



273632

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador" - - - - -

a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDRES E.C.2 (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento de polimerización que usa un catalizador perfeccionado.

Ha sido revelado en una solicitud de patente anterior un proceso para la polimerización de propileno en presencia de un metal alcalino catalizador a una temperatura de 35 a 140 grados centígrados y a una presión entre 1 y 100 atmósferas. Entre dichos metales alcalinos están comprendidos el litio, el sodio, el potasio, el rubidio y el cesio. Además de ello revela la patente citada que el metal alcalino puede ser utilizado formando una película en un soporte inerte, y está en ella referido el uso de carbonato de potasio en polvo.

Es un fin de la presente invención suministrar un catalizador de metal alcalino mejorado que puede ventajosamente ser empleado en la polimerización de una composición que con-



sista en, o comprenda un hidrocarburo olefínico teniendo como mínimo tres átomos de carbono por molécula, o una mezcla de tales olefinas.

5 En consecuencia la presente invención suministra una composición catalizadora que comprende sodio elemental o litio dispersado en un compuesto de anhídrido potásico. En general tales composiciones no son activas a menos que se traten a temperatura elevada, por lo cual es necesaria una temperatura superior a la del punto de fusión del elemento metal alcalino dispersado. Este tratamiento puede ser incor-
10 porado al método de obtener las dispersiones antes referidas o puede ser realizado a parte subsiguientemente.

15 Los compuestos de potasio convenientes son el hidróxido de potasio de ácidos minerales. Las sales de potasio convenientes de ácidos minerales son silicato, sulfato y halocidos; la sal preferida es el carbonato de potasio.

De los metales alcalinos comercialmente aprovechables, el sodio es el más fácilmente obtenido, por lo cual es el metal preferido para depositar en el soportador, inerte.

20 Según otro aspecto de la presente invención, esta suministra un proceso para la producción de un catalizador que comprende mezclados fundidos sodio o litio con un compuesto de anhídrido potásico.

25 Preferiblemente la fusión de sodio o litio es agitada vigorosamente con el compuesto de potasio de una forma finamente dividida. Convenientemente el compuesto de potasio estará en partículas de tamaño menor que 100 de malla B.S.S... Generalmente es deseable suministrar una cubierta de gas inerte, por ejemplo de nitrógeno, mientras la mezcla es efectuada a
30 parte.

La temperatura a que el metal alcalino es depositado en



el compuesto de potasio no es crítica. Generalmente a temperaturas próximas al punto de fusión del metal alcalino es necesaria una vigorosa agitación por un largo período de tiempo a la vez que es aplicado el metal elemental a muy alta temperatura. La temperatura debe en general ser elegida también teniendo en consideración una tendencia del compuesto de potasio a descomponerse, fundirse o incrustarse. Preferiblemente las condiciones para el compuesto de potasio son elegidas de modo que tales fenómenos no ocurran.

5
10 En general, el metal sodio será depositado en el compuesto de potasio a una temperatura de a lo menos 250 grados centígrados preferiblemente de 250 a 500 grados centígrados siendo el compuesto de potasio seleccionado conformemente. El metal litio debe en general ser depositado a una temperatura que
15 no exceda de los 225 grados centígrados.

La cantidad de metal elemental empleado está comprendida generalmente entre un 1 y un 20 por 100 en peso del compuesto de potasio, preferiblemente entre un 2 y un 7 por 100 y más preferiblemente aún, entre un 4 y un 6 por 100 del peso.

20 Es creído que bajo las condiciones de la preparación de catalizador descrita anteriormente el potasio metálico es liberado en un elevadamente estado de dispersión en la presencia del metal sodio por lo cual un catalizador de gran actividad polimerizadora es obtenido cuando puede ser formado por la
25 dispersión directa de metal potasio en un soporte.

Según otro aspecto de la presente invención un hidrocarburo olefinico que tenga por lo menos tres átomos de carbono por molécula es polimerizado solo con un poco de otro compues-



to polimerizable o copolimerizable en contacto con un catalizador, como se ha descrito anteriormente.

5 Generalmente un catalizador preformado es llevado en contacto con el hidrocarburo olefinico, pero esto no es esencial si las condiciones de polimerización son tales que el catalizador pueda formarse in situ y en este caso el sodio o litio elemental y un compuesto de potasio o compuestos como los antes citados pueden ser llevados a ponerse en contacto con el hidrocarburo olefinico.

