

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la memoria adjunta.

(CASE F.)
PATENTE DE INVENCION

ES	11 21	NUMERO 479 520	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 11 ABR. 1979	

46 PRIORIDADES: 51 NUMERO 31041 A/78	52 FECHA 20 Diciembre 1978	53 PAIS Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>COTC 7/12</i>	55 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
56 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE OLEFINAS"		
71 SOLICITANTE (S) MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES) Luigi CASSAR.		
73 TITULAR (ES) MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

CADUCADO

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a un procedimiento para la purificación de olefinas. Mas particularmente el invento se refiere a un procedimiento para la purificación de olefinas, especialmente de olefinas con un bajo peso molecular y con 2 a 5 átomos de carbono, de impurezas gaseosas.

10. Mas concretamente el invento tiene por objeto proporcionar un método para la purificación de olefinas con 2 a 5 átomos de carbono, de preferencia etileno y propileno, para separar las impurezas constituidas por óxido de carbono, sulfóxido de carbono, oxígeno, alenos, acetilenos, butadienos y sus mezclas, hasta un contenido de éstos que caiga dentro de los valores requeridos por las técnicas de polimerización catalítica modernas utilizadas para las olefinas antes citadas.

15. Como se sabe las olefinas que proceden de distintos procesos, por ejemplo de pirólisis de fracciones de petróleo, y similares, contienen ciertas impurezas tales como óxido de carbono, sulfóxido de carbono, oxígeno, alenos, acetilenos, butadienos, tal como se ha indicado anteriormente.

20. Estas olefinas se utilizan en la industria para diversas aplicaciones, por ejemplo para preparar alquil-bencenos para detergentes, etc.

Un empleo importante de las olefinas monoméricas y, especialmente, de etileno y propileno, consiste en su polimerización para obtener polímeros termoplásticos de elevado peso molecular.

25. Se conoce el polimerizar las olefinas con buenos rendimientos en polímeros con un elevado peso molecular mediante procedimientos que operan a baja presión y con el empleo de catalizadores de elevado rendimiento. Una característica importante de estos procedimientos radica en que los compuestos altamente reactivos que son los responsables de la elevada actividad de los catalizadores que forman se utilizan en la polimerización en concentraciones muy bajas de modo que ciertas impurezas

30.

perjudiciales presentes en el monómero introducido tal cual pueden influenciar negativamente la actividad catalítica aún cuando su cantidad real esté limitada a cantidades relativamente pequeñas.

5. A título orientativo los catalizadores de lavado rendimen- to a los que se hace referencia en esta solicitud de patente son preci- samente catalizadores que exhiben una actividad particularmente alta en la polimerización o copolimerización de olefinas.

10. Estos permiten obtener un polímero con un bajo contenido en residuos catalíticos, de modo que los tratamientos convencionales para la purificación y separación del polímero de dichos residuos catalíti- cos pueden por lo menos, simplificarse sustancialmente o aún resultar superfluos.

Ejemplos de catalizadores de este tipo se han descrito en las patentes estadounidenses nº 4,107,413 y 4,107,416.

15. Por consiguiente, la purificación efectiva de las olefinas es un aspecto de considerable interés industrial y ha atraído el interés de los investigadores quienes se han propuesto el objetivo de obviar la exigencia de límites aún inferiores de la cantidad de impurezas conte- nidas en las olefinas del mercado.

20. Así pues, se han sugerido diversos procedimientos para la se- paración de impurezas de las olefinas.

25. Entre otros se ha descrito un procedimiento para separar de las olefinas (etileno, propileno) etano y otras impurezas por medio de absorción mediante acoplejamiento con sales de cobre (perfluoroacetato cuproso) en disolventes. Otro procedimiento describe el empleo para la purificación de olefinas de acetileno, diolefinas, CO y oxígeno, de compuestos metalorgánicos tales como sodio-bencilo con tetrametiletilen- diamina. Otros procedimientos describen el empleo de catalizadores a base de resinas de intercambio iónico que contienen grupos amínicos para 30. la separación del COS, y el empleo de óxidos de hierro, óxidos de cobre, óxido de aluminio, etc.

