

324656



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION DE HIDROCARBUROS DE OLEFINAS".

=====

5

La presente invención se refiere a la producción de hidrocarburos de olefinas. En un aspecto, se refiere a un procedimiento de transformación múltiple para producir una olefina que tenga una mayor o menor longitud deseada de cadena de carbono partiendo de una olefina similar de distinta longitud de cadena. En otro aspecto, la invención se refiere a instalaciones para una transformación múltiple con el fin de producir una o más olefinas de mayor o menor longitud de cadena partiendo de una olefina particular ali-

324656



10

mentada o de una pluralidad de olefinas alimentadas.

15

Los hidrocarburos de olefina tienen muchas aplicaciones. Por ejemplo, las olefinas más ligeras, como el etileno y el propileno, pueden ser polimerizadas en polímeros sólidos polivalentes. Las olefinas de peso intermedio, como por ejemplo el buteno y el penteno, pueden ser empleadas en alquilación para producir valiosos componentes de gasolina. Las olefinas más pesadas, como las que tienen de 10 a 16 átomos de carbono por molécula, son útiles para la producción de compuestos detergentes. Se dan casos en los cuales el número y las cantidades de las olefinas obtenibles no coinciden con las variedades y cantidades de las olefinas necesarias. En tales casos, el procedimiento de transformación es extremadamente valioso para convertir una olefina particular en olefinas de un peso molecular superior e inferior.

25

Un objeto de la presente invención es el de producir olefinas de una longitud deseada de cadena de carbono y en cantidades deseadas partiendo de olefinas obtenibles.

30

Otro objeto de la presente invención es el de transformar un hidrocarburo acíclico por contacto con un catalizador de conversión para producir hidrocarburos de un peso molecular superior e inferior, pero con un predominio de hidrocarburos de más elevado peso molecular.

35

Otro objeto de la presente invención es el de producir olefinas lineales de cadena larga por transformación, partiendo de olefinas lineales de cadena relativamente corta.

40

Otro objeto de la presente invención es el de producir una corriente de olefinas empleada en la preparación de detergentes.

Según la presente invención, se convierten las ole-

324656



finas en productos de cadena de carbono deseada más larga y/o más corta poniendo en contacto una primera olefina con un catalizador de transformación en una primera zona de transformación, para producir una segunda olefina más ligera que la primera olefina y una tercera olefina más pesada que la primera olefina, poniendo en contacto la tercera olefina con un catalizador de transformación en una segunda zona de transformación para producir cantidades adicionales de la primera olefina y una cuarta olefina más pesada que la tercera olefina, separando cantidades de la primera olefina del producto efluente de la segunda zona de transformación para alimentar la primera zona de transformación, y separando cantidades de la tercera olefina del producto afluente de la primera zona de transformación para alimentar la segunda zona de transformación. El procedimiento de la presente invención resulta particularmente útil cuando está prevista una pluralidad de zonas de transformación y se realizan las separaciones necesarias para producir una pluralidad de corrientes de olefina que son alimentadas a la zona de transformación más adecuada para su ulterior transformación, y cuando una pluralidad de productos está disponible para ser extraída en varios puntos.

Se explican catalizadores y condiciones adecuados para la transformación en las Patentes estadounidenses núm. 94.996 depositada el 13 de marzo de 1.961, núm. 312.209, depositada el 27 de septiembre de 1.963, y núm. 307.371 depositada el 9 de septiembre de 1.963. Son ejemplos de catalizadores adecuados el molibdato de cobalto sobre alúmina, el óxido de tungsteno sobre sílice, y el hexacarbonilo de tungsteno o de molibdeno sobre sílice, sílica-alúmina o alúmina. La presente invención no se limita al uso de un catalizador específico de transformación, sino que puede utilizarse cualquier

324656

31



75 catalizador adecuado para la transformación de olefinas. En la práctica de la presente invención, pueden emplearse el mismo catalizador o catalizadores distintos de transformación en las distintas zonas que forman parte del sistema total de dismutación.

80 Además, según la presente invención, están previstos instalaciones para transformación, separar, alimentar y recuperar olefinas para producir una olefina de la cadena de carbono deseada más larga y/o más corta. Según la presente invención, la instalación de transformación de olefinas adecuada comprende tres reactores de transformación, medios para separar el efluente de los tres reactores y medios para
85 alimentar cada olefina individual separada al reactor particular más adecuado para la transformación de dicha olefina. Una instalación típica según la presente invención comprende un primero, un segundo y un tercer reactor de transformación, medios para separar cantidades de una segunda olefina del
90 efluente del primer reactor y para alimentar la segunda olefina al segundo reactor, medios para separar cantidades de una primera olefina y de una tercera olefina del efluente del segundo reactor y medios para alimentar la primera olefina al primer reactor y para alimentar la tercera olefina al tercer
95 reactor.