10 El procedimiento objeto de la patente es particularmente conveniente para la polimerización de hidrocarburos olefinicos que tengan tres o más átomos de carbono, ya sea solos ya sea con a lo menos otro compuesto polimerizable o copolimerizable de productos de bajo peso molecular. Una provisión conveniente incluye propileno, isobutileno, butadieno e isopreno o mezclas de tales compuestos, o mezclas con etileno. Las alfaolefinas son de empleo preferible.

15 El proceso es de particular valia para efectuar la bimerización del propileno, conteniendo el producto generalmente una elevada porción de 4-metilpenteno-1.

20 También un elevado rendimiento de metilpentenos puede ser obtenido copolimerizando isobuteno y etileno. Así, relacionando la temperatura de reacción y la presión, pueden obtenerse elevados rendimientos de 2-metilpenteno-1 o 2-metilpenteno-2. Convenientemente el orden de presión parcial del etileno o isobuteno debe acomodarse desde 1:2 a 5:1 preferiblemente cerca de 1:1.

25 Generalmente temperaturas del orden de 100 a 400 grados



centígrados preferiblemente de 100-200 grados centígrados serán empleadas con arreglo a producir la polimerización deseable de mono-olefinas y temperaturas del orden de 10 a 50 grados centígrados son convenientes para la polimerización de dienos; estando escogida la temperatura en relación al caso de polimerización del monómero seleccionado.

Como anteriormente se ha establecido, el proceso puede ser empleado para la producción de bimeros en mayor proporción de propileno; en este caso la temperatura preferida de reacción será generalmente del orden de 100 a 200 grados centígrados y preferiblemente de 130 a 180 grados centígrados. Más elevada de alrededor de los 200 grados centígrados se forman polimeros, por ejemplo a temperaturas del orden de 200 a 300 grados centígrados pueden obtenerse propileno trimer y tetramer.

Según una aportación de esta invención se suministra un procedimiento para la producción de 4-metilpenteno-1 que comprende propileno polimerizado en contacto con un catalizador consistente en sodio elemental dispersado en un compuesto de anhídrido potásico, y recuperando el producto en un C6 fracción que consiste o contiene 4-metilpenteno-1.

Generalmente la presión de reacción debe ser por lo menos la atmosférica y puede subir a 3.000 kilogramos por decímetro cuadrado en medida. Preferiblemente la presión está entre 1000 y 2500 y más particularmente entre 1400 y 1700 unidades.

La polimerización puede ser efectuada a parte en un baño o en una cubeta continua y en el último caso a intervalos de velocidades entre 0.5 y 10 vueltas por hora, son preferidas.



La combinación de condiciones de polimerización empleadas deben ser seleccionadas de acuerdo con la reactividad del compuesto olefínico, la actividad del sistema catalizador y la naturaleza del producto requerido.

5 En ese aspecto de la invención, dirigido a la bimerización del propileno para producir metilpenteno, puede ser deseable para mejorar el superrendimiento de uno o más isómeros dados. En tal caso, y ello es otro nuevo aspecto del objeto de la patente, el propileno puede ser polimerizado

10 en contacto con el catalizador como anteriormente se ha descrito bajo condiciones de reacción que favorezcan la producción de un deseado metilpenteno isómero A. La polimerización producida o una fracción de ella es destilada con una recuperación desde (a) un C6 fracción de concentración mejorada de A y (b) una isomerización de fracción de provisión,

15 que es una fracción de concentración disminuida del deseado isómero A. Dicha isomerización de provisión es entonces sometida a isomerización, preferiblemente bajo condiciones que favorezcan la formación de un deseado isómero,

20 la isomerización producida es entonces destilada con recuperación de (a) un C6 fracción de concentración mejorada del deseado isómero B y (b) una fracción de reciclaje, que es una fracción de concentración disminuida del deseado isómero B. Esta fracción es reciclada hacia la etapa de isomerización.

25 Los isómeros A y B pueden ser iguales o distintos.

 Si se desea, la destilación de la polimerización producida puede efectuarse a parte con recuperación del inreactivo propileno y reciclaje de este propileno hacia la etapa de polimerización.



La reacción de isomerización referida antes puede usar algún catalizador convencional para la isomerización de C6 hidrocarburos olefínicos. Catalizadores convenientes son sílice, alúmina y arcillas naturales usualmente empleadas de 150 a 300 grados centígrados; sodio o potasio en alúmina usualmente empleado a una temperatura del orden de 150 grados centígrados o más arriba de 150 grados centígrados preferiblemente a temperaturas ambientes; catalizadores de ácido fosfórico soportado, por ejemplo de ácido fosfórico apomazado, empleado de 150 a 300 grados centígrados y ácidos heteropoli, usualmente empleados de 50 a 300 grados centígrados.

Después de un período de tiempo en uso, puede ser que la actividad de los catalizadores de acuerdo con la presente invención haya disminuido en tal grado que sea inaceptablemente baja. Ha sido establecido, y es un nuevo aspecto de la presente invención, que tratando el catalizador inactivo con hidrógeno a temperatura elevada por ejemplo del orden de 50 a 400 grados centígrados, convenientemente a 200 grados centígrados, se restablece la actividad del catalizador. Una presión conveniente del orden de 5 - 500 unidades por ejemplo 300 será empleada.

Si se desea, la reactivación puede hacerse a parte usando un gas constituido de hidrógeno junto con constituyentes inertes. Preferiblemente, cuando están presentes constituyentes inertes, el gas contiene a lo menos 25 moléculas por cien de hidrógeno, la proporción conveniente queda dentro del orden de 25 - 90 moléculas por cien de hidrógeno.



Un gas preferido es un último gas preformado. Convenientemente se usa un gas conteniendo 70 moléculas por cien de hidrógeno. Un gas típico debe consistir en 70 moléculas por cien de hidrógeno y 40 moléculas por cien de metano. Otros gases convenientes son los del último gas del vapor de craker, el último gas de craker catalítico y el último gas derivado de la deshidrogenación de hidrocarburos.

Se ha establecido además que si el catalizador o catalizadores regenerados de acuerdo con la presente invención son utilizados en presencia de hidrógeno, la fracción en que el catalizador requiere regeneración es reducida. Cualquier hidrógeno que comprenda gases de los antes citados es conveniente para usarse en este aspecto de la invención. Como se ha establecido antes, los catalizadores de la presente invención son particularmente convenientes para la bimerización del propileno. Sin embargo, un manantial provechoso comercialmente de propileno frecuentemente contiene ciertas cantidades de oleo y metilacetileno. Estos compuestos son constituyentes indeseables de la provisión y deben ser separados por hidrogenación selectiva. El hidrógeno contenedor de propileno fluido naciendo de tal camino es una provisión conveniente para este aspecto de la invención.

Si se desea, el proceso de polimerización de acuerdo con la presente invención puede efectuarse a parte en presencia de un normalmente gaseoso hidrocarburo parafínico tal como el metano, etano, e propano. El normalmente gaseoso hidrocarburo parafínico puede ser agregado a la provisión antes



del ingreso en el reactor de polimerización, y puede ser agregado separadamente a este reactor. Es ventajoso, por ejemplo cuando el propileno es la provisión, usar un producto refinado en el cual la normalmente parafina gaseosa está ya presente. En este aspecto, un producto refinado 5 contenedor de propileno y propano es una provisión deseable. La proporción relativa de polimerización alimentada por normalmente gaseosas parafinas puede variar entre anchos límites. Un alimento muy conveniente es una porción de C_3 obtenido de una unidad de corriente de craker; tal 10 porción generalmente contiene cerca de 65 por 100 de propileno.

El proceso puede ser efectuado a parte tanto en presencia como en ausencia de un disolvente normalmente líquido. Los disolventes preferidos son los hidrocarburos por 15 ejemplo parafinas normalmente líquidas o con n-eptano son particularmente convenientes.

La invención puede ser más claramente comprendida haciendo referencia a los ejemplos siguientes.

E J E M P L O 1

20 Un catalizador fué preparado por secado en vacío de carbonato de potasio, 75 gramos, menor de 100 malla BSS a 400 grados centígrados y 0.3 milímetros de mercurio, y agregando a esto 3.5 gramos de sodio metálico a 400 grados centígrados bajo una cubierta de nitrógeno, siendo la mezcla 25 agitada vigorosamente durante 30 minutos.

71 gramos del catalizador resultante, conteniendo 0.09 átomos por gramo de metal alcalí libre fueron cargados en

27363279



un autoclave y admitido en éste propileno a una presión de 1700 psig. La reacción de polimerización fué efectuada a parte a 160 grados centígrados 24 horas y la fracción de hexeno resultante destilada de los productos enfriados. 321

5 gramos de hexenos fueron obtenidos representando aproximadamente un 95 por 100 de conversión de propileno y el análisis por gas cromatógrafe han revelado la siguiente composición.

	4-metilpenteno-1	74,8	por 100	en	pese
10	4-metilpenteno-2	17,4	"	"	"
	2-metilpenteno-1	4,1	"	"	"
	2-metilpenteno-2	1,2	"	"	"
	n-hexenos	2,2	"	"	"

E J E M P L O 2

15 Un catalizador fué preparado por el método expuesto en el ejemplo 1 usando sulfato de potasio como material de soporte. 175,5 gramos del catalizador conteniendo 0,21 átomos por gramo de metal alcalino libre fueron cargados en un autoclave como en el ejemplo, y agregado propileno a una presión de 1.500 unidades. La reacción de polimerización fué

20 efectuada a parte a 160 grados centígrados durante 18 horas y se obtuvieron 100 gramos de un producto de hexeno de la siguiente composición.

	4-metilpenteno-1	73,4	por 100	en	pese
25	4-metilpenteno-2	16,8	"	"	"
	2-metilpenteno-1	4,5	"	"	"
	2-metilpenteno-2	2,2	"	"	"
	n-hexenos	3,1	"	"	"

E J E M P L O 3



Este ejemplo se incluye con el propósito solamente comparativo e ilustra la necesidad de actividad de las composiciones catalíticas que comprendan sodio elemental dispersado con materiales de soporte fuera del objeto de la presente invención.

En cada caso el catalizador fué preparado seco por vacio del material de soporte a 400 grados centígrados 0.3 miligramos de mercurio y el sodio metálico dispersado en éste a 400 grados centígrados. Los catalizadores se cargaron en un autoclave y se agregó propileno a una presión de 1,500 unidades. La temperatura del reactor fué mantenida a 160 grados centígrados y después de 18 horas, en ningún caso había ocurrido reacción.

El catalizador usado en este ejemplo tenía la siguiente composición:

- a) 6.8 per 100 de dispersión de sodio metálico en carbonato de sodio
- b) 4.5 per 100 de dispersión de sodio metálico en carbonato de calcio
- c) 3 per 100 de dispersión de sodio metálico en sulfato de sodio

E J E M P L O 4

Un catalizador consistente en cantidades variadas de sodio metálico en carbonato de potasio fué preparado de acuerdo con el método expuesto en el ejemplo 1. Cada catalizador fué entonces usado en unos procesos continuos para la polimerización del propileno en los cuales el intervalo de velocidad del propileno fué 1 vuelta per hora, la presión 1,500 unidades y la temperatura fué 160 grados centígrados. La tabla



a continuación expuesta dá los rendimientos en gramos de hexenos obtenidos per hora 1 per átomo per gramo de metal alcalí libre en el carbonato de potasio y 2 per litro de espacio reactor. Los datos ilustran el ventajoso uso de dispersión de sodio en carbonato de potasio en el orden de 2 a 7 y preferiblemente de 4 a 6 per cien en peso.

Percentaje de dispersión de sodio.	Rendimiento per hora per átomo gramo de metal alcalí libre.	Rendimiento per hora per litro de espacio reactor.
1	300	110
2	220	220
3	150	320
4 ¹ / ₂	130	340
6	100	340
8	90	310

EJEMPLO 5

Este ejemplo se incluye con propósito comparativo solamente. Una serie de catalizadores que comprendan potasio metálico dispersado en carbonato de potasio o carbonato de sodio, preparados de la manera expuesta en el ejemplo 1 y usados en la polimerización del propileno bajo las condiciones expuestas en el ejemplo 4, dió rendimientos máximos de 65 y 53 gramos de hexenos respectivamente en átomo per gramo de potasio libre. Estos resultados se obtuvieron usando un 8 per 100 de dispersión de potasio metálico en carbonato de potasio y un 8.5 per 100 en peso de dispersión de metal potasio en



carbonato de sodio.

5 Este en comparación con la segunda columna de la tabla anterior demuestra que un catalizador obtenido por dispersión de metal potasio ya sea en carbonato de potasio ya sea en carbonato de sodio es mucho menos activo que un catalizador obtenido por dispersión de sodio metálico en carbonato de sodio para promover la polimerización del prepileno bajo análogas condiciones de reacción.

E J E M P L O 6

10 Este ejemplo ilustra el uso de un catalizador obtenido por dispersión de sodio metálico en carbonato de potasio en la polimerización del isobutileno.

15 El catalizador fué preparado por dispersión de 3,4 gramos de sodio metálico en 91 gramos de carbonato de potasio, el cual había sido secado al vacío a 400 grados centígrados con mezclado continuo a 400 grados centígrados.

20 El catalizador fué cargado en un autoclave y agregado isobutileno a una presión de 150 unidades. La reacción fué efectuada a parte a 175 grados centígrados durante 20 horas y dió 145 gramos de una producción en C_8 en cuyo análisis fué demostrado un contenido del 82 por 100 en peso de 2,4,4-trimetil-pentene-1 y de 13 por 100 en peso de 2,4,4-trimetilpentene-2.

E J E M P L O 7

25 4 gramos de sodio metálico fueron mezclados mecánicamente con 100 centímetros cúbicos de carbonato de potasio anhidro de mallas de 100 BSS malla a 360 grados centígrados. Un litro



5 tre de catalizador fué cargado en un autoclave oscilatorio de acero limpio y el sistema fué calentado a 170 grados centígrados. Fué alimentado isobutene a una presión de 500 kilogramos en medida, y después de eso, etilene a una presión de 3.000 kilogramos en medida. La reacción fué realizada en continuo durante 20 horas a la temperatura de 170 grados centígrados descendiendo las presiones durante este periodo a 1000 kilogramos en medida.

10 Los productos y gases condensables fueron reunidos con acetona aprisionados con CO₂ sólido frío. Los contenidos fueron deducidos calentando a la temperatura ambiente para recuperar los volátiles incluyendo los hidrocarburos C₄. El residuo fué destilado en una teórica columna plana para recebrar de 32 a 66 grados centígrados una fracción que fué analizada per gas cromatográfico. Esta fracción era del 70 per 100 del peso normal del líquido producto de reacción.

15 Este producto contenía:

2-metilpentene-1	52 per 100 en peso
2-metilpentene-2	48 per 100 en peso

E J E M P L O 8

20 Sodio metálico fué dispersado en silicate de potasio anhidro a 360 grados centígrados para dar una dispersión de 0.15 átomos por gramo de metal alcalí per 100 gramos de composición. 112,5 gramos de la dispersión fueron colocados en un autoclave de un litro y al propilene reaccionado en presencia de este a 160 grados centígrados y 1.500 unidades. Después de 18 horas 65,5 gramos de hexenos fueron obtenidos con un contenido

25

4-metilpentene-1	86,5 per 100 en peso
4-metilpentene-2	4,7 per 100 en peso



2-metilpenteno-1	6,1 per 100 en pese
2-metilpenteno-2	0,5 per 100 en pese
n-hexenos	2,2 per 100 en pese

E J E M P L O 9

100 gramos de hidróxido de potasio fueron secados en una bomba autoclave de 3 litros a 400 grados centígrados y 0,1 milímetros de presión durante 2 horas en cual tiempo el 15 per 100 per pese de agua fué recuperado. 5 per 100 en pese de sodio metálico fué agregado al hidróxido de potasio en la bomba y calentado con vibración a 400 grados centígrados durante 4 horas. El propileno fué reaccionado en presencia del catalizador así formado a 160 grados centígrados y 1.800 unidades de presión y 45,6 gramos de hexeno fueron obtenidos conteniendo

4-metilpenteno-1	76,9 per 100 en pese
4-metilpenteno-2	10,8 per 100 en pese
2-metilpenteno-1	6,7 per 100 en pese
2-metilpenteno-2	1,1 per 100 en pese
n-hexenos	1,4 per 100 en pese

E J E M P L O 10

litio fué dispersado en carbonato de potasio seco bajo un atmósfera de Argón a 250 grados centígrados. Una dispersión fué obtenida conteniendo 0,06 átomos per gramo de metal alcalí per 100 gramos de composición. 57,6 gramos de la dispersión fueron colocados en un autoclave de 1 litro y el propileno reaccionado en este, presente a 150 grados centígrados y 1.700 unidades de presión produjo 40,4 gramos de hexenos conteniendo



	4-metilpentene-1	86,3 per 100 en pese
	4-metilpentene-2	3,9 per 100 en pese
	2-metilpenteno-1	5,2 per 100 en peso
	2-metilpentene-2	0,4 por 100 en pese
5	n-hexenos	1, per 100 en pese

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

10 1.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, aplicable a la polimerización de hidrocarburos olefínicos que tengan por lo menos tres átomos de carbene por molécula, el cual comprende el contacto de dicho olefino, ya sea solo ya sea mezclado con una parte de otro polimerizable o copolimerizable compuesto, con
15 un catalizador que comprenda sodio elemental o litio dispersado en un compuesto de potasio anhidro.

20 2.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, tal como el especificado en 1 en el cual el olefino es un mono-olefino y la temperatura de reacción es del orden de 100 a 400 grados centígrados.

25 3.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, tal como el especificado en 1 y 2 en el cual esté propileno en contacto con un catalizador del tipo reivindicado en 1 a una temperatura entre 100 y 200 grados centígrados y una fracción de metilpenteno sea recuperada de los productos de reacción.



4.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, tal como el especificado en 1, en el cual isobutano y etileno son copolimerizados y una fracción rica en metilpentano es recuperada.

5 5.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, tal como el especificado en 1 y 4, caracterizado por el hecho de que el metilpenteno recuperado es 4-metilpenteno-1.

10 6.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, tal como el especificado en 1 a 5 en el cual la proporción de presiones parciales de etileno e isobuteno repasan entre 1:2 a 5:1.

15 7.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, tal como el especificado en 1 que comprende la polimerización de propileno bajo condiciones que favorecen la producción de un deseado metilpenteno isomero A, destilación del producto polimerizado en una fracción de este con recuperación de (a) un C₆ fracción de concentración mejorada de A y (b) una isomerización de la provisión sometiendo
20 de dicha isomerización de provisión a isomerización preferiblemente bajo condiciones que favorecen la formación de un isomero deseado, destilación del producto de isomerización con la recuperación de (c) una C₆ fracción de concentración mejorada del isomero B deseado y (d) una fracción de reciclado, y reciclado de dicha fracción de reciclado a la etapa de isomerización.
25

8.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador, tal como el reivindicado en 1 a 7, caracte-



rizado por el hecho de que los dos isómeros A y B son iguales.

5 9.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarbones con catalizador, tal como el especificado en 1 a 8 en el cual la polimerización es efectuada a parte en presencia de hidrógeno agregado.

10 10.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarbones con catalizador, tal como el especificado en las reivindicaciones 1 a 9 en el cual la polimerización es efectuada a parte en presencia de un normalmente gaseoso hidrocarbóno parafínico, por ejemplo propano.

15 11.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarbones con catalizador, tal como el especificado en 1 a 10, caracterizado por el hecho de que el catalizador empleado para la polimerización de alfa-olefinas es una composición catalítica que comprende sodio elemental o litio dispersado en un compuesto de potasio anhidro.

20 12.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarbones con catalizador, tal como el especificado en 1 a 11, caracterizado por el hecho de que de la composición catalítica forma parte como compuesto de potasio una sal de un ácido mineral.

25 13.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarbones con catalizador, tal como el especificado en 1 a 12, en el cual el compuesto de potasio de la composición catalítica es el carbonato potásico.

14.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarbones con catalizador, tal como el especificado en 1 a 13, en el cual el sodio elemental o el litio está dispersado



en el compuesto de potasio de la composición catalítica en una proporción entre 1 y 20 per 100 del peso de dicho compuesto de potasio;

5) 15.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos, con catalizador, tal como el especificado en 1 a 14 en el cual la cantidad de sodio e de litio de la composición catalítica se halla comprendida entre el 2 y el 7 per 100 del peso de la misma.

10 16.- Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos, con catalizador, tal como el especificado en 1 a 15, caracterizado por el hecho de que la polimerización es efectuada a parte en presencia de un catalizador reactivado por tratamiento del mismo con hidrógeno libre que contenga gas a una temperatura del orden de 50 a 400 grados centígrados.

17.- "Un procedimiento de polimerización de hidrocarburos con catalizador".

Consta la presente memoria de diecinueve hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 19 de Diciembre de 1961.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,