Estas son técnicas que no siempre presentan características aplicacionales completas, ya sea debido a que implican dificultades de naturaleza práctica y/u operacional o porque conducen a resultados insatisfactorios especialmente desde el punto de vista de los requisitos demandados para las olefinas destinadas a la polimerización con catalizadores de elevado rendimiento.

Estos inconvenientes hacen que la aplicación de los métodos conocidos resulten con frecuencia económicamente onerosos.

Así pues, un objeto de este invento consiste en proporcionar un método simple y económico para la purificación de olefinas con 2 a 5 átomos de carbono, exento de los inconvenientes de las técnicas del arte anterior. Mas particularmente el objeto de este invento consiste en proporcionar un método de purificación para liberar las olefinas antes indicadas de las impurezas constituidas, principalmente, por CO, COS, O₂, alenos, acetilenos, butadienos, reduciendo su contenido a valores aceptables para la polimerización de las olefinas.

Estos valores deben limitarse globalmente a menos de 1 parte por millón de olefina tratada, o solo unas pocas unidades.

Estos y otros objetos, que aparecerán mas claramente a los expertos en el arte en la descripción que sigue, de conformidad con este invento, se obtienen mediante un procedimiento para la purificación de olefinas con 2 a 5 átomos de carbono, que se caracteriza porque la olefina que ha de purificarse se pone en contacto con por lo menos un complejo fosfítico de la fórmula $M/P(OR)_3$ en donde M es un metal elegido entre Ni, Co, Fe, pero de preferencia es níquel, mientras que n es un número entero elegido entre 2 y 4, R representa un grupo hidrocarbílico con 1 a 18 átomos de carbono.

De este modo se obtienen olefinas, etileno y propileno y/o buteno-1 y buteno-2, con un bajo contenido en impurezas y aptas, por tanto, para su polimerización en procedimientos de baja presión con el empleo de catalizadores de elevado rendimiento.

Los grupos hidrocarbólicos R se definen más concretamente como grupos de alquilo, cicloalquilo, arilo, que tienen el número de átomos de carbono antes indicado, sustituidos también con grupos que contienen heteroátomos (OCH_3 , NH_2 , etc.).

5. Es obvio que el procedimiento de conformidad con este invento, en donde la presencia de impurezas particulares o el nivel de éstas lo sugieren, es compatible con la asociación de otros métodos convencionales conocidos de purificación que pueden preceder, eventualmente, al que constituye el objeto de este invento.

10. Sin embargo, para las exigencias de purificación normales el procedimiento de este invento es suficientemente amplio para asegurar los niveles deseados del contenido de CO , COS , O_2 , alenos, acetilenos, butadienos, etc.

15. Los niveles antes citados, de conformidad con este invento, son obtenibles por simple contacto de la olefina impura con los complejos fosfíticos descritos.

20. Los complejos fosfíticos de los metales descritos son compuestos bien conocidos por los expertos en el arte. Estos son, por ejemplo, fácilmente preparables siguiendo técnicas conocidas, por reducción de las sales de níquel anhidras con borohidruro sódico en presencia de la cantidad estequiométrica del fosfito $\text{P}(\text{OR})_3$, en donde R tiene el significado antes indicado, o siguiendo otras técnicas convencionales.

25. Los complejos de fosfito que han resultado ser efectivos son: tris-trifenilfosfito de níquel, tris-triorto-, meta- y para-cresilfosfito de níquel, tris-triorto-metoxifenilfosfito de níquel, tris-triciclohexilfosfito de níquel.

Han resultado ser particularmente efectivos los complejos triarilfosfíticos orto-sustituídos.

30. Los complejos fosfíticos antes citados están en equilibrio en el medio reaccional con los complejos del tipo $\text{M}[\text{P}(\text{OR})_3]_2 \cdot \text{olefina}_m$, en donde R tiene el significado ya conocido, mientras que m es un número

ro entero comprendido entre 1 y 2, igualmente activo.