En el dibujo:

100 La figura 1ª, es un diagrama esquemático de proceso que ilustra un sistema para la transformación de olefinas en una serie de reactores, con una columna separada de destilación, para obtener los productos y las alimentaciones de cada reactor individual.

La figura 2ª, es un diagrama esquemático de proceso de un sistema donde una sola columna de destilación es ali

324656

31



105

mentada con el efluente de todos los reactores de transfor-
mación y las alimentaciones para los distintos reactores, y
donde las tuberías de extracción de los productos de olefi-
na comunican en los puntos adecuados en una batería de sepa-
ración asociada a la columna de separación.

110

En la figura 1ª, está prevista una tubería de ali-
mentación (1) para la alimentación de propileno procedente
de una fuente adecuada (no representada), o para la extrac-
ción de propileno. La alimentación se combina con el produc-
to de la parte superior de la columna de propileno (B) y se
verifica por el conducto de alimentación (2) al reactor de

115

propileno (C). El efluente del reactor de propileno (C) sale
por la tubería (3) y entra por la tubería (4) en la columna-
de etileno (A). El producto de la parte superior de la colum-
na de etileno (A), que comprende etileno es extraído por la
tubería (5), mientras que el producto de la cuba, que com-

120

prende toda olefina más pesada que el etileno, entra por la
tubería (6) en la columna de propileno (B). Como se ha dicho
anteriormente, el producto de la parte superior de la colum-
na (B) de propileno se combina con la alimentación de la tu-
bería (1) y es alimentado por la tubería (2) al reactor de

125

propileno (C). El producto de la cuba de la columna de pro-
pileno (B), que comprende las olefinas más pesadas que el
propileno, pasa por la tubería (7), combinado con toda ole-
fina alimentada por las tuberías (17, 20 y 23), y entra por
la tubería (8) en la columna de buteno (D). El producto de la

130

parte superior de la columna de buteno (D), que comprende
buteno, es alimentado por la tubería (9) al reactor de bute-
no (E). El efluente del reactor de buteno (E), que comprende
propileno, buteno sin reaccionar y penteno, es alimentado por
las tuberías (10 y 4) a la columna de etileno (A). El produc-

324656

31



135 to de cuba que comprende las olefinas más pesadas que el buteno, pasa por la tubería (11), combinado con toda olefina alimentada por la tubería (26), y es alimentado por la tubería (12) a la columna de penteno (F). El producto de la parte superior de la columna de penteno (F), que comprende penteno, es alimentado por la tubería (13) al reactor de penteno (G) y el efluente de este reactor, que comprende buteno, penteno sin reaccionar y hexeno, entra por la tubería (14) y la tubería (4) en la columna de etileno (A). El producto de cuba de la columna de penteno (F), que comprende olefinas más pesadas que el penteno, entra por la tubería (15) en la columna de hexeno (H). El producto de la parte superior de la columna de hexeno (H), que comprende hexeno, entra por la tubería (16) en el reactor de hexeno (I) y el efluente de este reactor, que comprende penteno, hexeno sin reaccionar y hepteno, entra por las tuberías (17 y 8) en la columna de buteno (D). El producto de cuba de la columna de hexeno (H), que comprende las olefinas más pesadas que el hexeno, entra por la tubería (18) en la columna de hepteno (J). El producto de la parte superior de la columna de hepteno (J), que comprende hepteno, pasa al reactor de hepteno (K) por la tubería (19), mientras que el efluente de este reactor, que comprende hexeno, hepteno sin reaccionar y octeno, entra por las tuberías (20 y 8) en la columna de buteno (D). El producto de cuba de la columna de hepteno (J), que comprende las olefinas más pesadas que el hepteno, pasa por la tubería (21) a la columna de octeno (L). El producto de la parte superior de la columna de octeno (L), que comprende octeno, entra por la tubería (22) en el reactor de octeno (M), cuyo efluente, que comprende hepteno, octeno sin reaccionar y noneno, entra por las tuberías (23 y 8) en la columna de buteno (D). El producto de cuba de

324656



la columna de octeno (L), que comprende las olefinas más pesadas que el octeno, entra por la tubería (24) en la columna de noneno (N). El producto de la parte superior de la columna de noneno (N), que comprende noneno, entra por la tubería (25) en el reactor de noneno (O), cuyo efluente, que comprende de octeno, noneno sin reaccionar y toda olefina más pesada, entra por las tuberías (26 y 12) en la columna de penteno (F). El producto de cuba de la columna de noneno (N), que comprende de las olefinas más pesadas que el noneno, entra por la tubería (27) en el fraccionador final (P), cuyo producto de parte superior comprende olefinas $C_{10}-C_{16}$, mientras que el producto de cuba comprende olefinas C_{17} y superiores.

Para cada reactor, están previstos adecuados conductos de entrada y de extracción provistos de válvulas : el conducto (1) que comunica con la tubería (2) para el reactor de propileno (C), el conducto (31) que comunica con la tubería (9) para el reactor de buteno (E), el conducto (32) que comunica con la tubería (13) para el reactor de penteno (G), el conducto (33) que comunica con la tubería (16) para el reactor de hexeno (I), el conducto (34) que comunica con la tubería (19) para el reactor de hepteno (K), el conducto (36) que comunica con la tubería (22) para el reactor de octeno (M) y el conducto (37) que comunica con la tubería (25) para el reactor de noneno (O). Se verá por el sistema así descrito que una o más olefinas pueden ser alimentadas en el punto adecuado para alimentar el reactor de dicha olefina, y que las olefinas pueden ser extraídas en cualquier punto de extracción deseado. Cuando se dispone de corrientes mixtas de olefinas, ellas pueden ser alimentadas en un punto deseado al sistema de separación, por ejemplo por la tubería (41) a la columna de etileno (A), por la tubería (42) a la columna de buteno (D) y por la tubería (43) a la columna de penteno (F).

324656



200 Cuando el etileno no es un producto deseado, o cuando el etileno es producido en cantidades superiores a la cantidad deseada, todo el etileno que pasa por la tubería (5), o una parte del mismo, es conducido a un reactor (50) de dimerización o de polimerización. En el reactor (50) se produce una olefina de alto peso molecular partiendo de etileno y el producto entra en la columna de etileno (A) para permitir la extracción de las olefinas más pesadas y el reciclado del etileno sin convertir. Son adecuados catalizadores de dimerización o polimerización, por ejemplo, el óxido de níquel, el sulfato de níquel y el cloruro de níquel. Se explica un adecuado proceso de dimerización en las Patentes estadounidenses num. 2.581.228 (1952) concedida a Bailey y otros, núm. 2.381.198 (1945), concedida a Bailey y otros, y en otras más.

215 Cuando las olefinas más pesadas no son deseadas como productos o cuando son producidas en cantidades superiores a las necesarias, dichas olefinas pueden ser craqueadas para producir olefinas más ligeras para su ulterior tratamiento en el sistema, por ejemplo en los reactores de craqueado (44) y (46). Los productos craqueados pueden ser alimentados a la parte adecuada del sistema de separación, con o sin separación previa.

220 En la figura 2ª, los reactores de transformación de olefinas (51, 52, 53, 54, 56, 57 y 58) comunican en un sistema con las columnas de destilación fraccionada (61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 y 69). Están previstos un reactor de dimerización (71) similar al reactor (50) de la figura 1ª, y un reactor de craqueado (72), similar a los reactores de craqueado (44 y 46) de la figura 1ª. Puede usarse, como se muestra, un solo reactor de craqueado, o bien reactores separados si así se desea, para los productos de la parte superior y de

324656



la cuba de (69).

230

En el sistema de la figura 2ª, una o más olefinas son alimentadas por uno más de los conductos de alimentación y de extracción (73, 74, 75, 76, 77, 78 y 79), siendo extraídos los productos adecuados de olefina por uno de los conductos (81, 82 u 83).

235

En un ejemplo según la presente invención, los reactores de la figura 1ª son alimentados con una cantidad de catalizador disponible en el comercio que comprende 12.8:3.8:83.4 MoO₃-CoO-Al₂O₃ y que tiene un área de superficie de 208 m²/g y un diámetro de poros de 96 Å, y activado a 538º C en aire durante aproximadamente 5 horas. Cada uno de los reactores es hecho funcionar a 163º C. Se alimenta propileno por la tubería (1), se extrae una corriente que comprende olefinas C₁₀ a C₁₆ por la tubería (28), se extrae una corriente que comprende olefinas C₁₇ y más pesadas por la tubería (29) y se extrae etileno por la tubería (5). Las cantidades de las distintas corrientes están indicadas en la tabla I en unidades de pesos relativos. Los números de las corrientes corresponden a los números de la figura 1ª. Las condiciones de temperatura y de presión en las distintas columnas de destilación fraccionada están indicadas en la Tabla II.

240

245

250

=.=.=.=.=

TABLA I

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
Etileno			1190	1,272	1272					68						
Propileno	3000	9250	5305	6,250	6,250					731						
Butenos			2588	7,016		7,016	7,016	7,061	7061	4062						
Pentenos			167	4,028		4,028	4,269			1320	4,269	4,280	4280	2541		
Hexenos				955		955	2,084			406	2,084	2,097		549	2097	2097
Heptenos				711		711	1,935			474	1,934	1,947		237	1947	
Octenos				298		298	557				557	576		298	576	
Nonenos				61		61	263				264	288		61	288	
$C_{10}H_{20}-C_{16}H_{32}$							793				793	959			959	
$C_{17}H_{34+}$							727				727	769			769	
Total	3000	9250	9250	20,591	1272	19,319	13,069	17,689	7061	7061	10,628	10,916	4280	4280	6636	2097
Temperatura, °C					-21	107	153		131		220	179		275	226	
Presión, atm. absolutas					23,8				23,8		23,8			23,8		

324656

310



TABLA I (Continuación)

	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(51)
Etileno														
Propileno														
Butenos	14			10			21							
Pentenos	142			73			26			11				
Hexenos	980			117			32			13				
Heptenos	168	1947	1947	1023			33			13				
Octenos	61	576		156	576	576	42			19				
Nonenos	29	288		131	288		42	288	288	24				
$C_{10}H_{20}-C_{16}H_{32}$	283	959		190	959		320	959		166	959	959		769
$C_{17}H_{34+}$	420	769		247	769		60	769		42	769			769
Total	2097	4539	1947	1947	2592	576	576	2016	288	288	1728	959	769	
Temperatura, °C		318	165		263	190		313	225		352	320	440	40
Presión, atm. absolutas			5,1			5,1			5,1		5,1			23,8

324656



39
 3 2 4 6 5 6
 3 2 4 6 5 6

TABLA II

<u>Columna</u>	<u>Etileno</u>	<u>Propileno</u>	<u>Buteno</u>	<u>Penteno</u>	<u>Hexeno</u>	<u>Hepteno</u>	<u>Octeno</u>	<u>Noneno</u>	<u>Fraccionador final</u>
Presión atm. abs.	23,8	23,8	23,8	23,8	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Temperatura de la parte superior 9C	-21	62	131	179	226	166	197	226	321
Temperatura de la parte inferior 9C	107	153	220	275	316	263	313	352	439

324656

31



324656

324656



295

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

300

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

305

N O T A :
=====

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

310

1). Procedimiento para la transformación de hidrocarburos de olefinas, para transformar cuando menos dos alquenos cada uno en un alqueno de más y en un alqueno de menos átomos de carbono por molécula por contacto con un catalizador en condiciones de transformación, c a r a c t e r i z a d o por comprender la transformación de un primer alqueno, en una primera zona de reacción, en un segundo alqueno que tiene menos átomos de carbono y un tercer alqueno que tiene más átomos de carbono por molécula que dicho primer alqueno, la transforma-

315

320



ción de dicho tercer alqueno, en una segunda zona de reacción, en dicho primer alqueno y en un cuarto alqueno que tiene más átomos de carbono por molécula que dicho tercer alqueno, y la conducción de una parte cuando menos de dicho primer alqueno de dicha segunda a dicha primera zona de reacción.

325 2). Procedimiento para la transformación de hidrocarburos de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho cuarto alqueno es conducido a una tercera zona de reacción y transformación en dicho tercer alqueno y en un quinto alqueno que tiene más átomos de carbono por molécula que dicho cuarto alqueno, y conducirse cuando menos una parte de dicho tercer alqueno de dicha tercera a dicha segunda zona de reacción.

335 3). Procedimiento para la transformación de hidrocarburos de olefinas, según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que dichos alquenos tienen de 3 a 9 átomos de carbono por molécula.

340 4). Procedimiento para la transformación de hidrocarburos de olefinas, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que dichos primero, segundo y tercer alquenos son respectivamente propileno, etileno y un buteno.

345 5). Procedimiento para la transformación de hidrocarburos de olefinas, según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que dicho cuarto alqueno es un penteno.

350 6). Procedimiento para la transformación de hidrocarburos de olefinas, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, y de detención en un dispositivo que comprende dos reactores catalíticos y tres fraccionadores de tipo conocido, caracterizado por comprender, en combinación, un primero y un segundo reactor catalítico, un primero, un segundo y un

324656



tercer fraccionador, conductos que establecen comunicación entre la salida de cada reactor y una entrada en dicho primer fraccionador, conductos que establecen comunicación entre el primero y el segundo fraccionador, conductos que establecen comunicación entre dicho segundo fraccionador y la entrada de dicho primer reactor, conductos que establecen comunicación entre el segundo y el tercer fraccionador, y conductos que establecen comunicación entre dicho tercer fraccionador y la entrada de dicho segundo reactor.

7). Procedimiento para la transformación de hidrocarburos de olefinas, según la reivindicación 8), caracterizado por comprender además un tercer reactor y un cuarto fraccionador, conductos que establecen comunicación entre dicho tercero y dicho cuarto fraccionador, conductos que establecen comunicación entre dicho cuarto fraccionador y la entrada de dicho tercer reactor, y conductos que establecen comunicación entre la salida de dicho tercer reactor y la entrada de dicho primer fraccionador.

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS DE OLEFINAS".

==..==..==..==..==..==..==..==..==

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,

324656



que consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y dibujos que con la misma se acompañan.

MADRID, 25 MAR. 1966

P. A.

Modesto Polo

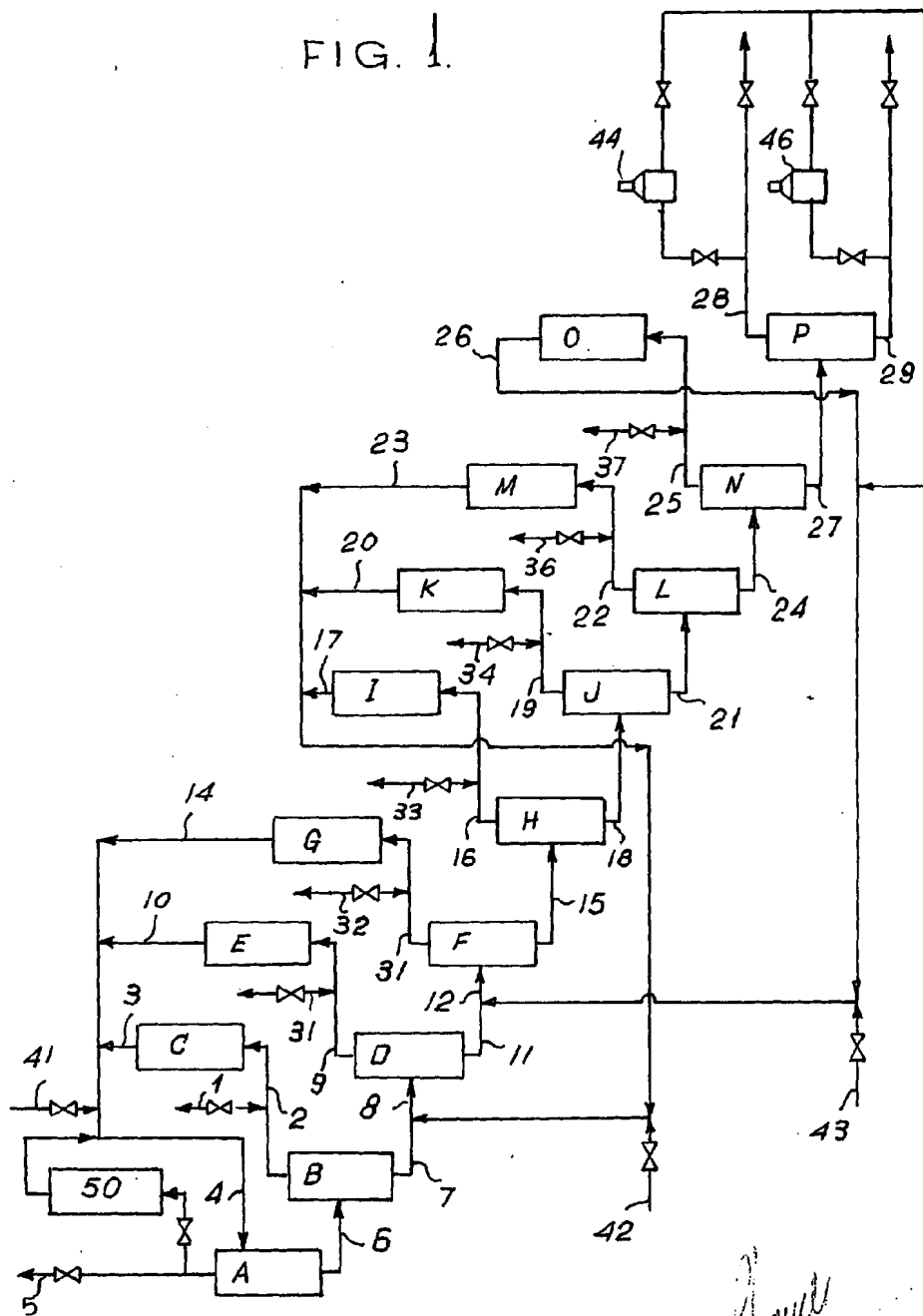
P. A.



324656



FIG. 1.



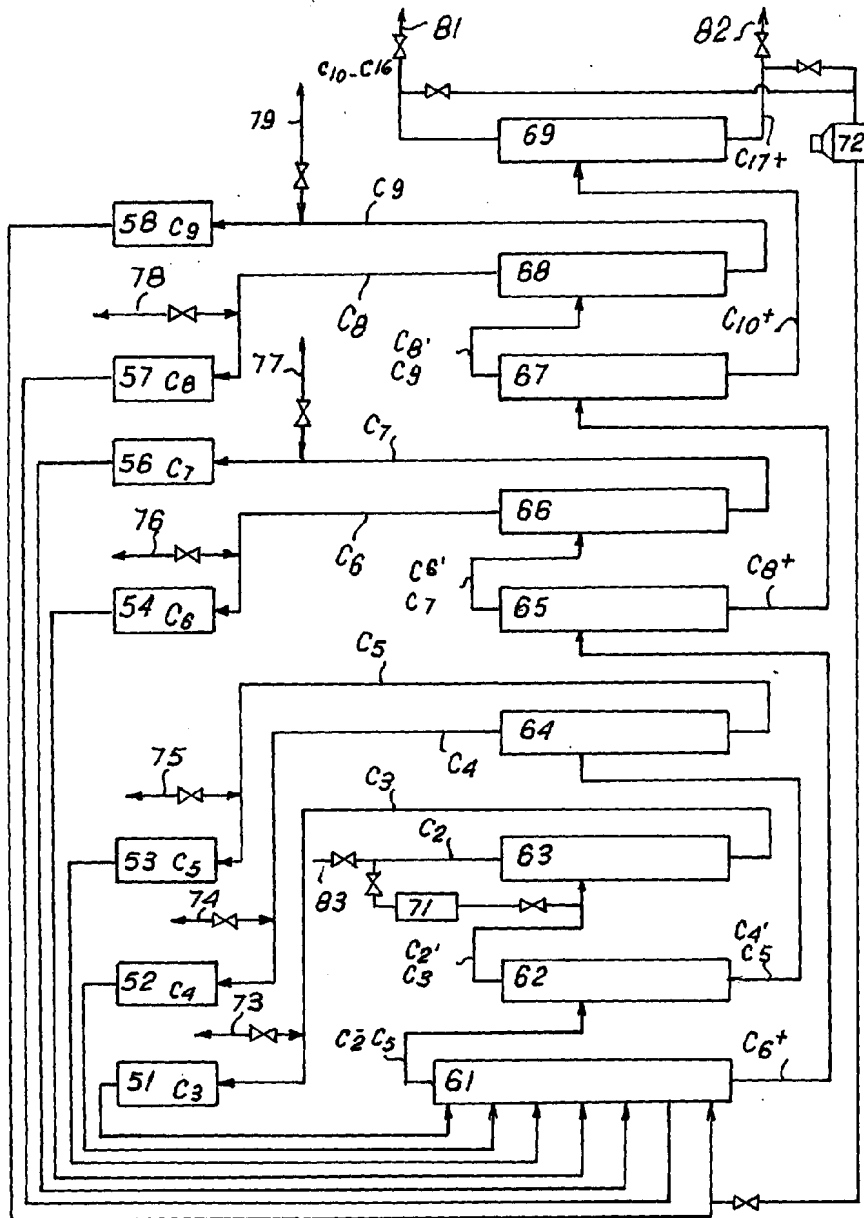
Madrid.

Modesto G. G. G.
P. F.

ESCALA VARIABLE

FIG. 2.

324655



Madrid. 25 MAR. 1966

Modesto Polo
P.P.

ESCALA VARIABLE.