de propileno intermedio deseado. Puede retirarse por lo menos una parte del polímero ligero, desde el conducto 57, pasando por el conducto 58, a la zona de almacenaje 59. La fracción de punto de ebullición mayor que contiene los polímeros intermedios, p. ej. el tetrámero



280763

de propileno, y los polímeros de peso molecular mayor, tal como los polímeros en C_{15} y mayores, se retira de la torre 48 a través del conducto 61, devolviéndose una parte, a través de conductos 62, cambiador térmico 63 y conducto 64 como material de re-hervidor. Esta fracción de punto de ebullición mayor se retira a través del conducto 61, impulsada por el motor 65 a través del conducto 66 a la columna 69, que se mantiene preferiblemente en vacío para impedir la descomposición de los polímeros intermedios. Son condiciones preferidas para este ejemplo, para la torre 69, una temperatura superior de la torre de 180 a 190° C., una temperatura de fondo de la torre de 240 a 270° C., y una presión de 0,35 a 0,63 kg./cm². absoluta. La fracción polímera líquida denominada intermedia, que hierve entre unos 170 y unos 225° C. y contiene principalmente el tetrámero de propileno deseado, se retira después por destilación desde la columna 69, a través del conducto 70, cambiador térmico 71 y conducto 72, al tanque de acumulación 73, que está provisto de un respiradero 74 conectado con un chorro de vapor 75. Por medio de vapor que fluye a través del chorro de vapor 75, se aplica una presión negativa, preferiblemente de 0,28 a 0,49 kg./cm², absoluta, en el tanque de acumulación 73, mantenido a 45-55° C., preferiblemente, que es la fuente del vacío aplicado a la columna 69. Desde el tanque de acumulación 73, el polímero intermedio condensado se lleva por el conducto 76, impulsado por el motor 77, a través del conducto 78, y se devuelve a la columna 69 como material de reflujo a través del conducto 79. Por lo menos una parte de este polímero intermedio se retira del conducto 79, pasando por el conducto 80, y se descarga en equipo auxiliar o de almacén 81 donde dicha fracción deseada se utiliza como agente alcoholante en la producción de alquilatos detergentes o en un reactor de sulfonación para conversión en un sulfato de alco-



260763

5 hol o para otros usos adecuados. Dicha fracción contiene esencialmente tetrámero de propileno con otros polímeros olefínicos de cadena larga que contienen de 10 a unos 15 átomos de carbono por molécula. El polímero más denso contenido en la columna 69, que contiene esencialmente polímeros con más de 15 átomos de carbono por molécula, se retira después de la columna 69, pasando por conductos 82, impulsado por la bomba 86, a través del conducto 87, cambiador térmico 88, y conducto 89, al depósito 90. Una parte de este polímero denso puede retirarse del conducto 10 82 como material de re-ebullición a través de conductos 83, cambiador térmico 84 y conducto 85, a la columna 69.

15 En un aspecto específico que ilustra un aspecto de este invento, se introducen en el sistema 35.291 litros por hora, de una corriente que contiene propileno, procedentes de la fuente 1, reunida en el conducto 3 con polímero ligero devuelto desde el conducto 60, que contiene 47.691 litros por hora de polímero devuelto y se introduce en los reactores 13 y 14 que están mantenidos a una presión de 42,18 kg./cm² y a una temperatura de 171^o C. El catalizador es ácido fosfórico sólido sobre kieselguhr a una velocidad espacial de 0,56 litros, por cada 0,453 kg. de 20 catalizador, por hora. Los reactores se apagan con 14.466 litros por hora de la corriente que contiene propano líquido 43. El efluente del reactor 25, a una presión de 38,65 kg./cm² y una temperatura de 221^o C., entra en el despropanizador 34, que se 25 mantiene a una temperatura en la parte superior de 52^o C., una temperatura de fondo de 182^o C., y una presión de 17,9 kg./cm². La corriente 35 se introduce en el acumulador 38, que se mantiene a una presión de 17,57 kg./cm² y una temperatura de 38^o C. Se 30 retiran aproximadamente 20.984 litros por hora de propano, pasando por el conducto 67, desde el conducto 43. Las colas se re-



2 0 7 8 3 1 3 0 0

tiran pasando por el conducto 44, a la torre 48, que se mantiene a una temperatura en la parte superior de 166° C., una temperatura de fondo de 254° C. y una presión de 1,75 kg./cm². El producto de cabecera se retira pasando por el conducto 49, al acumulador 52 mantenido a una temperatura de 52° C. y a una presión de 1,05 kg./cm². Se retiran aproximadamente 3020 litros por hora de polímero ligero, pasando por el conducto 58. Las colas de la torre 48 se retiran, pasando por el conducto 61, a la torre 69, que se mantiene a una temperatura en la parte superior, de 182° C. una temperatura de fondo de 254° C., y una presión de 0,49 kg./cm². absoluta. La vasija acumuladora 73 se mantiene a una presión de 0,42 kg./cm² absoluta y una temperatura de 49° C. Se retiran aproximadamente 6199 litros por hora de producto tetrámero, pasando por el conducto 80, mientras que se retiran aproximadamente 318 litros por hora de polímeros densos pasando por el conducto 89, para otros usos.

En la siguiente tabla se resumen datos relativos a este aspecto específico:

20

POLIMERIZACION CATALITICA DE UNA CORRIENTE QUE CONTIENE PROPILENO, LITROS POR HORA

Componente de la corriente	Alimentación nueva (2)	Polímero devuelto (60)	Apagado (15x16)	Rendimiento de propano (67)	Polímero ligero (58)	Tetrámero de propileno (80)	Polímero denso (89)	Alimentación total (3 + 43)	Eff. de reacción total (25)
Propileno	15.900		1.113	1.590				17.013	2.703
Propano	19.080	3.975	13.197	19.080				36.252	36.252
Butanos	318		159	318				477	477
Polímero ligero		43.725			3.021			43.725	46.746
Tetrámero						6.201			6.201
Polímero denso							318		318
Total	35.298	47.700	14.469	20.988	3.021	6.201	318	97.467	92.697

API 15,6/15,62 C.

Límites de ebullición a C.

Presión de vapor Reid, kilogramos a 37,82 C.

9.699 8.093 4.770

177-232

0

280703



260763



5 Aunque ciertos ejemplos, estructuras, composiciones y fases del procedimiento se han descrito con fines ilustrativos, el invento no se limita a ellos. Pueden efectuarse variaciones y modificaciones incluidas dentro del alcance de la descripción y de las reivindicaciones, fácilmente por los expertos en esta técnica.

N O T A

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para polimerizar catalíticamente monómeros olefínicos a polímeros olefínicos de cadena larga, de estructura de cadena relativamente recta que contiene de unos 10 a unos 15 átomos de carbono por molécula, caracterizado por polimerizar dicho monómero olefínico en una zona de reacción en presencia de un catalizador para formar un producto que contiene dicho polímero deseado con un peso molecular intermedio entre los polímeros de peso molecular alto y de peso molecular bajo contenidos en dicho producto y separar dicho polímero deseado de dicho producto.

20

25

2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado porque dicho monómero olefínico es propileno.

30

3ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado además porque dicho catalizador es un catalizador sólido de ácido fosfórico, que contiene ácido pirofosfórico sobre Kieselguhr.



260763

4º.-Un procedimiento según el punto 2º, caracterizado además porque dicho polímero deseado es tetrámero de propileno.

5 5º.- Un procedimiento según el punto 1º, para producir una fracción de tetrámero de propileno, que hierve desde unos 170 a unos 225º C. por la polimerización catalítica de propileno, caracterizado por polimerizar una fracción hidrocarbonada que contiene propileno en presencia de un catalizador sólido de ácido fosfórico sobre Kieselguhr, a una temperatura de unos 125
10 a unos 275º C a una presión desde la atmosférica hasta aproximadamente 130 atmósferas y a una velocidad de carga que corresponde a una velocidad espacial horaria del líquido de desde 0,1 a unos 10 volúmenes de fracción hidrocarbonada por volumen de catalizador por hora, separar de los productos de la reacción
15 de polimerización componentes que no han reaccionado, separar polímeros de punto de ebullición ligero que hierven por debajo de unos 170º C. de los restantes polímeros de punto de ebullición alto, devolviendo al ciclo dicha fracción de polímeros de punto de ebullición ligero a la corriente de alimentación a
20 reactor, introducir dichos polímeros restantes en una columna de destilación en vacío en la cual se retira como producto que contiene esencialmente tetrámeros de propileno una fracción que hierve en la gama de 170º C. a unos 225º C.

25 6º.- Un procedimiento para polimerizar catalíticamente monómeros olefínicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en dibujo que se acompaña, y con los fines que



260763

se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

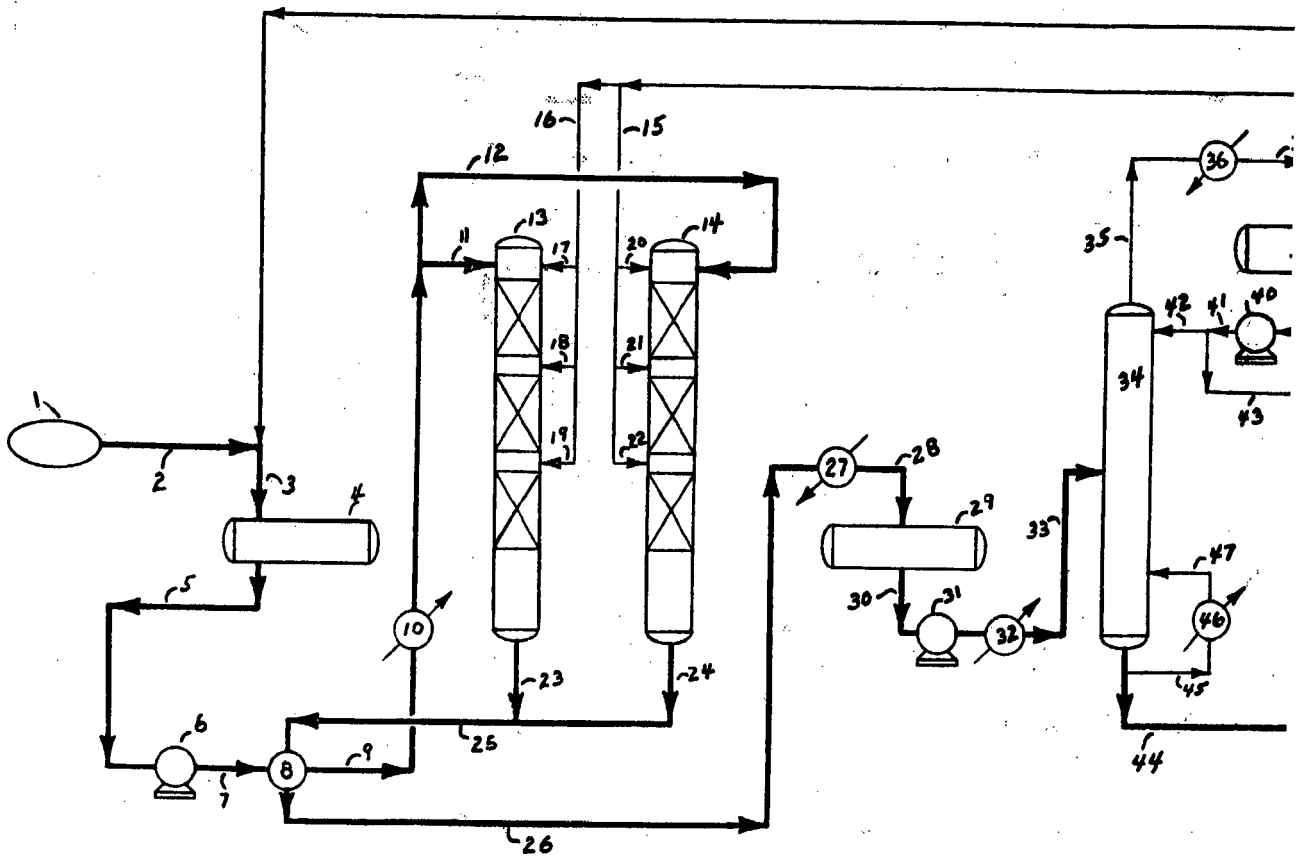
Madrid, 13 OCT. 1968

5

P.A.

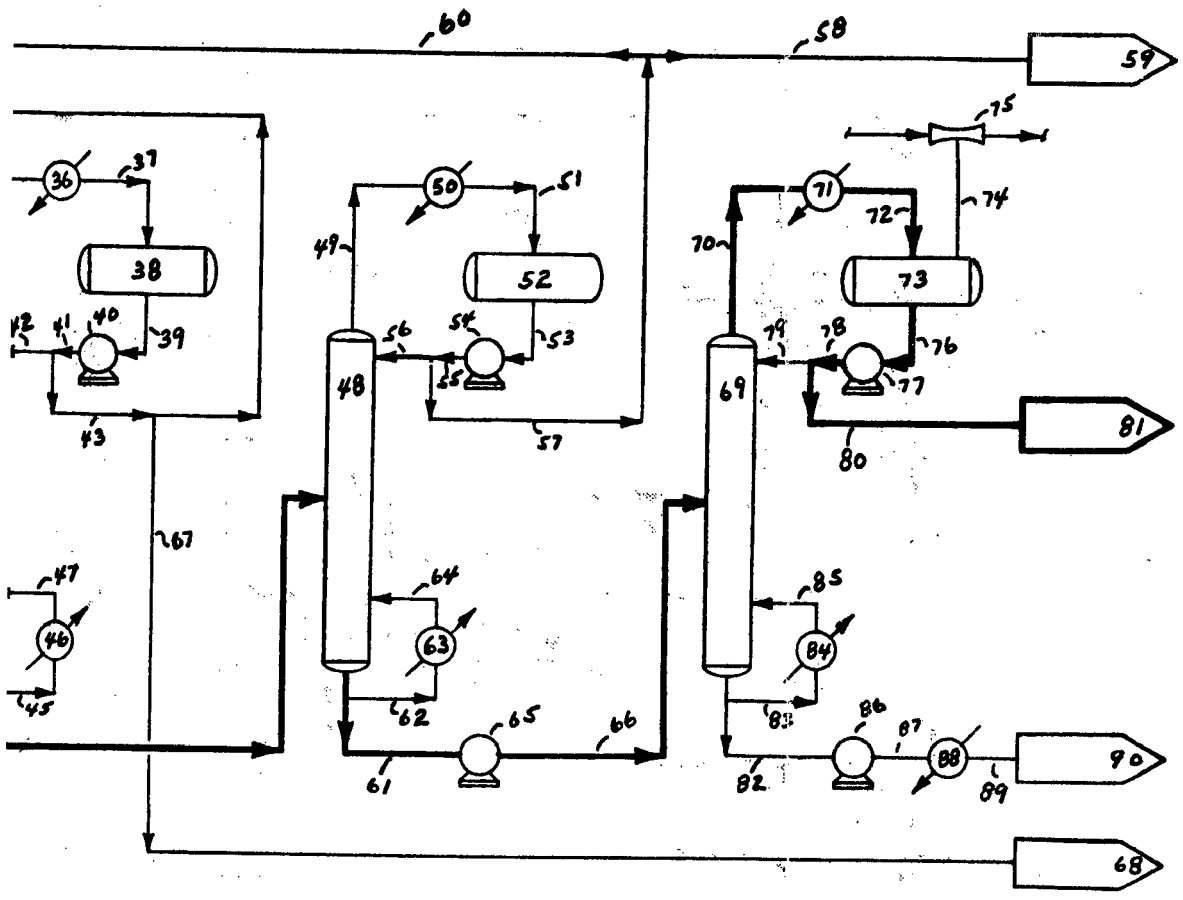
[Handwritten signature]

26.7.71





260783



[Handwritten signature]