La olefina que ha de purificarse se pone en contacto con el complejo fosfítico siguiendo las diversas técnicas posibles.

5. Por ejemplo, los complejos fosfíticos de los metales descritos pueden utilizarse soportados sobre un vehículo inorgánico u orgánico sólido y poroso, tal como carborundum, piedra pómez, sílice, alúmina, poliestireno reticulado, etc., sobre el que se deposita el complejo metálico, por ejemplo mediante evaporación de una de sus soluciones orgánicas (en benceno, tolueno, xilenos, etc.) en presencia del vehículo sólido, siguiendo métodos conocidos, o con otros métodos equivalentes. El contacto del complejo metálico con la olefina se produce entonces, por ejemplo, según la técnica del lecho fluido o del lecho fijo.

10. Alternativamente los complejos fosfíticos son utilizados en forma de una solución orgánica en disolventes tales como: benceno, tolueno, xilenos, tetralina y sus mezclas y/o en forma de una suspensión (en heptano, hexano, etc.) en la que se introduce la olefina que ha de tratarse.

15. La concentración del complejo fosfítico en el vehículo o en la solución y/o suspensión está comprendida entre alrededor de 0,1% y 10% en peso con respecto al peso del vehículo o del disolvente.

20. La purificación se produce sustancialmente mediante reacción estequiométrica de las impurezas CO, COS y O₂, etc. con el complejo fosfítico. Así pues, las relaciones cuantitativas del complejo fosfítico que han de utilizarse, con respecto a la olefina que ha de purificarse, pueden variar dentro de una amplia gama, dependiendo de la cantidad de impurezas presentes en la olefina.

25. En cualquier caso las cantidades estequiométricas o cantidades ligeramente en exceso con respecto a las impurezas presentes son perfectamente suficientes.

30. Asimismo la temperatura operacional puede variar dentro de una amplia gama, prácticamente entre 0°C y alrededor de 100°C, pero de

preferencia entre alrededor de 30° y 60°C.

La temperatura es regulada, en cualquier caso, por la temperatura de la olefina gaseosa de entrada que ha de purificarse y que proviene de la producción.

5. Asimismo la presión puede variar entre la presión atmosférica y la presión correspondiente a la licuefacción de la olefina a la temperatura operacional elegida.

10. En este último caso el sistema de purificación puede prescindir del empleo de disolventes orgánicos específicos para el complejo fosfítico o del soporte sólido, siempre que la olefina que ha de purificarse, en estado líquido, constituya de por sí un buen medio para el complejo fosfítico utilizado.

15. Según se ha indicado anteriormente el procedimiento de conformidad con el invento es efectivo para reducir los tiempos de contacto necesarios del complejo fosfítico con la olefina que ha de purificarse en el orden de segundos, obtenible también en una sola etapa, asegurando de este modo un contenido estándar de impurezas ampliamente suficiente para los empleos aún más selectivos.

20. A título orientativo, propileno gaseoso conteniendo hasta 12 ppm de CO, con un tiempo de contacto de alrededor de 3 segundos se llevó a un contenido en CO de 0,12 ppm. Los mismos ordenes de magnitud son obtenibles para las otras impurezas usualmente presentes en la olefina.

25. El procedimiento de conformidad con el invento puede llevarse a cabo tanto en operación continua como discontinua. Los complejos agotados, en forma de carbonilos, óxidos, sulfuros, etc., pueden separarse y eventualmente aún regenerarse, reciclarse, etc., recuperando el metal y el fosfito, siguiendo las técnicas conocidas.

30. Por ejemplo, los complejos metálicos agotados se filtran y luego se tratan con un ácido mineral tal como HCl o H₂SO₄, etc.

El procedimiento, debido a las simples condiciones operacio-

nales y la elevada selectividad y los límites de pureza alcanzados, aparece como particularmente ventajoso.

Otras ventajas se desprenderán de los ejemplos que siguen que se ofrecen para ampliar la ilustración del invento sin que impliquen limitación de su alcance.

5.

EJEMPLO 1.

A través de 200 cc de una solución bencénica 0,05 molar de triortocresilfosfito de níquel, preparada en atmósfera de nitrógeno y dispuesta en un burbujeador, se hizo pasar durante 30 minutos 0,4 moles (17 g) igual a alrededor de 10 Nl de propileno gaseoso conteniendo 12 ppm de CO.

10.

Se operó a la temperatura del ambiente y bajo presión atmosférica, con un tiempo de contacto del gas de alrededor de 3 segundos.

En el propileno así recogido se encontró un contenido en CO de 0,12 ppm, correspondiente a una reducción de alrededor de 100 veces con respecto al valor inicial.

15.

En una prueba comparativa el propileno contaminado con el CO se hizo pasar a través del disolvente puro sin que se apreciara ninguna variación en el contenido de CO.

20.

EJEMPLO 2.

En las mismas condiciones que la descritas en el ejemplo 1, utilizando tolueno en lugar de benceno como disolvente, en 90 minutos se trataron 1,2 moles (50 g) de propileno igual a alrededor de 27 Nl conteniendo 14 ppm de COS.

25.

En el producto así obtenido se encontró un contenido en COS inferior a 0,1 ppm correspondiente a una reducción cuantitativa de más de 140 veces con respecto al valor inicial.

EJEMPLO 3.

En las mismas condiciones que las indicadas en el ejemplo 2 y con las mismas cantidades de reactivos y la misma duración de la prueba se sometió a tratamiento una muestra de propileno conteniendo

30.

40,3 ppm de aleno, 26,4 ppm de metilacetileno y 38, 4 ppm de butadieno.

5. El propileno así recogido mostró un contenido en aleno, metilacetileno y butadieno inferior a 1 ppm, correspondiente a una reducción de mas de 40, 26 y 38 veces, respectivamente, con respecto a los valores iniciales. Así pues correspondió prácticamente a una reducción cuantitativa.

En una prueba comparativa el propileno contaminado se hizo pasar a través del disolvente puro sin que se apreciara ninguna variación en el contenido de impurezas.

10. EJEMPLO 4.

En las mismas condiciones que las del ejemplo 2, pero operando a 50°C, se trató una muestra de propileno conteniendo 381 partes por millón de CO. El propileno recuperado mostró un contenido en CO de 0,44 ppm, correspondiente a una reducción de 860 veces con respecto al valor inicial.

15. EJEMPLO 5.

En las mismas condiciones que la del ejemplo 4, pero sustituyendo el triortocresilfosfito de Ni por triparacresilfosfito de Ni, se trató una muestra de propileno, a 50°C, conteniendo 381 ppm de CO. El propileno recuperado mostró un contenido en CO de 104 ppm correspondiente a una reducción de 3,7 veces con respecto al valor inicial.

20. EJEMPLO 6.

En las mismas condiciones del ejemplo 4, pero utilizando en calidad de agente purificador triparacresilfosfito de Ni, se trató, a 25. 50°C, una muestra de propileno conteniendo 96 ppm de aleno. El propileno así recogido mostró un contenido en aleno inferior a 2 ppm, correspondiente a una reducción de mas de 50 veces con respecto al valor inicial.

EJEMPLO 7.

30. En las mismas condiciones que las del ejemplo 4, pero utilizando en calidad de agente purificador trifenilfosfito de Ni, se trató,

a 50°C, una muestra de propileno conteniendo 12 ppm de COS. El propileno así recogido mostró un contenido en COS inferior a 1 ppm, correspondiente a una reducción de más de 12 veces con respecto al valor inicial.

5. EJEMPLO 8.

En las mismas condiciones del ejemplo 4, pero utilizando en calidad de agente purificador triparacresilfosfito de Ni, se trató a 50°C una muestra de etileno conteniendo 320 ppm de CO. El etileno recuperado mostró un contenido en CO igual a 80 ppm, correspondiente a una reducción de 4 veces con respecto al valor inicial.

10. EJEMPLO 9.

En las mismas condiciones del ejemplo 4, pero utilizando en calidad de agente purificador triparacresilfosfito de Ni, se trató a 50°C una muestra de etileno conteniendo 15 ppm de COS. El etileno recuperado mostró un contenido en COS inferior a 1 ppm, correspondiente a una reducción con respecto al valor inicial de más de 15 veces.

15. EJEMPLO 10.

En las mismas condiciones que las del ejemplo 4, pero utilizando en calidad de agente purificador triciclohexilfosfito de Ni, se trató a 50°C una muestra de propileno conteniendo 12 ppm de COS. El propileno así recuperado mostró un contenido en COS inferior a 1 ppm, correspondiente a una reducción con respecto al valor inicial de más de 12 veces.

20. EJEMPLO 11.

Se hizo pasar una corriente de propileno conteniendo 14 ppm de COS, a la temperatura del ambiente y con un caudal de 20 litros/hora, a través de una columna llenada con 300 cc de gránulos de carborundum sobre los que se habían soportado 3 g de tri-orto-cresil-fosfito de Ni. El análisis del gas saliente mostró un contenido en COS inferior a 1 ppm.

30. EJEMPLO 12 (aplicacional)

Una muestra de propileno, conteniendo 9 ppm de CO y 9 ppm de COS, se sometió a polimerización estereoselectiva sobre catalizadores de Ti de "alto rendimiento" de un tipo convencional, con una productividad de 50.000 g/g de Ti. Este mismo propileno, purificado en una suspensión heptánica a 60°C de triortocresilfosfito de Ni, dió una productividad de 140.000 g/g de Ti frente a un valor de 150.000 g/g de Ti de un propileno muy puro.

..-.-.-.

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la purificación de olefinas, que esencialmente contienen 2 a 5 átomos de carbono, caracterizado porque la olefina se trata con, por lo menos, un complejo fosfitico que tiene la fórmula : $M/P(OR)_3$, en donde M es un metal elegido entre Ni, CO, Fe, de preferencia Ni, y en donde n es un número entero elegido entre 2 y 4, R representa un grupo hidrocarbílico con 18 átomos de carbono a lo sumo.

20. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque cuando el complejo fosfitico con que se trata la olefina es un complejo de níquel fosfitico, éste se elige entre tris-trifenilfosfito de níquel, tris-triorto-, meta- y para-cresilfosfito de níquel, tris-triortometoxi-fenilfosfito de níquel, tris-triciclohexilfosfito de níquel.

25. 3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento de la olefina se lleva a cabo con el complejo fosfitico soportado sobre un vehículo.

30. 4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque el citado vehículo soporte del complejo fosfitico se elige entre carborundum, piedra pómez, sílice, alúmina, poliestireno reticulado.

- 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque opcionalmente el tratamiento de la olefina se lleva a cabo con el complejo fosfitico en solución o en una suspensión orgánica.
5. 6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque cuando el citado tratamiento de la olefina se verifica con el complejo fosfitico en solución o en suspensión en un medio orgánico, se elige éste entre benceno, tolueno, xilenos, tetralina, heptano, hexano.
10. 7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque el citado medio orgánico está constituido opcionalmente por la misma olefina que ha de purificarse.
15. 8.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para su realización las concentraciones del complejo fosfitico sobre el vehículo o en el medio orgánico están comprendidas entre alrededor de 0,1% y 10% con respecto al peso del vehículo o del medio.
20. 9.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque el complejo fosfitico se utiliza en el tratamiento según relaciones por lo menos estequiométricas con respecto a la cantidad de impurezas presentes en la olefina que ha de purificarse.
25. 10.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y alrededor de 100°C, pero de preferencia está comprendida entre 30°C y alrededor de 80°C.
30. 11.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión comprendida entre la presión atmosférica y la presión correspondiente a la de licuefacción de la olefina a la temperatura elegida.
- 12.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones

nes precedentes, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo sobre olefinas cuyas impurezas están constituidas, sustancialmente, por CO, COS, O₂, alenos, acetilenos, butadienos:

13.- Procedimiento para la purificación de olefinas:

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

11 ABR. 1979

p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO