

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**FABRICACION DE OLEFINAS LINEALES SUPERIORES
PARA LA PRODUCCION DE DETERGENTES
BIODEGRADABLES.**

435

M O N O G R A F I A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A

SAMUEL TAPIA PORTILLA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS

NO

FECHA

PROC

~~410~~ 409



QUIMICA

A mis padres:

Julio Tapia Cruz
Elisa Portilla de Tapia,
con cariño y gratitud
por haberme ~~lo~~ dado todo.

A mi hermana:

Eunice,
por su apoyo.

A mi sobrino:

Carlos,
con cariño.

Con gratitud y respeto a los Doctores:

Susana Chow Pangtay
Joaquim M. Ferreira

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: HELIO FLORES RAMIREZ
VOCAL: LUIS ERNESTO MIRAMONTES CARDENAS
SECRETARIO: ARTURO LOPEZ TORRES
1er. SUPLENTE: ARMANDO MANJARREZ MORENO
2do. SUPLENTE: ENRICO MARTINEZ SAENZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

SUSTENTANTE: SAMUEL TAPIA PORTILLA
ASESOR DEL TEMA: LUIS ERNESTO MIRAMONTES CARDENAS
SUPERVISOR TECNICO: SUSANA CHOW PANGTAY

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	
1.1 Antecedentes	3
1.2 Generalidades	8
CAPITULO II	
PROCESOS BASADOS EN REACCIONES DE ELIMINACION	
2.1 Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo	11
2.2 Deshidratación de alcoholes lineales superiores	17
CAPITULO III	
PROCESOS BASADOS EN REACCIONES DE DESINTEGRACION TERMICA Y DESHIDROGENACION DE PARAFINAS.	
3.1 Procesos de pirólisis o desintegración térmica	20
3.2 Procesos de deshidrogenación de parafinas	26
CAPITULO IV	
PROCESOS DE OLIGOMERIZACION DE - OLEFINAS LIGERAS USANDO CATALIZADORES DEL TIPO SOPORTADO.	
	34

	Pág.
CAPITULO V	
PROCESOS DE OLIGOMERIZACION DE - OLEFINAS LIGERAS USANDO CATALIZA DORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA	39
5.1 Generalidades teóricas	
5.2 Generalidades de aplicación	39
5.3 Procesos Industriales	47
5.3.1 El proceso de Mitsui Petro chemical Industries, Ltd.	51
5.3.2 El proceso "Alfeno"	57
CAPITULO VI	
COMPARACION DE LOS PROCESOS	
6.1 Consideraciones de tipo técnico	73
6.2 Consideraciones de tipo económico	89
CAPITULO VII	
CONCLUSIONES	84
BIBLIOGRAFIA	89

I N T R O D U C C I O N *

En 1965, las legislaciones de varios países tomaron en sus manos el problema del control y prevención de la contaminación ambiental, llevando entre otras, a la industria de -- los detergentes a afrontar la crisis más grande de su historia: la no biodegradabilidad de los productos que tenía en el mercado. Esto condujo a los fabricantes de detergentes a la búsqueda de nuevos procesos y/o materiales que permitieran la obtención de productos biodegradables.

Hacia esta fecha, el desarrollo de nuevos procesos para la fabricación comercial de alfa olefinas lineales superiores de alta calidad, propias para la manufactura de detergentes biodegradables, cambió totalmente el panorama que la industria de los surfactantes contemplaba dando al mismo tiempo, un nuevo impulso a la industria de la petroquímica básica.)

En efecto, el tetrapropilbencensulfonato (TPBS), principal exponente de los detergentes del tipo alquil bencen sulfonato (ABS), posee dos características fundamentales:

- a. Es el de mayor consumo y
- b. Es no biodegradable

Por otra parte, estudios sobre biodegradación de detergentes demostraron que su isómero, el alquil-bencen-sulfonato de

* Refs. 1, 2.

cadena lineal (LABS) es altamente biodegradable.

Este último, es fácilmente obtenido por alquilación directa del benceno con alfa olefinas lineales seguida de sulfonación.

La creciente demanda de detergentes, unida a las restricciones impuestas por los gobiernos para evitar la contaminación, ponen de manifiesto el importantísimo papel que juegan las alfa olefinas lineales superiores y justifican el esfuerzo que la técnica ha hecho y continúa haciendo para desarrollar procesos que permitan su manufactura en condiciones cada vez de más alta calidad y de más bajo costo. (1,2).

C A P I T U L O IANTECEDENTES Y GENERALIDADES1.1 ANTECEDENTES (1,2,3).

La satisfacción de las necesidades que el desarrollo industrial de esta época contempla, ha demandado la fabricación y el consumo de cantidades cada vez más grandes de detergentes. Sin embargo, el campo de los detergentes se ha visto gradualmente envuelto en una época crítica. La razón: la contaminación.

En efecto, estudios publicados en 1963 (1), como lo muestran la tabla No. 1.1.1 y la figura No. 1.1.1 indican que los detergentes del tipo alquilbencensulfonato (ABS) tenían el mayor volumen de consumo y a partir de esta fecha, estudios -- posteriores (2,3) han venido a confirmarlo.

El problema que ésto representa consiste en que los detergentes del tipo ABS son producidos en su mayoría por alquilación del benceno con tetrámero de propileno, seguida de la sulfonación. "El tetrámero de propileno" es una mezcla de moléculas entre C_9 y C_{12} formado principalmente por isómeros ramificados. Estos isómeros generalmente presentan un alto contenido de carbonos terciarios que no son rápidamente degradados (bajo las condiciones normales de las instalaciones de tratamiento de aguas). Estos detergentes, obteni-

dos por alquilación de benceno con tetramero de propileno son regularmente identificados como TPBS.

Por otra parte, los estudios de biodegradación hechos por R.B. Wearn, Director de Investigación de Colgate Palmolive; P. J. Weaver y F. Coughlin de Procter & Gamble; y otros (1) han demostrado que los isómeros lineales del TPBS conocidos como LABS se degradan con mayor facilidad.

Siendo indispensable el uso de los detergentes, la única solución efectiva que se plantea para evitar la contaminación, es la fabricación de detergentes más biodegradables que el tradicional TPBS ¿ Cuánto más ? la única respuesta que se ha dado es "tanto como sea posible".

Con estos antecedentes, la mayor parte de los esfuerzos en caminados a encontrar un detergente biodegradable, se han enfocado hacia el uso de hidrocarburos de estructura lineal para la alquilación del benceno y los estudios hechos por Diessel (3) indican que las tendencias hasta 1980 serán las de utilizar las alfa olefinas para producir los alquilbencen sulfonatos de cadena lineal.

Varios caminos se han propuesto para la obtención de hidrocarburos lineales, pero entre ellos, la fabricación de alfa olefinas lineales parece ser hasta el momento el más atrac-

tivo.

En 1963 se construyeron las primeras plantas de mediana capacidad para producir alfa olefinas por deshidrogenación de parafinas. Al mismo tiempo se concentraron todos los esfuerzos en el campo de la investigación en la búsqueda de otros procesos de aplicación industrial que fuesen más económicos.

En 1965, Ziegler y Natta encontraron un proceso que lleva sus nombres con el cual se pueden obtener las alfa olefinas deseadas en una alta calidad y a un precio suficientemente bajo que permitió su obtención en escala industrial. Este descubrimiento coincidió cronológicamente con la crisis en la industria de los detergentes causada por la no degradación de los surfactantes no lineales lo que permitió su rápido desarrollo.

Figura No. 1.1.1.- Producción de Dodecil Benceno (1).

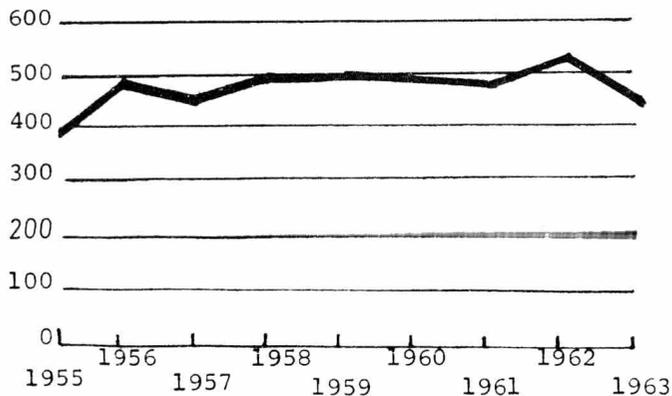


TABLA No. 1.1.1

PRODUCTOS QUIMICOS ORGANICOS MAS USADOS EN
DETERGENTES (1)

Consumo global, millones de libras 1962.

<u>Compañía</u>	<u>Alquilbencen sulfonato</u>	<u>Alquilbenceno</u>
Procter & Gamble	235	165 a 170
Colgate-Palmolive	95	70
Lever Bros.	90	65
Otros	<u>140</u>	<u>95</u>
	560	395 a 400

Aductos de alquilfenol

Procter & Gamble	- - -
Colgate-Palmolive	15 a 20
Lever Bros.	55 a 60
Otros	<u>30 a 35</u>
	100 a 115

Alcanolaminas

Procter & Gamble	10 a 12
Colgate-Palmolive	0.5 a 1
Lever Bros.	5 a 6
Otros	<u>1 a 2</u>
	16.5 a 21

<u>Compañía</u>	<u>Aductos de Alcoh_</u> <u>les grasos</u>
Procter & Gamble	190 a 200
Colgate-Palmolive	- - -
Lever Bros.	- - -

Alcanolamidas

Procter & Gamble	50 a 55
Colgate-Palmolive	3 a 4
Lever Bros.	22 a 25
Otros	<u>6 a 8</u>
	81 92

1.2 GENERALIDADES

En términos generales, se puede decir que todos los procesos industriales y de laboratorio desarrollados hasta el presente para la fabricación de alfa olefinas lineales superiores, son del tipo catalítico, ya que hacen intervenir algún material que participa en la reacción exclusivamente como catalizador y en algunas ocasiones como reactivo y como catalizador. Este último es el caso del proceso "alfene" de la Continental Oil Co, el cual se describe en el cap. v.

Visto de esta manera, se clasificarán los procesos catalíticos en heterogéneos y homogéneos.

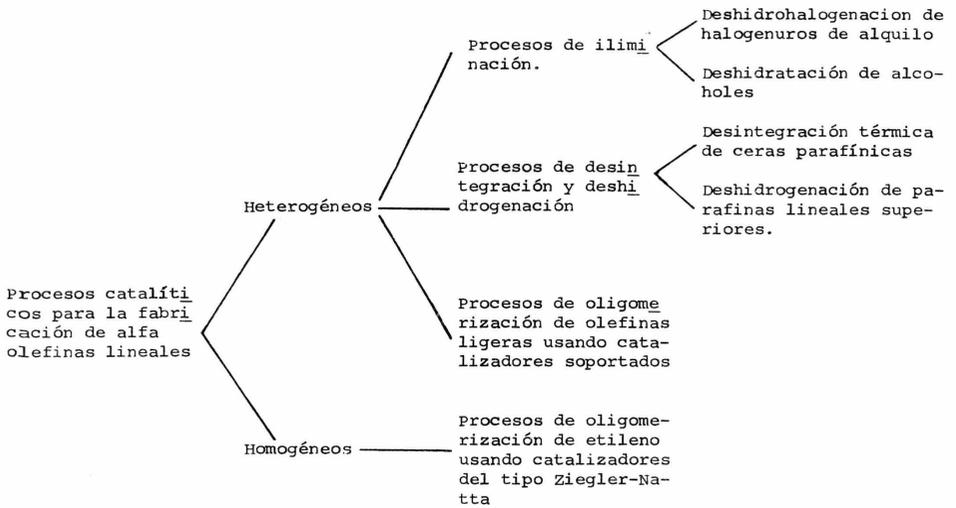
Dentro de los heterogéneos se agrupan todos aquellos procesos en los que el catalizador se encuentra soportado sobre un sólido generalmente inerte.

Los homogéneos incluyen todos aquellos procesos en los que el catalizador se encuentra en solución. A este grupo pertenecen los procesos que usan catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

En la figura No.1.2.1 se muestra una clasificación general, de acuerdo al criterio anterior, de los procesos para la fabricación de alfa olefinas lineales.

Figura No. 1.2.1 -

PROCESOS EMPLEADOS EN LA FABRICACION DE OLEFINAS
=====



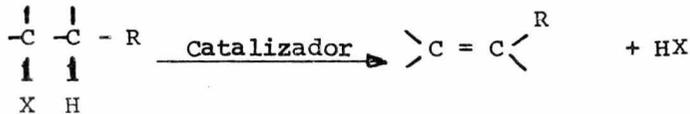
C A P I T U L O I I

PROCESOS BASADOS EN REACCIONES DE ELIMINACION

Se conocen dos procesos que se basan en reacciones de eliminación ambos del tipo catalítico. Estos son: La deshidrohalegenación de halogenuros de alquilo y la deshidratación de alcoholes, ambos procesos se pueden efectuar a escala de laboratorio usando catalizadores homogéneos.

Por razones puramente económicas, sólo el proceso de deshidrohalegenación se utiliza a escala industrial y para ello se desarrollaron catalizadores heterogéneos.

En términos generales la reacción es:



donde X = Cl, Br ó I para la deshidrohalegenación
 X = OH para la deshidratación

Cuando X se encuentra en posición terminal, el tipo de olefina que se obtiene depende fundamentalmente del mecanismo que siga la reacción de eliminación. En general, cuando la reacción procede por un mecanismo iónico (iones carbonio) se promueve el rearrreglo del ión carbonio original para formar un ión carbonio secundario que es más estable y que conduce a la formación de olefinas internas, que también son más estables. Por otra parte, reacciones de eliminación en fase gaseosa son la mejor ruta para obtener olefinas alfa (4).

2.1 DESHIDROHALOGENACION DE HALOGENUROS DE ALQUILO.

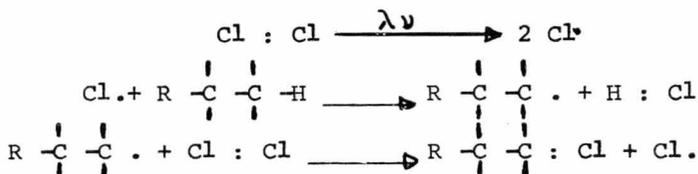
2.1.1 Mecanismo de la reacción.

El proceso consta de dos etapas: la halogenación y la deshidrohalogenación. Industrialmente el único halógeno que se usa es el cloro por lo que en lo sucesivo se hablará en términos de él.

a) Cloración.

La reacción de cloración procede por radicales libres y da una mezcla de productos clorados en diferentes posiciones y en proporciones variables.

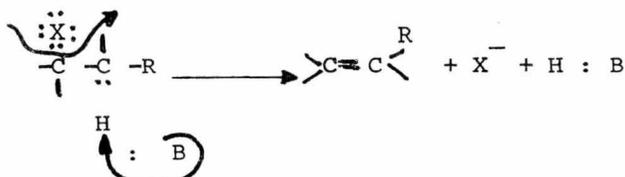
Esto contribuye a la obtención de isómeros durante la deshidrocloración.



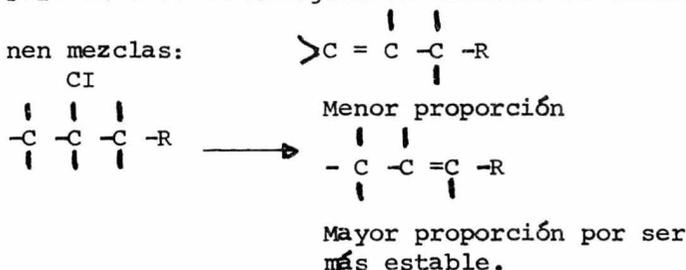
b) Deshidrocloración (5).

La reacción regularmente sigue un mecanismo de eliminación del tipo E2, es decir, eliminación bimolecular. Las moléculas involucradas son el halogenuro de alquilo y el catalizador básico. La reacción se hace en un solo paso: el catalizador aleja un protón H⁺ del carbono adyacente al que soporta el cloro y simultáneamente

se separa el ión halogenuro originando el enlace olefínico.



Para el caso de halogenuros internos se obtienen mezclas:



Obsérvese que los productos son isómeros.

2.1.2 Materias Primas.

Las materias primas son parafinas lineales monohalogenadas en posición alfa y conteniendo entre 4 y 20 átomos de carbono por molécula (6, 7, 8).

El halógeno puede ser cloro, bromo o yodo. En los procesos industriales generalmente se parte de parafinas cloradas. Los otros dos halogenuros se emplean en trabajos de investigación a nivel de laboratorio.

El contenido de halógeno en las parafinas cloradas es variable (6,7,8,9) debido a que la reacción de cloración no es totalmente selectiva hacia el producto monohalogenado, pero en general equivale a un átomo

mo de cloro por molécula de parafina.

Para la preparación de $n-\alpha$ -olefinas, es indispensable que los halogenuros de alquilo llenen los siguientes requisitos:

- a. Ser de estructura lineal.
- b. Estar monohalogenados.
- c. Tener el halógeno en posición terminal.

2.1.3 Descripción del proceso.

A continuación se describe el proceso de cloración ya que éste siempre se encuentra integrado al de deshidrocloración.

El primer paso es la separación de una fracción de parafinas lineales conteniendo entre 7 y 15 átomos de carbono. Esto se puede efectuar por destilación fraccionada, o bien por medio de un tratamiento selectivo a través de tamices moleculares. (10,11).

El último es más recomendable por la alta calidad del producto obtenido.

En seguida se hace la fotoclорación que procede en fase gaseosa y catalizada con radiaciones. (10).

El proceso consiste en poner las parafinas vaporizadas en contacto con cloro gaseoso durante períodos de 5 a 25 segundos en presencia de una radiación de 2500-6000 Å y a temperaturas de 40-280°C. (6,7)

Debido a que la cloración es una reacción por radicales libres en todos los casos la selectividad es fuertemente afectada por la conversión por lo que se trabaja a conversiones del 15% ya que conversiones mayores conducen a la formación de fuertes cantidades de productos policlorados. Debido a lo anterior es necesario incluir un paso intermediario entre la cloración y la deshidrocloración en el cual se separan los productos monoclorados de las parafinas no cloradas, de los productos policlorados y del ácido clorhídrico -- formado.

El proceso de cloración no garantiza la obtención de halogenuros terminales, por lo que es poco rentable. Los productos monoclorados se alimentan a la sección de deshidrocloración.

En la deshidrohalogenación, los productos monoclorados pasan a una sección de precalentamiento de donde pasan al reactor de deshidrohalogenación. Los productos deshidrohalogenados son separados y purificados mediante equipos de destilación fraccionada. Algunas instalaciones incluyen una sección de isomerización en la cual las olefinas internas son transfor-

mas en olefinas alfa mediante el proceso de hidrobromación (6,12). La figura No. 2.1.1, muestra los pasos involucrados en el proceso.

2.1.4 Catalizadores empleados.

Los catalizadores empleados son del tipo soportado y se enumeran en la tabla No. 2.1.4

Tabla No. 2.1.4

<u>Catalizador</u>	<u>Soporte</u>	<u>Referencias</u>
Cloruro ferroso	Anillos rasching	6
Oxido de magnesio, carbono calcinado.	Ellos mismos	7, 10
Cloruros de sodio potasio, bario, magnesio en proporción 1-12%	Silica gel	7, 13
Hidróxidos de sodio, potasio o litio	Silica gel, celite	11, 13
Halogenuros de metales alcalinos y/o alcalino terreos	B_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3	14
H_2PtCl_6 , $(Ph_3P)_3Pt$, $(Ph_3P)_2Ru(CO)_3$ *	Hexano	15
Tetraboratos de sodio, potasio litio	Diatomita	16

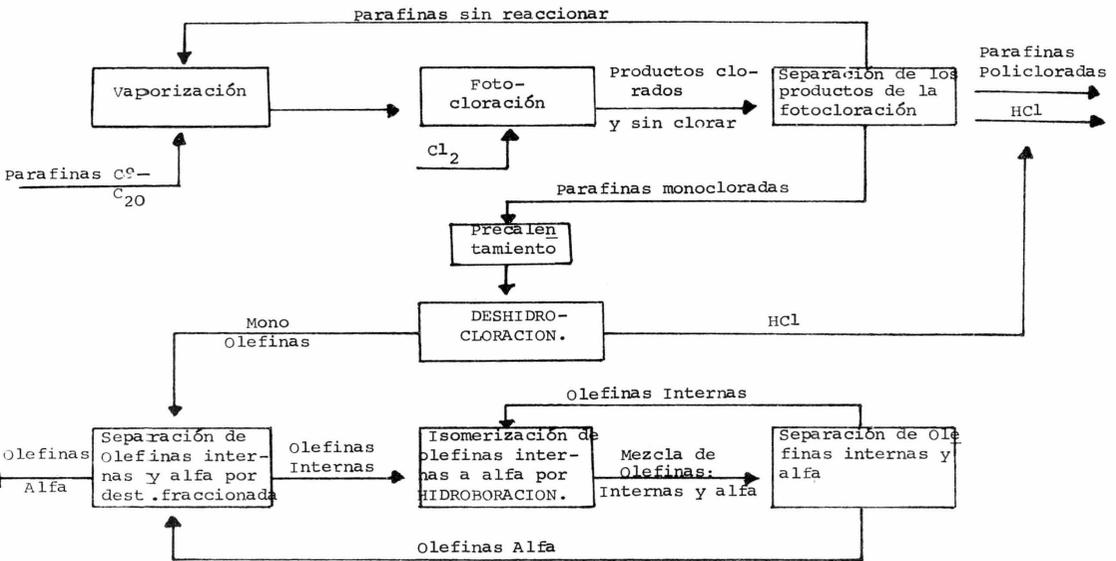
La sílica gel más comunmente usada es de 300 m²/g. de área superficial y diámetro de poro de 139 Å.

* Tipo homogéneo. Aparentemente en etapa de investigación en laboratorio.

2.1 CONDICIONES DE OPERACION.

Normalmente la deshidrocloración se hace a nivel industrial usando cualesquiera de los catalizadores de la tabla No. 2.1.1. El proceso se efectúa en fase gaseosa y a presión atmosférica. Las temperaturas de reacción varían de acuerdo al catalizador entre 150 y 850°F pero en general las temperaturas más recomendadas son de 300 a 400°F (8, 11, 13, 14, 17). Los tiempos de reacción varían entre 4 y 16 horas y en casos extremos se dan hasta 100 horas (7). En general se recomiendan 16 a 20 horas de reacción (17, 18). Goble y Nicholls proponen tiempos de 24 a 30 horas para los casos en que se usan catalizadores a base de óxidos metálicos tales como: B_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ó Al_2O_3 tratados con soluciones de cloruros o hidróxidos de metales alcalinos (14). En general, las conversiones y las selectividades dependen de las condiciones de operación. De éstos, las que tienen mayor efecto son la temperatura y el tiempo de reacción recomendándose temperaturas bajas y tiempos cortos. Esto disminuye la conversión pero aumenta la selectividad. Se reportan conversiones hasta de 90 - 98 % (7, 13).

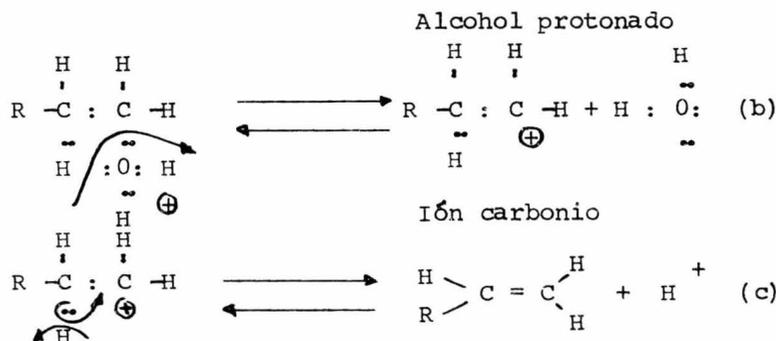
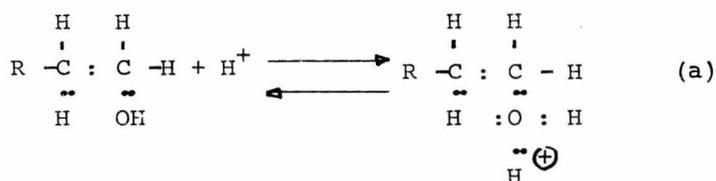
FIGURA NO. 2.1.1. = PROCESO PARA OBTENER ALFA OLEFINAS POR CLORACION DE PARAFINAS Y DESHIDROCLORACION.



2.2 DESHIDRATACION DE ALCOHOLES LINEALES SUPERIORES.

2.2.1 Mecanismo de la reacción (5).

Esta reacción sigue un mecanismo de iones carbonio. Primero el alcohol es protonado por el catalizador ácido (a), en seguida se deshidrata formándose un ión carbonio (b) y finalmente se pierde un protón formándose el doble enlace (c)



En términos generales, la reacción puede plantearse como un equilibrio ácido-base.

2.2.2 Materias Primas.

Por lo general para este proceso se parte de alcoholes lineales superiores terminales (4), aunque según Linden & Van Hoozer (19) cuando se usan catalizadores a base de óxido de torio, se puede partir de al

coholes secundarios con el grupo funcional en posición β .

2.2.3 Descripción del proceso.

Los alcoholes seleccionados se vaporizan y se alimentan al reactor catalítico en donde son deshidratados. En seguida, las olefinas obtenidas se purifican por destilación fraccionada.

2.2.4 Catalizadores empleados.

Se usan catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos siendo estos últimos los más recomendables debido a su alta selectividad.

En efecto, los catalizadores homogéneos generalmente son del tipo ácido por lo que promueven la deshidratación siguiendo un mecanismo de iones carbonio, los cuales sufren rearrreglos para dar como producto final olefinas internas. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos neutros o ligeramente básicos tales como la alumina o el óxido de torio conducen a la obtención de olefinas alfa reduciendo notablemente la formación de olefinas internas y ramificadas (4)

Los catalizadores del tipo homogéneo más comunes son: ácido sulfúrico, ácido fosfórico y halogenuros de hidrógeno. Todos ellos promueven la isomerización del producto final. (4.5).

Los catalizadores del tipo heterogéneo más recomendables son la alumina libre de acidez y el óxido de torio (4,5,19,20).

Algunos estudios de la Universal Oil Products indican que el uso de ácido bórico anhidro y un alquil metaborato inducen a buenos resultados en la deshidratación de alcoholes aunque también se presenta la isomerización (21).

2.2.5 Condiciones de Operación.

Lo más recomendable es usar procesos catalíticos heterogéneos. En éstos, la reacción procede en fase gaseosa y a presión atmosférica. Las temperaturas son de 250 a 450°F y los tiempos de contacto de 0.1 a 0.5 segundos. (4,20)

Este es un proceso altamente selectivo del cual se pueden obtener conversiones mínimas del 95% con selectividades de 98%, siendo las impurezas más comunes: cetonas 0.5-1.0% y olefinas ramificadas 1%. (4).

No obstante lo anterior, este es un proceso que por razones puramente económicas se encuentra en desuso industrial.

C A P I T U L O I I IPROCESOS BASADOS EN REACCIONES DE DESINTEGRACION TERMICA Y DESHIDROGENACION DE PARAFINAS.3.1 PROCESOS DE PIROLISIS O DESINTEGRACION TERMICA.

El proceso de pirólisis o desintegración térmica consiste en un tratamiento a altas temperaturas de cortes de parafinas lineales de alto peso molecular, las cuales se convierten en hidrocarburos más ligeros -- con un alto contenido de alfa olefinas.

3.1.1 Mecanismo de la Reacción. (22)

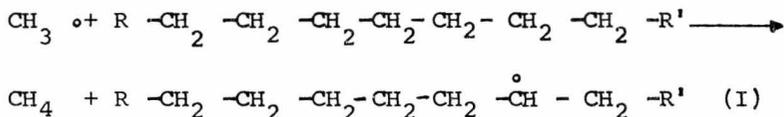
La desintegración térmica de parafinas es una reacción en cadena y procede por radicales libres.

Un radical libre es un átomo o grupo de átomos teniendo un electrón desapareado y se forma por el rompimiento homolítico de enlaces carbono-carbono ó carbono-hidrógeno. Los enlaces carbono-carbono son más débiles que los carbono-hidrógeno y por lo mismo, más fáciles de romper, pero a las condiciones de reacción de la pirólisis no hay selectividad en el rompimiento de enlaces.

El primer paso de la reacción es la formación de radicales libres. Estos, una vez formados pueden combinarse entre sí, sufrir fisiones originando olefinas alfa y radicales libres más pequeños y/o reaccionar -

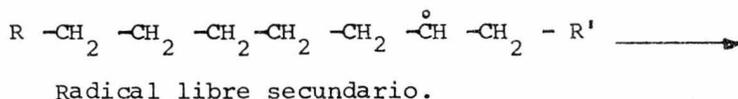
con parafinas para dar hidrocarburos saturados y -
nuevos radicales. Estas reacciones explican los di-
ferentes productos que se obtienen por pirólisis.

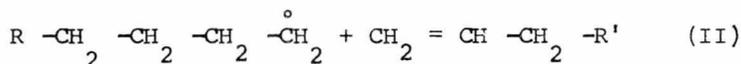
La fisión beta es la reacción más importante durante
la pirólisis para la formación de olefinas alfa. Pro-
cede como se describe enseguida: Un radical libre -
reacciona con un hidrocarburo parafínico abstrayendo
un átomo de hidrógeno y produciendo un nuevo radical
libre y el hidrocarburo correspondiente al radical -
original (I).



Regularmente el nuevo radical libre se formará en un
carbono interno debido a que la energía de enlace de
la unión, carbono-hidrógeno es menor que en un carbo-
no terminal.

El nuevo radical libre sufrirá una fisión beta para
producir una olefina alfa y un radical libre prima-
rio (II)



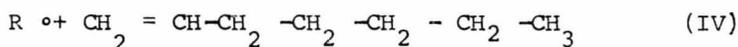
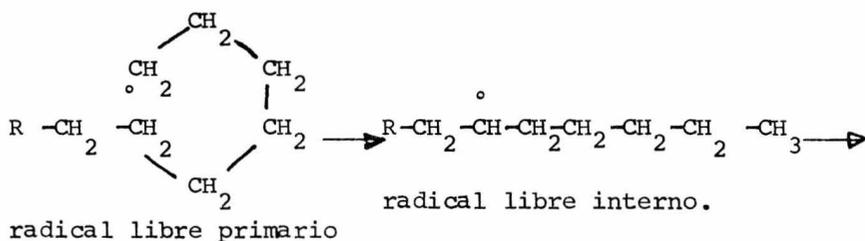


Radical libre primario Olefina alfa

El nuevo radical libre, en cambio, se degradará, por fisión beta, a etileno y otro radical libre primario y así sucesivamente. (III)



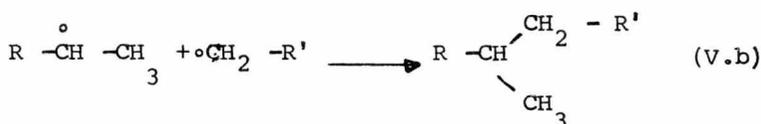
Otra reacción involucrando fisión beta se tiene cuando radicales libres primarios de cadena larga se doblan sobre sí mismos abstrayendo un átomo de hidrógeno para formar un radical libre interno (IV)



Olefina alfa

En IVm se pone de manifiesto que los radicales libres no sufren ciclación. Esto explica la ausencia de cíclicos en los productos de la desintegración térmica.

Finalmente, la recombinación de dos radicales libres produce hidrocarburos saturados y detiene la reacción en cadena (V.a). Esta reacción puede producir parafinas ramificadas cuando se produce entre un radical libre terminal y uno interno (V.b)



Bajo las condiciones de operación, la reacción V carece de importancia ya que la relación de parafinas a radicales libres es muy grande.

3.1.2 Materias Primas.

Para preparar olefinas relativamente puras por desintegración térmica se requieren materias primas seleccionadas, las cuales se obtienen purificando los cortes con un alto contenido de ceras parafínicas con el fin de obtener una fracción con un peso molecular que fluctúe entre 240 y 475. Esto corresponde a C₁₇-C₃₄ (23, 24, 25).

3.1.3 Condiciones de Operación.

La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa a presio

nes entre 1 y 5 atmósferas, temperaturas de 500 a 700 °C siendo las más comunes de 500 a 600°C y tiempos de reacción que van de 0.1 a 15.0 segundos, recomendándose de 0.1 a 6.0 segundos (23- 29).

3.1.4 Descripción del proceso (30)

En el proceso, la materia prima previamente precalentada y vaporizada, se alimenta al reactor de desintegración (que es un horno tubular) mezclada con vapor de agua (hasta un 40% en peso), dejándose con tiempos de contacto de 0.1 a 6.0 segundos con el fin de evitar la isomerización de las olefinas alfa y la formación de diolefinas. Los productos de la reacción se separan por destilación fraccionada y las parafinas que no reaccionaron se mezclan con carga fresca y se recirculan al proceso. En una destilación fraccionada secundaria, se separan las olefinas ligeras de las superiores y de los residuos pesados. Figura 3.1.4. En esta reacción se obtienen rendimientos hasta de un 60%.

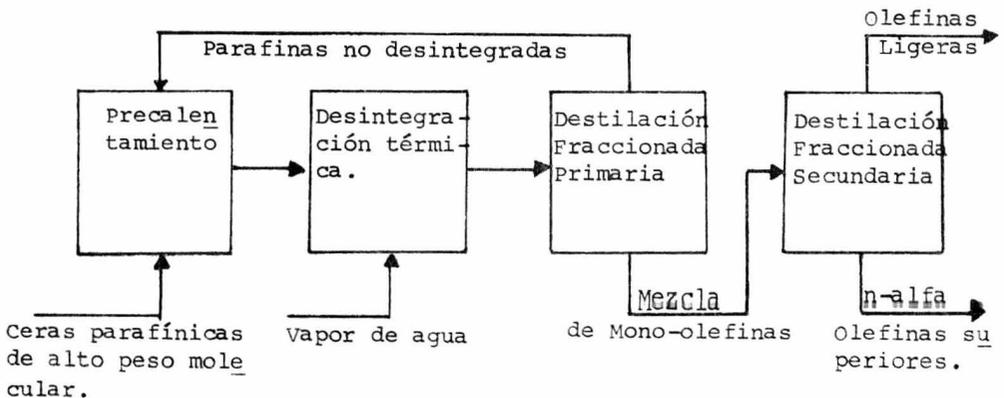
Se ha encontrado para la desintegración térmica de una cera parafínica (Peso Molecular = 400) la siguiente distribución de productos: $C_1 - C_5$ 40%, $C_6 - C_{20}$

60% y aproximadamente 1-2% de productos más pesados. Casi la mitad de la fracción $C_6 - C_{20}$ tiene una distribución entre C_{11} y C_{20} y aproximadamente la tercera parte está en el rango preferido $C_{11} - C_{16}$, de las cuales 80 a 95% son olefinas alfa (4).

Una variante de este proceso emplea aire mezclado con las parafinas en lugar de agua. Las condiciones de operación son: Temperaturas de 575 a 650°F, tiempos de reacción de 0.1 a 0.5 segundos, presión de 1 a 3 atmósferas y una relación oxígeno/hidrocarburo de 0.03/0.07 en peso. Las conversiones son de 30 a 45% de la cual 50-65% corresponde a olefinas alfa de C_5 a C_{20} . Este proceso se encuentra apenas a nivel piloto (31, 32).

Figura No. 3.1.4

Proceso para obtener olefinas alfa por desintegración térmica de ceras parafínicas.



3.2 PROCESO DE DESHIDROGENACION DE PARAFINAS.

El proceso consiste en la deshidrogenación de parafinas lineales con punto de ebullición en el rango de la kerosina para obtener una mezcla de productos conteniendo principalmente parafinas sin reaccionar, mono-olefinas lineales y algunas impurezas del tipo de las olefinas ligeras, los aromáticos y compuestos cíclicos (30).

3.2.1 Mecanismo de la Reacción.*

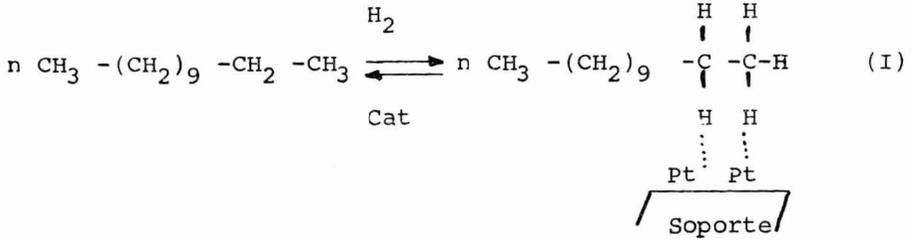
La reacción se lleva a cabo por interacción directa entre el catalizador, que regularmente es un metal activo del tipo del platino, y los hidrógenos de dos carbonos vecinos de la parafina.

Inicialmente, el catalizador se encuentra depositado sobre un soporte inerte. Al poner en contacto las parafinas previamente vaporizadas con el catalizador, los hidrógenos de dos carbonos vecinos de una misma molécula, son quimisorbidos en dos centros activos -- del catalizador (I), enseguida, el hidrógeno es separado de la molécula de parafina y desorbido quedando unida la molécula de hidrocarburo al catalizador en un centro activo por interacción con los electrones que formarán la doble ligadura (II).

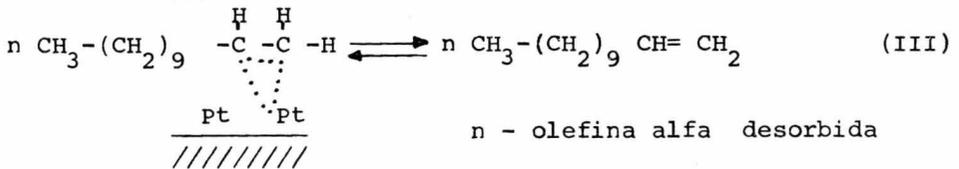
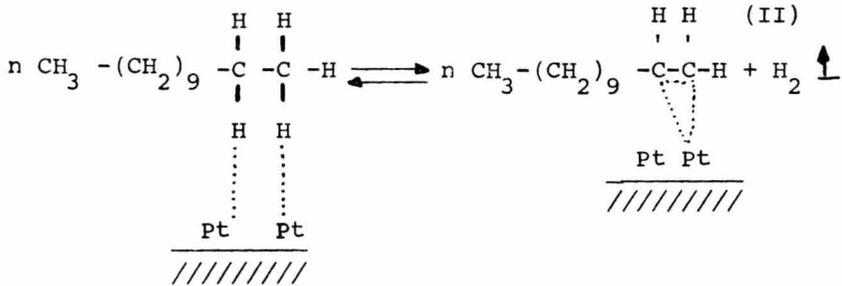
Finalmente, la molécula de hidrocarburo es desorbida

* Ref. No. 5, sec. no. 6.3.

y el enlace olefínico formado (III).



Quimisorción de la parafina



3.2.2 Materias Primas.

Las materias primas para el proceso de deshidrogenación son parafinas lineales conteniendo entre 6 y 20 átomos de carbono por molécula (33-36), prefiriéndose aquellas con punto de ebullición en el rango de la kerosina (175-325°C) que corresponde a C₁₀ - C₁₈ (37-40).

3.2.3. Condiciones de Operación.

La reacción se lleva acabo en fase gaseosa a presio-

nes entre 1.0 y 15.0 atmósferas, temperaturas de 400 a 600°C (33,37,41,42) y tiempos de reacción de 0.5 a 40.0 segundos (43), siendo más recomendable el uso de tiempos de 0.5 a 5.0 segundos (34,42,43,44). Con el fin de facilitar el control de la reacción, se usa hidrógeno como diluyente en una relación molar Hidrógeno: Parafina de 5-10 : 1 (34, 37, 46).

3.2.4 Catalizadores empleados.

Para este proceso se usan catalizadores sólidos, generalmente metálicos y con propiedades ácidas, depositados sobre un soporte sólido regularmente inerte. Los sistemas catalíticos (catalizador-soporte) más comunes se enumeran en la tabla No. 3.2.4.

3.2.5 Descripción del proceso.

El proceso consiste en poner en contacto las parafinas previamente vaporizadas y mezcladas con hidrógeno con cualesquiera de los catalizadores mencionados en la tabla No. 3.2.4. En esta etapa se produce la deshidrogenación. Después la mezcla de reacción se pasa a una sección de separación primaria en la que se retira el hidrógeno de la mezcla de olefinas, parafinas y pequeñas cantidades de compuestos cíclicos y aromáticos. Luego se separan las olefinas ligeras

Tabla No. 3.2.4

" Sistemas catalíticos más comunmente usados para la deshidrogenación de parafinas " .

Catalizador	Soporte	Referencia
Zeolitas sintéticas	---	34,40, 47
Oxidos de Molibdeno, Titanio, Zirconio	Alúmina	35,41,45,48
Sales de Platino	Alúmina	36,52,53
$\text{CrO}_3\text{-CuO-MnO}_2$	Sílica-Alúmina	37
Oxidos de Aluminio, Cromo, Antimonio Césio ó Torio	Ellos Mismos	38
Sistemas de sales de Platino-Arsénico-Litio, Platino-Iridio-Potasio	Alúmina	39,49,50
$\text{MoO}_3\text{-NiO; WO}_3\text{-NiO; CuO-MoO}_3$	Alúmina	42
$\text{AgNO}_3\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-KNO}_3$; Pt-LiNO_3 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-Ni(NO}_3)_2$; $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-LiNO}_3$	Alúmina	43,46,51

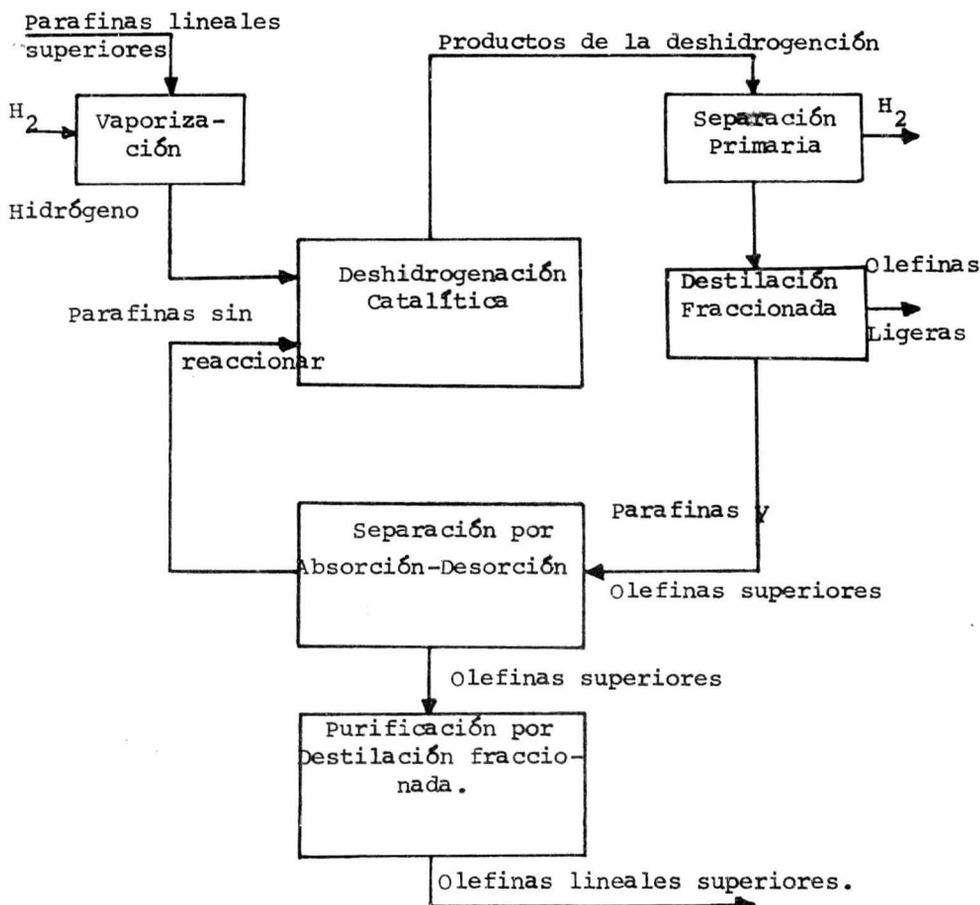
por destilación fraccionada y la mezcla remanente se pasa a una sección en la que por extracción selectiva (por absorción-desorción) se separan las olefinas de las parafinas. Las parafinas se recirculan a la zona de deshidrogenación y las olefinas se purifican por destilación fraccionada. Figura No. 3.2.5.

Las olefinas obtenidas de la deshidrogenación representan conversiones de 10 a 15% con selectividades ha

cia las mono-olefinas de 85 a 97% (41,45,46). El producto obtenido, regularmente consiste de una mezcla de mono-olefinas lineales alfa e internas con una distribución estadística de la doble ligadura a lo largo de la cadena.

Figura No. 3.2.5

" Proceso de Obtención de mono-olefinas lineales por deshidrogenación de Parafinas " .



El Proceso Pacol Olex. (30, 53, 54, 55) .

El proceso Pacol-Olex comercializado por la Universal Oil Products, permite obtener mono-olefinas lineales mediante - la integración de un proceso de deshidrogenación catalítica (Proceso Pacol) y uno de extracción selectiva (Proceso Olex).

En la unidad de deshidrogenación, las parafinas lineales son deshidrogenadas en un reactor catalítico de lecho fijo a las olefinas correspondientes e hidrógeno.

En la unidad de extracción, las olefinas lineales en fase líquida se absorben sobre un sólido. Luego, se hace la desorción mediante un hidrocarburo de punto de ebullición menor - que el de la carga; éste se recircula a la sección de extracción, después de la separación de las olefinas. La carga y el desorbente precalentados a la misma temperatura, se introducen a una torre de absorción al mismo tiempo que salen de la misma el extracto olefínico y el refinado parafínico. Estas cuatro corrientes son continuas y pasan a través de una válvula de distribución que cambia las conexiones de las líneas para dirigir las corrientes hacia otra porción del lecho absorbente, simulando así un flujo a contracorriente de las fases líquida y sólida sin tener un movimiento real de la fase sólida.

Las corrientes de extracto olefínico y de refinado parafíni

co contienen desorbente que se separa en los domos de las columnas de fraccionamiento respectivas y se recircula al precalentador. El refinado parafínico se envía a la zona de deshidrogenación.

En el proceso Pacol-Olex se usan para la deshidrogenación, catalizadores sólidos a base de metales nobles o tiomolibdatos depositados sobre sílice. La reacción procede en fase gaseosa a temperaturas de 400 a 500°C y presiones de 2 a 5 atmósferas.

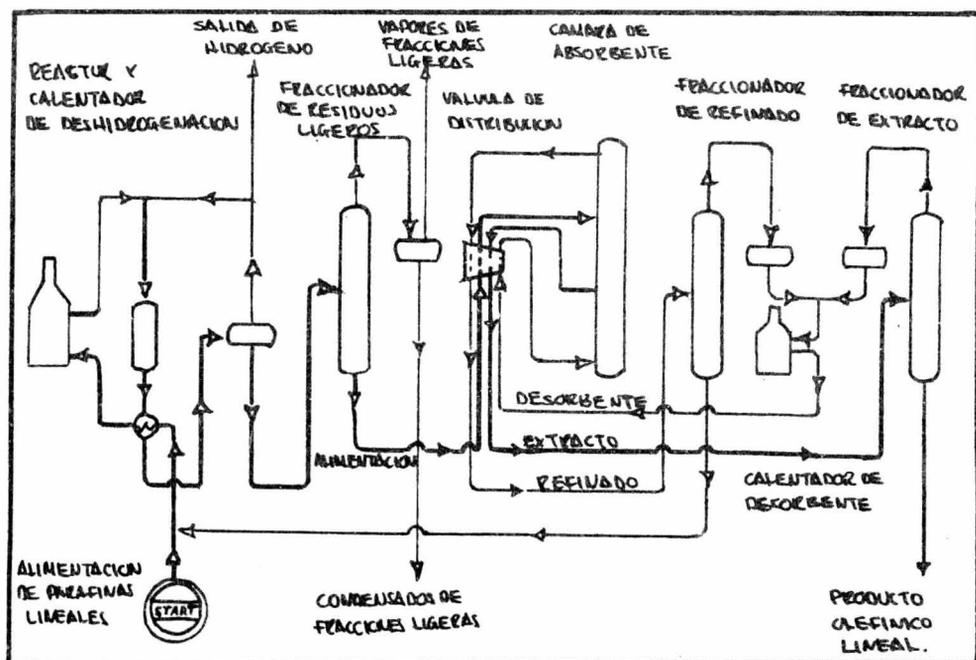
Se usa hidrógeno como diluyente en una relación molar Hidrógeno: carga de 5 a 10. En la extracción, la absorción procede en forma isotérmica. Figura No. 3.1.5.a.

Los rendimientos que se obtienen del extracto Olex corresponden a una conversión global (Deshidrogenación de 90% -- conteniendo 94% de olefinas lineales de las cuales 96% son mono-olefinas. Regularmente el doble enlace se distribuye en forma estadística a lo largo de la cadena.

Como sub-productos se obtienen: hidrógeno con una pureza mínima de 96%, diolefinas 2-3%, aromáticos 3-4% y algunos hidrocarburos ligeros.

Figura No. 3.1.5.a

"Arreglo típico de una planta para producir olefinas lineales por deshidrogenación-extracción de parafinas. Proceso "pacol-olex". (53)



C A P I T U L O I V

PROCESOS DE OLIGOMERIZACION DE OLEFINAS LIGERAS USANDO CA
TALIZADORES DEL TIPO SOPORTADO.

El proceso de oligomerización se utiliza para transformar -
olefinas ligeras (C_2, C_3) en polímeros de bajo peso molécula-
lar conteniendo entre 12 y 20 átomos de carbono por molécula.

4.1 MECANISMO DE LA REACCION (56).

En este proceso se opera a presiones relativamente
bajas y se usan catalizadores sólidos de tipo sopor
tado. Los más comunes son: óxidos metálicos de ele-
mentos de transición, óxidos de cromo y óxidos de -
molibdeno soportados sobre sílica-alúmina.

La química y el mecanismo de la reacción ha sido ob
jeto de numerosas investigaciones sin que se haya -
establecido aún un modelo prototipo del mecanismo.
Sin embargo, se considera que la reacción se lleva
a cabo siempre en la superficie del catalizador si-
guiendo un mecanismo de naturaleza iónica y regido
por las leyes de absorción y desorción sobre super-
ficies porosas.

4.2 MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas para la oligomerización son olefinas ligeras de alta pureza. Regularmente etileno y propileno, prefiriéndose el primero.

4.3 CONDICIONES DE OPERACION.

Generalmente, la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa, a presiones entre 10 y 60 kg/cm², temperaturas de 50 a 300°C y tiempos de reacción de 0.5 a 5.0 horas. Las temperaturas más recomendables son de 70 a 130°C (57, 58, 59), y los tiempos de reacción más recomendados son de 0.5 a 2.0 horas (60, 61, 62).

4.4 CATALIZADORES EMPLEADOS.

Los catalizadores que se usan son del tipo soportado y generalmente tienen propiedades ácidas. Los más comunes se enumeran en la tabla No. 4.4

Las características particulares de cada catalizador tales como: Temperatura de activación, acidez, tipo de soporte y otras; tienen un efecto definitivo sobre el proceso y sobre las características del producto final.

4.5 DESCRIPCION DEL PROCESO.

El proceso consiste en poner en contacto las olefinas

" Catalizadores del tipo soportado empleados para la oligomerización de olefinas ligeras".

CATALIZADOR	SOPORTE	REFERENCIA
Oxidos de cobalto, níquel, cromo, renio y magnesio.	$Al_2O_3-SiO_2$	59,63
Sales anhidras de sodio, potasio y litio (Por ejemplo carbonatos)	Al_2O_3	64
Oxidos de Tungsteno y/o magnesio	SiO_2	65
Oxidos de molibdeno y sistemas de oxidos de molibdeno: cobalto en proporción 1-15: 1-5	Al_2O_3	58,66
Zeolitas sintéticas	$Al_2O_3-SiO_2$	62
Hidróxidos de metales alcalinos	Al_2O_3	67
Acidos inorgánicos tales como H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl	Al_2C_3	4

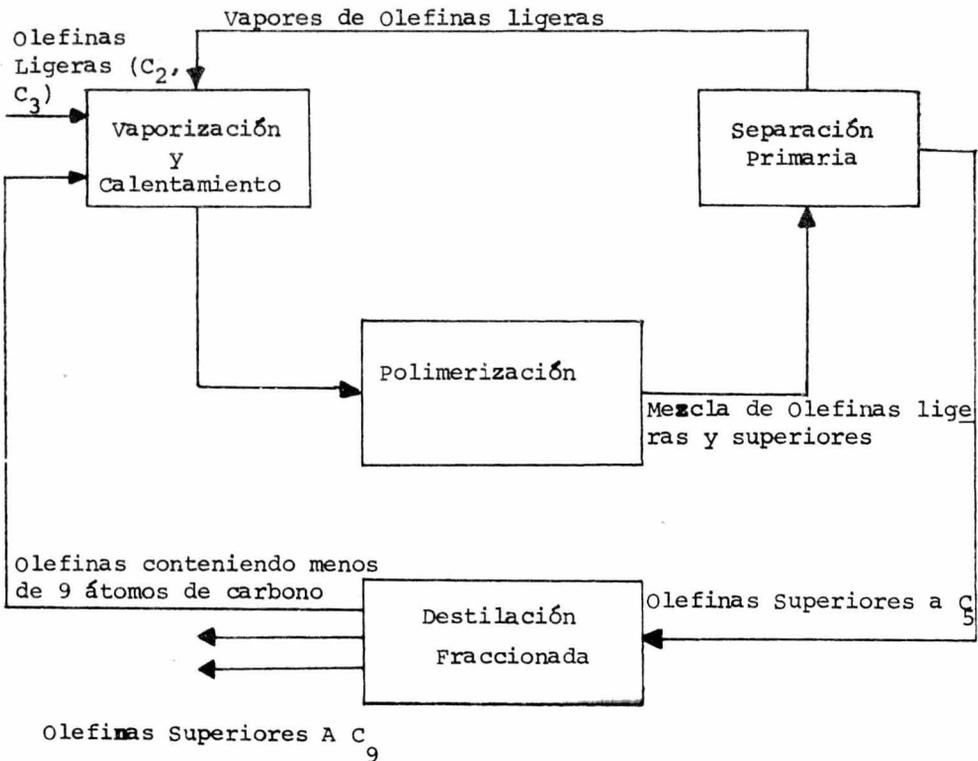
ligeras bajo las condiciones de operación descritas (4.3) con cualquiera de los catalizadores enumerados en la tabla No. 4.4. Luego, los productos son separados de las olefinas ligeras que no reaccionaron. Las olefinas ligeras se recuperan y se recirculan al proceso. Los productos que son una mezcla de olefinas superiores, se purifican por destilación fraccionada y las olefinas que contienen menos de nueve átomos de carbono por molécula, se reprocesan. El proceso se describe en la Figura No. 4.5.

Los productos obtenidos corresponden a conversiones --

de 70 a 90% (57, 58, 68) y consisten de una mezcla de olefinas con un gran contenido de olefinas lineales y con distribución estadística en el número de carbonos entre 8 y 20. De éstas, 25 a 50% están en el rango de C_{12} a C_{16} . El proceso no garantiza la linealidad de las olefinas obtenidas.

Figura No. 4.5

Oligomerización de Olefinas Ligeras usando catalizadores del tipo soportado.



4.6 VARIANTES DEL PROCESO.

Una variante del proceso de oligomerización es la dimerización, de la cual se obtienen productos lineales o ramificados dependiendo esto fundamentalmente de las condiciones de operación.

En la dimerización, se pone en contacto propileno -- con catalizadores a base de óxidos de níquel, cobalto o cromo a presiones de 42 kg/cm^2 y temperaturas de 70 a 80°C para obtener como producto principal -- el dímero α -hexeno que se separa del resto de los productos de la reacción y se dimeriza usando catalizadores a base de óxido de níquel o dióxido de manganeso, presiones de 28 kg/cm^2 y temperaturas de 80 a 90°C . De este paso se obtiene como producto principal n - α -dodeceno (59).

Cuando se usan catalizadores metálicos en suspensión (cesio ó potasio en benceno) se obtienen productos -- ramificados (4).

C A P I T U L O V

PROCESOS DE OLIGOMERIZACION DE OLEFINAS LIGERAS USANDO CA
TALIZADORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA

Como se ha establecido (Capítulo IV), mediante la oligomeri
zación, las olefinas del tipo del etileno son transformadas
en polímeros de bajo peso molecular (oligómeros) conteniend
o entre 12 y 20 átomos de carbono por molécula.

La oligomerización de etileno usando catalizadores del tipo
Ziegler-Natta ofrece grandes ventajas para la obtención de
las olefinas superiores, tales como: alta linealidad, alto
contenido de olefinas alfa, alta pureza y fácil control del
peso molecular del oligómero.

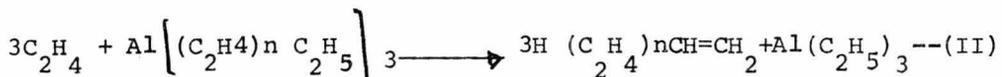
5.1 GENERALIDADES TEORICAS.

La reacción procede en dos pasos: En el primero se
lleva a cabo una reacción de adición en la que el -
oligómero crece unido al catalizador (I).

En el segundo, mediante una reacción de desplazamien
to las olefinas alfa, son liberadas y el catalizador
es regenerado (II).

Para el caso en que se usa el trietilaluminio como -
catalizador se tiene:





En la práctica, existen algunas diferencias entre los procesos industriales, debidas a las variantes en el tipo del catalizador.

5.1.1 BASES TEORICAS. (69, 70)

El catalizador regularmente está formado por un metal de transición M y un ligando R con el cual forma un complejo órgano-metálico.

La reacción catalítica se lleva a cabo entre un ligando R (grupo alquilo, hidrógeno) que está unido al metal por medio de una ligadura sigma y una molécula de substrato (olefina) que está coordinada a la superficie de este mismo átomo central. La figura No. 5.1.1.a muestra para el caso de una olefina, como ésta (substrato), se introduce entre el metal y R a través de una reacción concertada.

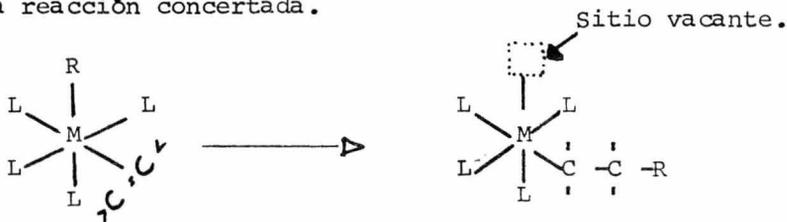


Figura No. 5.1.1.a.

Tanto el metal como los ligandos tienen una influencia definitiva sobre la actividad catalítica del com

plejo. Cabe señalar entre las características más importantes, la basicidad de los ligandos (donadores sigma), la acidez de los ligandos (aceptores pi), la densidad electrónica del metal, el efecto de resonancia y la influencia de la energía de los orbitales. Finalmente, otro factor de suma importancia para la actividad catalítica y que está íntimamente relacionada con las anteriores es la estabilidad de la ligadura M - R, ya que ésta debe abrirse en el curso de la reacción y rehacerse con un nuevo grupo R, por lo que debe tener una estabilidad muy bien definida. Una estabilidad muy elevada de la ligadura M - R, no favorece la actividad catalítica.

Se ha encontrado que un ajuste fino de la estabilidad de la ligadura M - C puede efectuarse por medio de ligandos que posean diferencias relativamente pequeñas en sus propiedades donadoras-aceptadoras de electrones.

Para el caso de un catalizador complejo formado por $Cp_2 Ti R Cl$ (Cloruro de dicitlopentadienil alquil titanio) y $R_1 R_2 Al Cl$ (Cloruro de dialquilaluminio) se siguió este ajuste fino por medición directa, ya que la formación de la ligadura Ti - R resulta de

la conversión del complejo paramagnético Ti (IV) a diamagnético Ti (III). Figura No. 5.1.1.b.

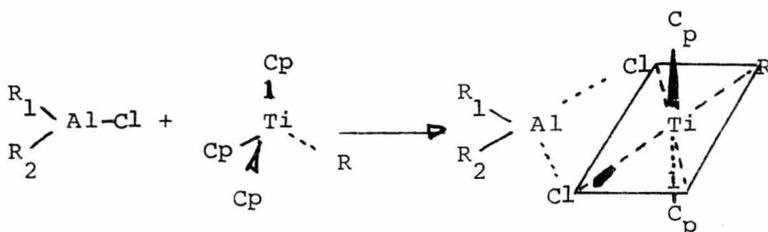


Figura No.5.1.1.b.- Conversión del complejo paramagnético Ti(IV) a diamagnético Ti (III)

Por mediciones de susceptibilidad magnética se encontró que la desestabilización de la ligadura Ti - R aumenta en el orden siguiente:



Entre mayores sean las propiedades donadoras de los ligandos R_1 y R_2 , mayor será la desestabilización de la ligadura Ti - C.

Por otra parte, la estabilidad de la ligadura M-R depende también de R misma. Para el ejemplo anterior se observa que cuando se mantienen R_1 y R_2 constantes, la estabilidad de la ligadura varía en el orden siguiente de R:



También se encontró que la velocidad de la reacción depende de R. Cuando R = metilo, la ligadura M-R

será más estable y por lo tanto menos reactiva. Cuando $R = \text{propilo}$, la ligadura es menos estable siendo la velocidad de la reacción mayor.

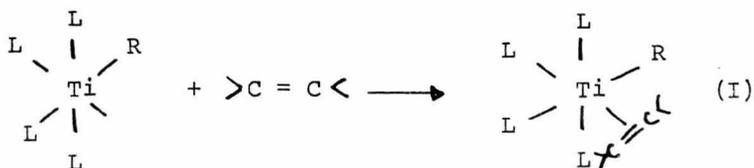
En el ejemplo anterior (Figura 5.1.1.b) antes de que una olefina pueda coordinarse al complejo, es indispensable tener el espacio necesario en la esfera de coordinación del metal. En el caso del catalizador de titanio-aluminio, el sitio de coordinación libre pudo obtenerse al cambiar de simetría el átomo central al formarse el complejo con el alquil aluminio. La substancia de partida en el $C_{p2}TiRCl$ el cual tiene una simetría tetrahédrica y por lo tanto el metal está saturado con cuatro ligandos. Al aproximarse el alquilaluminio (ej. $C_2H_5AlCl_2$), el cloro requiere de un sitio en la esfera de coordinación del titanio con el fin de formar la estructura de puente estable entre el titanio y el aluminio. Esto obliga al átomo central a cambiar de simetría tetrahédrica a octahédrica. En este caso no es exactamente octahédrica ya que los ligandos son todos diferentes. Se puede considerar que el sitio dejado vacío está realmente vacante o siendo ocupado por una molécula de solvente.

Apoyándose en los conceptos anteriores, se puede ex-

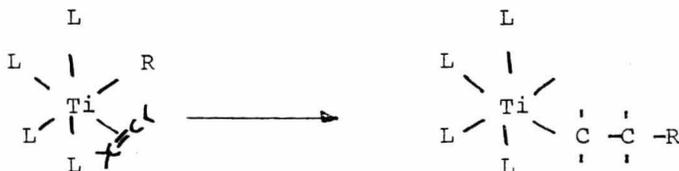
plicar el mecanismo más probable para la reacción - de oligomerización como sigue:

5.1.2 MECANISMO DE LA REACCION (69).

Usando el catalizador $L_4Ti/AlRCl_2$ para polimerizar el etileno, se puede considerar que la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la esfera de coordinación del titanio en dos etapas principales: la coordinación del sustrato sobre el sitio vacante (I) seguido de una inserción (ó migración cis) de un -- grupo alquilo que se encontraba ya unido al metal - central (II).



coordinación del sustrato al sitio vacante

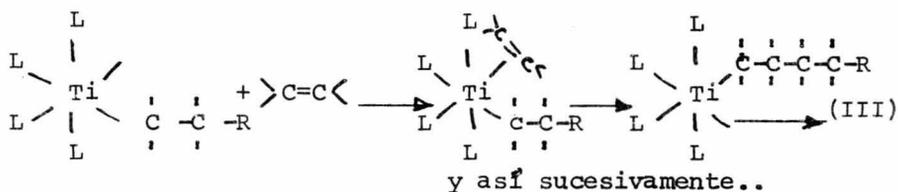


migración cis del grupo alquilo.

Después la reacción se puede desarrollar siguiendo - dos caminos diferentes: Por un lado, el sitio de ja- do vacante por la migración permite a una nueva molé - cula de etileno coordinarse y después introducirse -

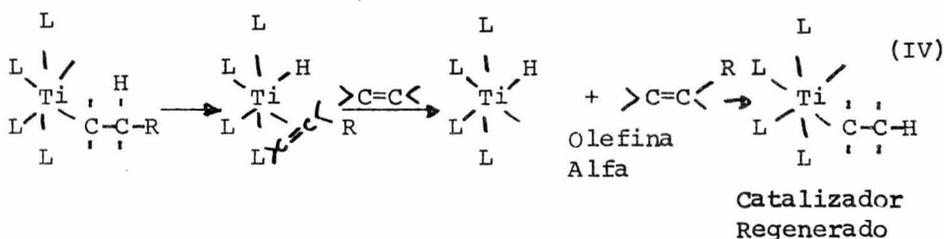
entre el metal y el grupo alquilo. Esto corresponde a una etapa de propagación en la polimerización.

(III).



(III) Reacción de propagación.

Por otro lado, la transferencia de un hidrógeno en beta del grupo alquilo puede permitir la formación de oligómeros de bajo peso molecular después de desplazar la olefina alfa por una molécula de etileno (IV).



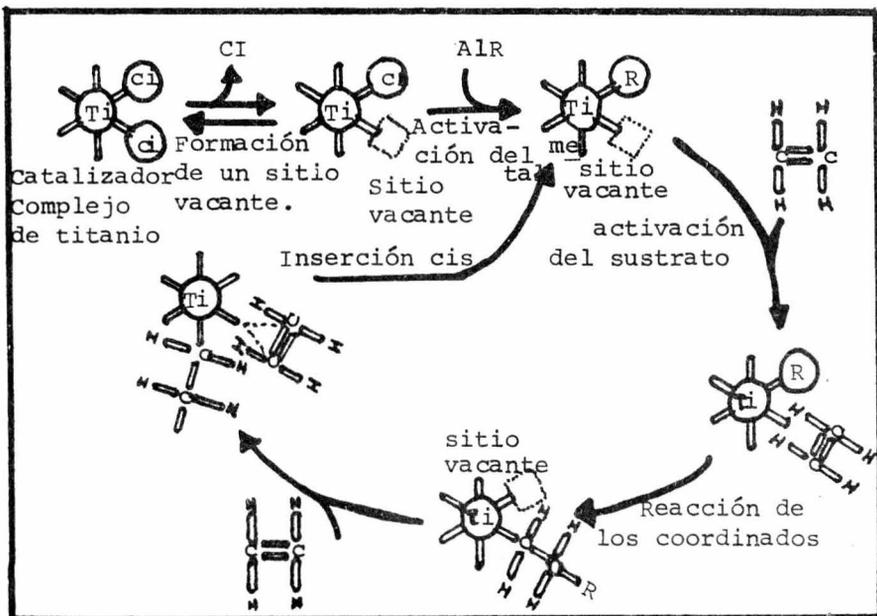
(IV) Liberación de las olefinas y regeneración del catalizador.

Henrici y Olive han demostrado que al aumentar la carga positiva sobre el átomo de titanio (con ligandos más electronegativos), la transferencia en beta es más importante y por lo tanto el % de oligómeros de bajo peso molecular aumenta.

Tabla No. 5.1.2 = Influencia de los ligandos del titanio sobre el peso molecular del polímero (69).

Complejo de Titanio	% de oligómeros	% de Polímeros
$(C_2H_5O)_4 Ti$	31	69
$(C_2H_5O)_3 Ti Cl$	56	44
$(C_2H_5O)_2 Ti Cl_2$	77	23
$Ti Cl_4$	92	8

Figura No.5.1.2 = Mecanismo de reacción del etileno para dar oligómeros usando un catalizador - prototipo Ziegler-Natta (69).



5.2 GENERALIDADES DE APLICACION.

Como se ha mencionado antes (5.1) existen algunas - diferencias entre los procesos industriales. En general, los procesos actuales de aplicacion industrial se pueden clasificar en dos grupos tomando en cuenta el catalizador como la variante principal.

Grupo I. Prototipo Ziegler-Natta.

El primer grupo comprende los procesos en los que el catalizador se forma a partir de un complejo organo-metálico de un metal de transición y un cloruro de - alquilaluminio. (5.1.1.) Este es el prototipo de -- los catalizadores Ziegler-Natta y tiene como exponente al proceso comercializado por "Mitsui Petrochemical Industries". Este es un proceso de un solo paso en donde el desplazamiento de las olefinas se produce espontáneamente a causa del impedimento estérico en la molécula de oligomero (30, 71).

Grupo II.

En el segundo grupo se encuentran los procesos que - usan como catalizador compuestos del tipo de los alquilaluminios o cloruros de alquilaluminios para efectuar la oligomerización. En este caso, con frecuencia es necesario usar co-catalizadores para que la - reacción de desplazamiento se lleve a cabo. El proceso

so comercial representativo de este grupo es el proceso "Alfeno" de Continental Oil Co. (72).

La variación en el catalizador introduce diferencias en el mecanismo de la reacción, en las condiciones de operación y en las especificaciones de la materia prima, aunque no introduce diferencias notables en los productos finales obtenidos de cada proceso.

5.2.1. MATERIAS PRIMAS.

En los procesos de ambos grupos, la materia prima fundamental es el etileno, regularmente obtenido de la deshidrogenación de alcanos; pero para los procesos del primer grupo, las especificaciones que deben reunir tanto el etileno como los solventes son mucho más rígidos (73).

5.2.2 CATALIZADORES EMPLEADOS.

Grupo I.

Para la oligomerización regularmente emplean un catalizador del tipo $R_m AlX_n$. donde $m + n = 3$, $n \neq 0$ y $m \geq 1$ en presencia de $AlCl_3$ y $TiCl_4$. El desplazamiento es espontáneo. (30, 71, 74).

Grupo II. (74).

Usan cualquiera de los siguientes catalizadores:

1. Alquil-litios para la oligomerización. Desplazamiento térmico.

2. Alquil-aluminios para la oligomerización. Desplazamiento térmico.
3. Trialquilaluminios para la oligomerización. Desplazamiento con Co-catalizadores de níquel coloidal, cobalto ó platino agregando acetileno para inhibir la capacidad de isomerización de los metales activos (75).
4. Trialquilaluminios para la oligomerización. Desplazamiento con co-catalizadores de níquel o fierro finamente divididos y sin usar acetileno (76, 82).
5. Mezclas de compuestos de trialquil-boro y trialquil-aluminio para la oligomerización. Desplazamiento térmico.

En general, los co-catalizadores de desplazamiento presentan una fuerte tendencia hacia la isomerización de la posición - de la doble ligadura.

5.2.3 CONDICIONES DE OPERACION.

En términos generales, las condiciones de operación son las siguientes:

Grupo I (30, 71).

Temperatura: 0 a 20°C

Presión : 10 a 30 atmósferas.

Tiempo de Residencia: 30 a 90 minutos.

Grupo II

Para la reacción de oligomerización se tienen las si

güentes condiciones de operación:

Temperatura: La reacción procede entre 50 y 240°C pero se ha observado que el contenido de olefinas terminales disminuye rápidamente de 85% a aproximadamente 1%. conforme la temperatura aumenta de 160 a 240°C por lo que se recomiendan temperaturas del orden de 160°C (4, 73).

Presión: 60 a 150 atmósferas.

Tiempo de reacción: fluctúa entre 1 y 9 horas (76), Recomendándose de 2 a 3 horas.

Para la reacción de desplazamiento se tienen las siguientes condiciones de operación (4, 74):

Temperatura: La reacción procede en forma espontánea a 285°C. usando co-catalizadores de desplazamiento procede entre 80 y 110°C.

Presión: 10 atmósferas para el desplazamiento térmico y 0 a 50 psi en operación catalítica.

Tiempo de reacción: Fluctúa entre 1 y 120 minutos, aunque se han obtenido buenos resultados con tiempos de 1 a 30 minutos.

Tabla No. 5.2.3 = Condiciones de operación para la preparación de olefinas alfa.

PROCESO	REACCION DE OLIGOMERIZACION			REACCION DE DESPLAZAMIENTO		
	TEMPERAT.	PRESION	TIEMPO DE REACCION	TEMP.	PRESION	TIEMPO REACCION
Grupo I	0-20°C	10-30 Atm	30-90 min	-	-	-
Grupo II	160-240°C	60-150 "	120-180 "	285°C	10 Atm	1-30min
*Grupo II				80-110	0-50psi	1-30 "

* Desplazamiento catalítico.

5.3 PROCESOS INDUSTRIALES.

Actualmente se encuentran en uso dos procesos industriales para la producción de alfa olefinas lineales superiores. El recientemente lanzado al mercado por la Mitsui Petrochemical Industries Ltd., explotado por ella misma en el Japón y representativo de los procesos del Grupo I; y el desarrollado por la Continental Oil Co., conocido como "proceso alfenó" y que también ha sido explotado por la CONOCO y por la GULF de Estados Unidos. Este último es representativo de los procesos del Grupo II (5.2)

5.3.1 EL PROCESO DE MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.+

Es un proceso para la manufactura de alfa olefinas lineales superiores a partir de etileno mediante una polimerización en un solo paso. Permite obtener al-

+Refs. 30, 71.

tos rendimientos en olefinas alfa con una gran selectividad hacia las olefinas alfa lineales, así como - un fácil control de la distribución del número de -- carbonos en el producto.

5.3.1.a MATERIAS PRIMAS.

En este proceso, tanto el etileno como los solventes deben ser de muy alta pureza. Los solventes más -- frecuentemente usados son: heptano, ciclohexano y -- mezclas de xilenos, todos ellos de una pureza mínima de 99% y anhidros. Por otra parte, el etileno que se usa debe ser de alta pureza y satisfacer las siguientes especificaciones:

Etileno	99.9%	CO	≤ 2 ppm
Etano	≤ 500 ppm	CO ₂	≤ 10 ppm
Metano	≤ 500 ppm	O ₂	≤ 5 ppm
Acetileno	≤ 5 ppm	CH ₃ OH	≤ 10 ppm
Hidrógeno	≤ 5 ppm	Azufre	≤ 1 ppm
Olefinas superiores	≤ 30 ppm	Agua	≤ 3 ppm
Cloruro Totales	≤ 1 ppm		

Nota: ppm en peso

5.3.1.b MECANISMO DE LA REACCION.

Este proceso sigue exactamente el mecanismo de reacción descrito en la sección No. 5.1.2.

5.3.1.c CONDICIONES DE OPERACION.

Como se ha indicado, este es un proceso de "un solo paso" que permite la obtención directa de las olefinas sin involucrar en el proceso una sección exclusiva para el desplazamiento. Este tiene lugar espontáneamente bajo las condiciones que se tienen para la reacción de oligomerización y es inducido por las características estéricas que adquiere el complejo catalítico conforme se le agregan moléculas de etileno (5.1.2).

En consecuencia, las condiciones de operación son -- las mismas para el proceso global de oligomerización-desplazamiento y corresponden exactamente a las mencionadas para el grupo I en la tabla No. 5.2.3:

Temperatura	:	0 - 20°C
Presión	:	10 - 30 atm
Tiempo de reacción:		30-90 minutos.

5.3.1.d CATALIZADOR EMPLEADO.

El proceso usa un catalizador típico Ziegler-Natta y básicamente consiste de un compuesto organo-alumini-

co (A) y un compuesto de un metal de transición (B) con una relación óptima de (A) a (B) en el rango de 2 a 5. Por cada libra de catalizador se producen 150 libras de olefinas alfa de C_4 a C_{18} . El catalizador no se recupera.

Por otra parte, se usan co-catalizadores de naturaleza secundaria y que tienen por finalidad incrementar el contenido de olefinas lineales alfa en el producto final y evitar la formación de oligómeros pesados conteniendo más de 20 átomos de carbono. Estos co-catalizadores generalmente son del tipo de las aminas. (77, 83, 84).

5.3.1.e DESCRIPCION DEL PROCESO.

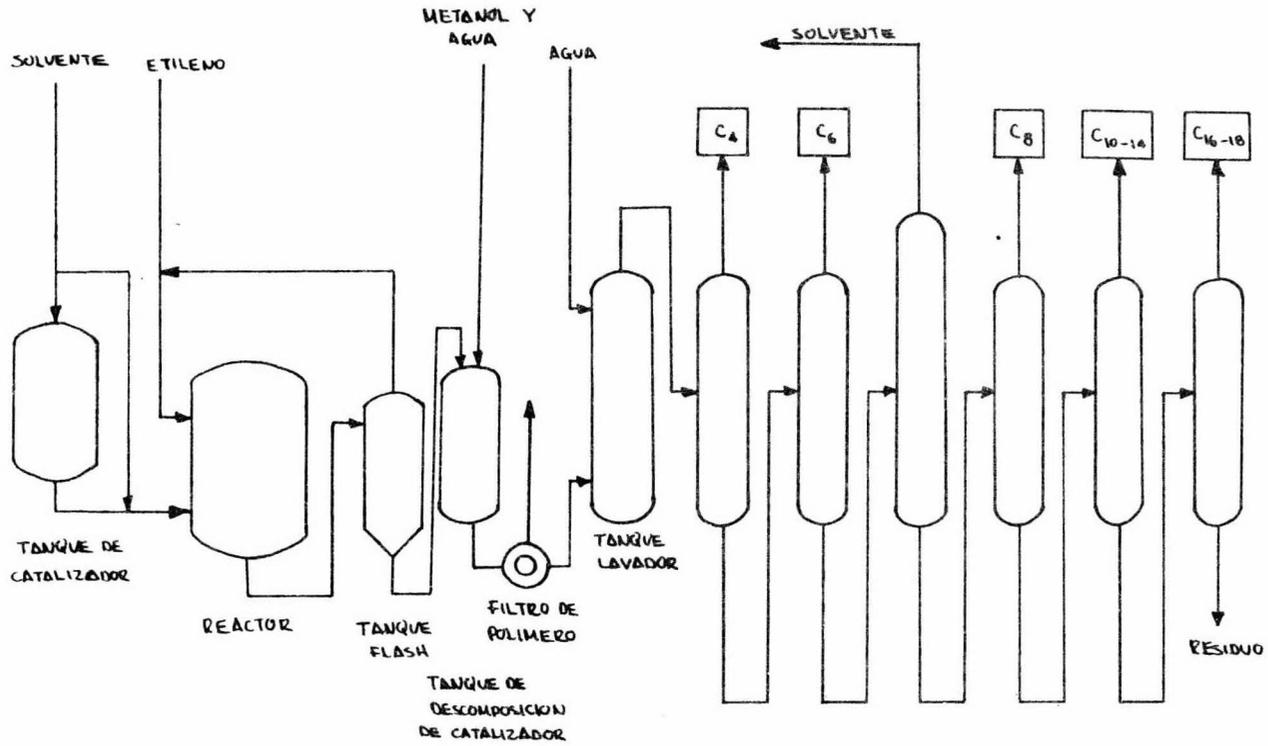
En el proceso, primero se mezcla el catalizador con un solvente deshidratado; luego la mezcla catalizador-solvente así como el reactivo etileno se alimentan de manera continua al reactor de polimerización donde tiene lugar la reacción de crecimiento.

La mezcla de reacción obtenida se envía a un tanque flash en donde se vaporiza el etileno que no reacciona y se recircula al reactor de polimerización. La fase líquida remanente, se pasa a otro tanque en el que se mezcla con agua y etanol para descomponer el

catalizador. De este tanque se bombea la mezcla a un filtro en donde selectivamente se separan los oligómeros que contienen más de 18 átomos de carbono. Después se quita el catalizador descompuesto mediante lavados con agua.

El producto líquido, libre ya de oligómeros pesados y catalizador, se pasa a la sección de destilación fraccionada que está constituida por una batería de columnas de destilación fraccionada arregladas en serie. En la primera unidad se separan las fracciones ligeras hasta C_4 como destilado y los fondos se pasan a la siguiente unidad en donde de la misma manera se separan las olefinas en C_6 y los fondos se envían a la tercera columna en la que se recupera el solvente que se envía a una sección de deshidratación y después se recircula al lecho catalítico. Los fondos de la tercera columna se envían a la siguiente en la cual se separan las olefinas en C_8 y finalmente en las dos últimas columnas se separan las fracciones C_{10} a C_{14} y C_{16} a C_{18} respectivamente. De la última columna se obtiene un residuo pesado con más de 20 átomos de carbono por molécula. En la figura No. 5.3.1. se muestra el diagrama de --

Figura No. 5.3.1 = DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL PROCESO DE MITSUI. (71)



flujo para el proceso de Mitsui Petrochemical Industries Ltd.

5.3.1.f. CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS.

De este proceso se obtienen alfa olefinas lineales con una distribución estadística del número de carbonos entre C_4 y C_{20} . Variaciones opcionales sobre la relación A/B del catalizador, así como de las condiciones de reacción permiten desplazar la distribución en el número de carbonos hacia los oligómeros pesados (Caso I) o bien hacia los ligeros (Caso II). En la tabla No. 5.3.1 se encuentran los resultados obtenidos para cada caso.

Tabla No. 5.3.1 = Distribución del número de carbonos en las olefinas del proceso Mitsui (30, 71).

	C_4	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	$C_{20} +$
Caso I. Olefinas pesadas %	1	12	17	16	14	12	10	5	13
Caso II. Olefinas ligeras %	35	27	19	10	4	2	1		2

El contenido de olefinas alfa en cada caso fluctúa entre 90 y 95%.

Las impurezas más comunes en estos productos son las monoolefinas internas y las olefinas vinílicas. Regularmente no se obtienen ni di-olefinas, ni olefinas ramificadas, ni aromáticos.

Por cada 1000 libras de olefinas entre C_6 y C_{18} se obtienen 163 libras de olefinas conteniendo menos de 6 y más de 20 átomos de carbono por molécula

5.3.2 EL PROCESO "ALFENO" (72).

Este proceso permite la obtención de alfa olefinas lineales con una distribución entre C_4 y C_{20} mediante la oligomerización de etileno seguida de una reacción de desplazamiento. Es un proceso en "dos pasos". Es altamente selectivo hacia las olefinas lineales, conduce a buenos rendimientos y permite tener un buen control de la distribución del número de carbonos en el producto final.

5.3.2.a MATERIAS PRIMAS.

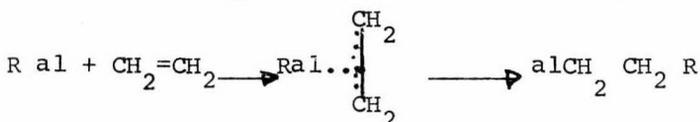
La materia prima para el proceso alfeno es el etileno. Este puede ser de alta pureza como el descrito para el proceso Mitsui (5.3.1.a) o bien, etileno obtenido de la deshidrogenación de alcano que frecuentemente contiene hasta 2% de etano. No se han observado diferencias relevantes debidas al uso indiferente del etileno. Esto se debe a que en el proceso alfeno, se usa un gran exceso de catalizador, lo cual permite amortiguar el efecto de las impurezas de la materia prima y de los solventes. No es el caso del

proceso Mitsui en el cual se usan dosificaciones bajas del catalizador.

Los solventes más comúnmente usados son: benceno libre de tiofeno, heptano, ciclohexano y mezclas de xilenos, por lo general en condiciones anhidras (73). El trietilaluminio puede ser de una pureza de 90%.

5.3.2.b MECANISMO DE LA REACCION.

En este proceso, la producción de olefinas se hace en dos pasos. En el primero se realiza una reacción de crecimiento debida a la adición de moléculas de etileno al compuesto de trialquilaluminio por interacción de éste con el enlace olefínico. Este paso se puede representar por la adición de etileno al compuesto R al en donde R es un grupo alquilo teniendo dos o más átomos de carbono y al es 1/3 de Al, como sigue:



La formación del complejo entre el etileno y el alquíl aluminio conduce a la inserción del etileno entre el átomo de aluminio y uno de los grupos alquilo. Durante la etapa de crecimiento, todos los grupos alquilo crecen y la velocidad de adición del etileno parece ser independiente del tamaño del grupo alquilo (4). El peso molecular promedio de los grupos alquilo pue-

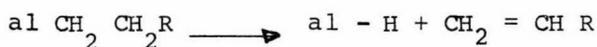
de ser controlado por medición directa del etileno consumido.

Conforme la temperatura de reacción aumenta, el etileno tiende a desplazar más fácilmente a los grupos alquilo más bien que a unirse a ellos.

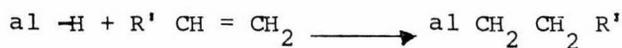


de esta manera se regenera el catalizador y se libera la olefina. Esta reacción ocurre en dos pasos.

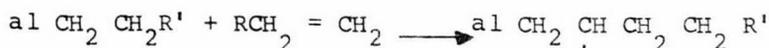
Primero la descomposición unimolecular del alquilaluminio de crecimiento para dar un hidruro y una olefina (paso lento)



y la reacción extremadamente rápida del hidruro con cualquier olefina disponible para formar un nuevo alquilaluminio



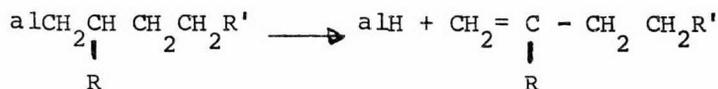
Por otra parte, las olefinas superiores pueden reaccionar con los alquilaluminios en cualquier etapa del proceso, produciendo alquilaluminios β sustituidos.



R

Estos alquilaluminios son inestables y se descomponen rápidamente formando olefinas vinílicas ramificada

das que son la principal impureza obtenida en el - proceso Alfeno.



De aquí se concluye la importancia de evitar cualquier contacto innecesario de las olefinas obtenidas con los alquilaluminios.

5.3.1.c CONDICIONES DE OPERACION.

En general las condiciones de operación para este - proceso corresponden a las anotadas en la Tabla No. 5.2.3. Para el caso particular del proceso Alfeno (Continental Oil Co) son las siguientes:

Reacción	Oligomerización	Desplazamiento	
		Térmico	Catalítico
Temperatura	100 - 200 °C	280-320 °C	20-110 °C
Presión	100 atm.	5-10 atm	100 atm
Tiempo de Reac ción	2-3 horas	0.5-2.0seg	15 min.

5.3.1.d CATALIZADORES EMPLEADOS.

Este proceso puede usar cualquiera de los catalizadores enumerados en la sección 5.2.2 para el grupo II. El proceso Alfeno regularmente usa para la oligomerización catalizadores del tipo del trialkilaluminio. Comúnmente: Trietilaluminio.

Casi siempre se hace el desplazamiento térmico y para la operación catalítica se usan catalizadores de níquel tales como naftenato de níquel ó acetil acetonato de níquel en concentraciones del orden de 100 ppm. (78, 85).

5.3.2.e DESCRIPCION DEL PROCESO.

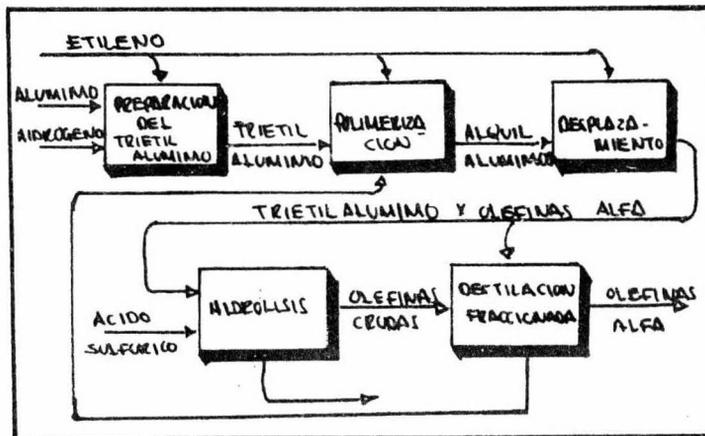
El proceso se inicia con la preparación del trietilaluminio compuesto que sirve como catalizador. Luego el trietilaluminio se alimenta al reactor de polimerización en donde se pone en contacto con etileno a alta presión para producir alquilaluminios lineales mediante una reacción de polimerización controlada. La polimerización se puede hacer usando solventes tales como benceno, heptano, ciclo hexano y otros (73). Después los trialquilaluminios son tratados con etileno a las condiciones dadas en la sección 5.3.2.c para desplazar las olefinas alfa y regenerar el catalizador (72, 75, 85-90).

Hecho el desplazamiento de las olefinas, se hidroliza el catalizador con ácido sulfúrico para dar una solución de aluminio y una mezcla de olefinas que se destilan fraccionadamente para su separación. En -- una segunda alternativa se pasa directamente la mezcla de olefinas superiores y catalizador regenerado

a la sección de fraccionamiento para su separación. En la primera alternativa, el catalizador se recupera tratando la solución de aluminio para obtener -- aluminio metálico que se realimenta a la sección de preparación del catalizador. En la segunda, el catalizador regenerado (como trietilaluminio) se separa por destilación fraccionada y se recircula directamente al reactor de polimerización.

La figura No. 5.3.2.a muestra esquemáticamente los pasos involucrados en el proceso de alfenos.

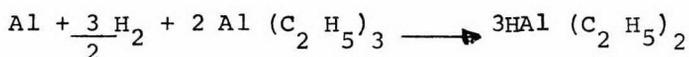
Figura No.5.3.2.a - El Proceso Alfeno para producir Olefinas Alfa (72).



A continuación se mencionan los aspectos más sobresalientes de cada etapa (72).

Preparación del trietilaluminio.

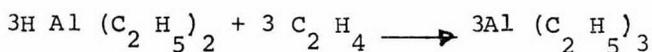
Procede en dos pasos. En el primero se hace reaccionar aluminio, hidrógeno y trietilaluminio recuperado para producir hidruro de dietilaluminio. Esta reacción se hace en un solvente inerte y a presión alta.



aquí se presenta como reacción de competencia la hidrogenólisis del trietilaluminio para dar hidruro de dietilaluminio y etano.

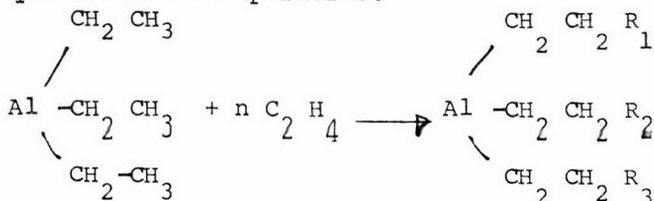


En el segundo paso, el hidruro de dietilaluminio reacciona con etileno para dar el trietilaluminio.



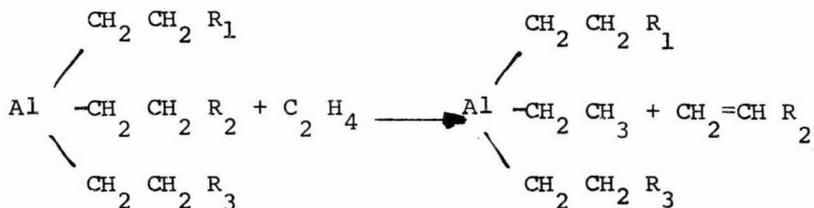
Polimerización.-

Esta es una reacción exotérmica que se lleva a cabo entre el trietilaluminio y el etileno para dar trialquilaluminios superiores.



Estudios cinéticos sobre la reacción indican que la velocidad de reacción aumenta con el incremento de

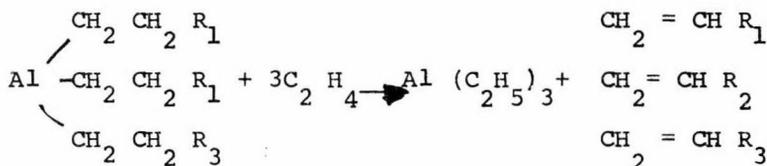
la presión y/o la temperatura, sin embargo, a temperaturas excesivamente altas se presenta la descomposición térmica de los trialquilaluminios para dar olefinas.



Estas olefinas son capaces de entrar en la reacción de polimerización produciendo alquilo ramificados que se descomponen dando olefinas vinílicas ramificadas.

Desplazamiento.-

Esta reacción se produce entre los trialquilaluminios superiores y etileno produciendo alfa olefinas superiores y trietilaluminio.



El desplazamiento se puede hacer térmico o catalítico. En el catalítico, el grado de desplazamiento - está fuertemente influenciado por la concentración del catalizador, el tiempo de residencia, la temperatura de reacción y la presión parcial del etileno.

Dos reacciones de competencia son influenciadas - por estas variables: la isomerización de las olefinas alfa a internas que se favorece aumentando la temperatura y el tiempo de residencia; y el desplazamiento de etileno por las alfa olefinas que se favorece por las bajas presiones parciales de etileno. El uso de catalizadores de desplazamiento introduce además serios problemas para la recuperación del trietilaluminio.

En el desplazamiento térmico, las variables críticas son la temperatura de reacción, la presión parcial de etileno y el tiempo de residencia. Altas temperaturas de reacción favorecen el desplazamiento completo de las olefinas pero propician su isomerización de alfa a internas y cuando las temperaturas son extremadamente altas, los alquilaluminios se descomponen a aluminio metálico libre. Por otra parte, altas presiones parciales de etileno (necesarias para evitar el desplazamiento inverso) unidas a tiempos de residencia grandes favorecen la reacción de la mezcla de trietilaluminios con las olefinas alfa conduciendo finalmente a olefinas vinílicas ramificadas.

En términos generales, es más recomendable el desplazamiento térmico.

Hidrólisis.-

En la hidrólisis el trietilaluminio se hace reaccionar con ácido sulfúrico para obtener etano y una solución de aluminio y alfa olefinas libres de alquilaluminios. La reacción es altamente exotérmica.



Destilación Fraccionada.-

El sistema de destilación fraccionada permite obtener tanto las olefinas individuales como la recuperación del catalizador regenerado.

Recuperación del Trietilaluminio.-

Como se indicó antes, hay dos maneras de separar el trietilaluminio: recuperándolo para recircularlo a la sección de polimerización o bien hidrolizándolo con ácido. Económicamente, la primera es la más atractiva ya que el trietilaluminio es una materia prima cara. Para su recuperación se han diseñado varios esquemas de proceso.

a. Recuperación del trietilaluminio en "Alfeno 1214"

La figura No. 5.3.2.b. muestra el procedimiento de recuperación del catalizador en el solvente "Alfeno 1214" que se recircula al reactor de polimerización. El procedimiento se basa en que los alquilaluminios

superiores son no-volátiles, lo que permite separar la fracción 1-dodeceno -1-tetradeceno por vaporización antes de la reacción de desplazamiento. Después, mediante una reacción de desplazamiento con etileno, se forman las olefinas alfa y el trietilaluminio que se envían a la sección de fraccionación. En la destilación fraccionada, en una primera etapa se separan las olefinas C_4 y C_{10} del trietilaluminio y de las olefinas pesadas, en una segunda etapa se separan el trietilaluminio y la fracción "Alfeno 12" que tienen puntos de ebullición muy cercanos (Figura 5.3.2.e) y que arrastran parte de la fracción "Alfeno 14". Este corte obtenido en la segunda etapa, se recircula íntegro al reactor de polimerización, en tanto que el "Alfeno 14" remanente y las olefinas pesadas se separan por los medios de destilación convencionales.

Es importante hacer notar que el desplazamiento en este proceso nunca es catalítico ya que el catalizador activo causaría isomerización de las olefinas alfa y el desplazamiento inverso entre las olefinas y el trietilaluminio durante la destilación fraccionada. El problema principal de este proceso es la alta reactividad de las olefinas alfa con el trietilaluminio,

y en la práctica se minimiza trabajando a presiones del orden de los 10mm Hg. a fin de tener temperaturas a las cuales la velocidad de reacción sea considerablemente baja y usando tiempos de residencia relativamente pequeños. A pesar de estas precauciones, es difícil mantener el contenido de olefinas ramificadas en el producto final abajo de 5%.

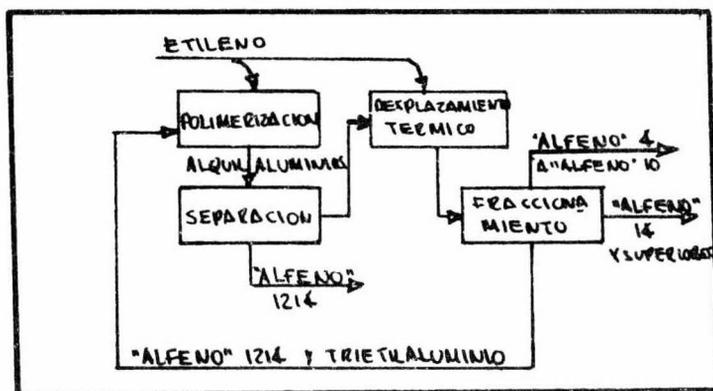


Figura No. 5.3.2.b = Recuperación del Trietilaluminio en "Alfeno 1214" (72).

b. Desplazamiento con 1-buteno.

En este proceso se recircula al reactor de polimerización la mezcla tri-n-butil-aluminio - "Alfeno 1618". En este caso, después de la polimerización

el solvente "Alfeno 1618" se separa por vaporización de los alquilaluminios superiores no-volátiles y en seguida se hace el desplazamiento térmico con 1-buteno para liberar las olefinas alfa y formar el tri-n-butil-aluminio que se envían a la fraccionación.

Durante la destilación fraccionada primero se separan las olefinas ligeras incluyendo el "Alfeno 14" del tri-n-butil-aluminio y de las olefinas pesadas, después se separan juntos por lo cercano de sus puntos de ebullición. (Figura No. 5.3.2.e), el tri-n-butil aluminio con el "Alfeno 16" arrastrando parte del "Alfeno 18". Este corte se recircula a la sección de polimerización.

Con este esquema, se logra que las olefinas ramificadas se encuentren en el corte de C_{20} en adelante dando una alta linealidad a las olefinas del rango deseado $C_6 - C_{18}$ pero económicamente tiene la desventaja de consumir una mayor cantidad de etileno para la formación de las olefinas pesadas. El proceso se describe en la Figura No. 5.3.2.c.

c. Proceso combinando los esquemas a y b .-

Este proceso que combina los dos anteriores consiste en polimerizar olefinas con trietilaluminio en la forma normal y después desplazarlas térmicamente con

"Alfeno 4" para formar olefinas alfa y tri-n-butil aluminio. En seguida se separan por destilación - fraccionada las olefinas ligeras incluyendo el "Alfeno 14" del "Alfeno 18" y las olefinas más pesadas y una corriente de tri-n-butil aluminio con -- "Alfeno 1618". Esta última corriente es térmica- mente desplazada con etileno para formar "Alfeno 4" y trietilaluminio en el "Alfeno 1618". De esta co rriente se recupera fácilmente el trietilaluminio - que se recircula al reactor de polimerización en -- tanto que el "Alfeno 4" liberado durante el segundo desplazamiento térmico es recirculado para hacer la primera reacción de desplazamiento térmico.

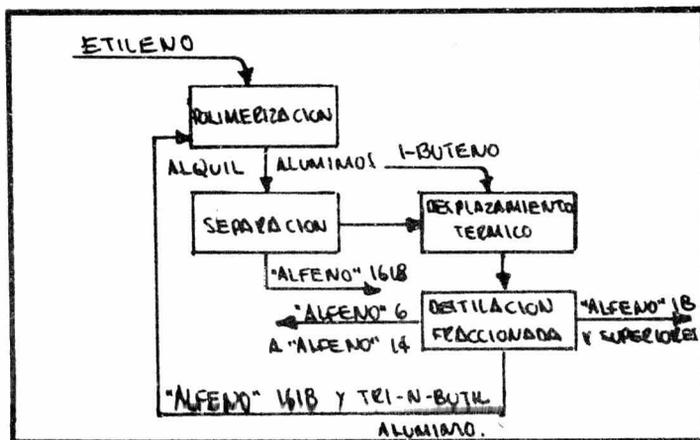


Figura No. 5.3.2.c = Desplazamiento con 1-buteno (72).

El proceso se describe en la Figura No.5.3.2.d

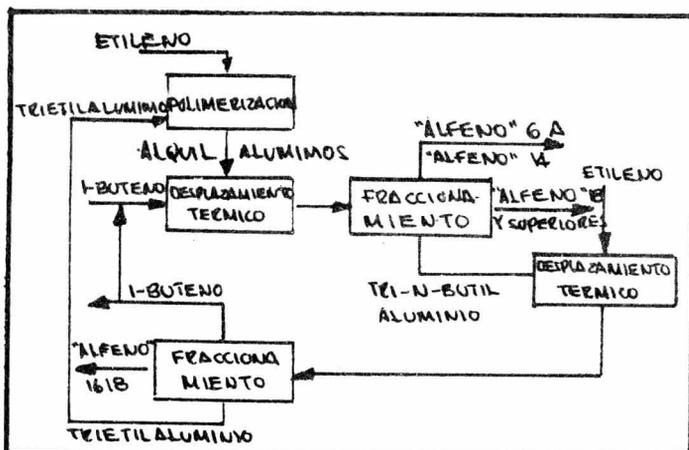


Figura No. 5.3.2.d = Proceso combinado (a-b) para recuperar el trietilaluminio (72).

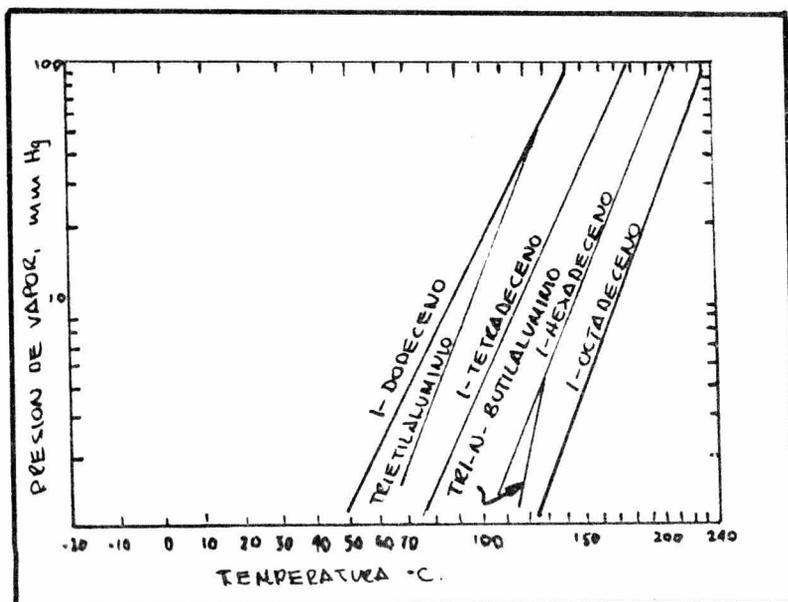


Figura No. 5.3.2.e = Presiones de vapor de algunas Olefinas alfa y alquilaluminios (72).

5.3.2.f. CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS.-

De este proceso se obtienen alfa olefinas lineales con una distribución estadística en el número de carbonos entre C_4 y C_{20} , de las cuales 55 a 60% está en el rango de C_{10} a C_{14} y garantizando 90-95% de linealidad.

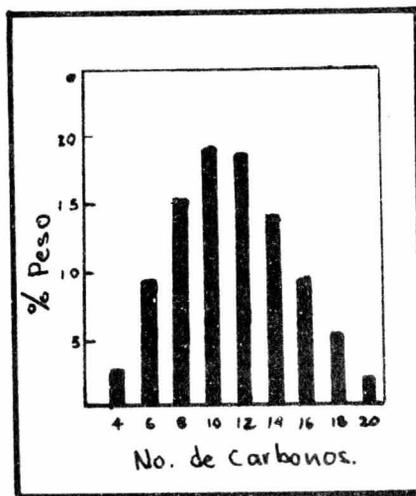


Figura No. 5.3.2.f = Distribución de las olefinas alfa del proceso "Alfeno" (72).

Las principales impurezas que se obtienen son olefinas vinílicas, olefinas internas y parafinas.

C A P I T U L O V ICOMPARACION DE LOS PROCESOS

6.1 CONSIDERACIONES DE TIPO TECNICO

En términos generales, de los procesos mencionados en los capítulos anteriores, dos son poco competitivos: la deshidrohalogenación de monohalogenuros de alquilo lineales y la deshidratación de alcoholes primarios superiores. La desintegración térmica de ceras parafinicas ocupa una posición intermedia junto con la oligomerización de etileno mediante catalizadores soportados. Finalmente, la oligomerización de etileno con catalizadores Ziegler-Nata tta ofrece las perspectivas económicas más atractivas.

La deshidrogenación de parafinas por el procedimiento Pacol-Olex es un camino alternativo que permite - la obtención de mono-olefinas lineales superiores regularmente internas que por su bajo contenido de carbonos terciarios, pueden competir satisfactoriamente en calidad y precio con las olefinas alfa, destinadas a la fabricación de detergentes biodegradables obtenidas por otros procesos.

6.1.a DESHIDROHALOGENACION DE HALOGENUROS DE ALQUILO
Y DESHIDRATACION DE ALCOHOLES.

Tanto la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo como la deshidratación de alcoholes lineales superiores son procesos que se caracterizan por su alta selectividad hacia las alfa olefinas lineales superiores y por sus excelentes rendimientos, prácticamente estequiométricos. Sin embargo, presentan la desventaja de que para poder cumplir con -- las ventajas antes descritas, se debe partir de materias primas seleccionadas y que por lo mismo son caras, y en el caso de los alcoholes lineales superiores, con frecuencia de disponibilidad limitada (esta es la razón por la que la deshidratación de alcoholes carece de aplicación industrial).

Por otra parte, considerando los equipos de proceso, la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo - demanda del uso de equipos fabricados con materiales especiales y frecuentemente vidriados o con recubrimientos resistentes a la corrosión, ya que el manejo de cloro así como de los vapores de ácido clorhídrico generados durante las diferentes etapas de la reacción hacen a los problemas de corrosión de primera magnitud.

Finalmente, para el caso de la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo, cuando se tiene integrada una etapa de cloración (reacción fotoquímica) de parafinas, los costos de proceso se ven incrementados debido a:

1. Baja conversión y poca selectividad hacia la formación del producto monohalogenado en posición terminal.
2. Alto grado de recirculación de reactivos no procesados, ocasionado por la baja conversión indispensable para incrementar la selectividad.
3. Necesidad de aplicación de procesos adicionales de separación, de purificación y algunas veces de isomerización de los productos obtenidos.
4. Equipos de proceso de diseños y materiales especiales.

Todos estos factores hacen de la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo un proceso económicamente poco rentable debido a las dificultades técnicas que presenta.

6.1.b OLIGOMERIZACION DE ETILENO USANDO CATALIZADORES DEL TIPO SOPORTADO.

Este proceso fué usado durante mucho tiempo para la preparación de alfa olefinas superiores, pero recién

temente ha sido desplazado por los procesos que -- usan catalizadores homogéneos.

El proceso presenta la ventaja de partir de una materia prima abundante y fácil de obtener a muy bajo costo y con buena calidad. Aunque el proceso se realiza a presiones relativamente bajas, requiere del uso de equipos diseñados para trabajar a presión.

Por otra parte, el proceso tiene el inconveniente de no poder garantizar la obtención de productos de alta calidad y con buenos rendimientos. No es fácil el control del número de carbonos por molécula de oligómero y por lo mismo el proceso no es selectivo hacia un producto específico. En efecto, el proceso asegura la obtención de olefinas superiores con el doble enlace en la posición alfa, pero no garantiza ni la linealidad, ni un peso molecular específico -- del producto obteniéndose mezclas conteniendo una -- gran proporción de olefinas ramificadas y de diferentes pesos moleculares. Esto se debe a que el proceso involucra el uso de catalizadores con propiedades ácidas que presentan una marcada tendencia a promover la formación de isómeros ramificados.

En realidad, la aplicación más atractiva de este -- proceso es la dimerización de propileno para obte-

ner 1-hexeno, lo cual se logra muy satisfactoriamente (59). Con frecuencia se ha intentado la dimerización del 1-hexeno para obtener n- α -dodeceno pero los resultados obtenidos no son económicamente satisfactorios debido a la abundante formación de isómeros ramificados que abaten la calidad del producto.

Este proceso marca una fuerte tendencia a caer en desuso.

6.1.c. PIROLISIS O DESINTEGRACION TERMICA DE CERAS PARAFINICAS - OLIGOMERIZACION DE ETILENO USANDO CATALIZADORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA - DESHIDROGENACION DE PARAFINAS LINEALES SUPERIORES.

De los procesos industriales para la fabricación de olefinas lineales superiores, los enumerados arriba parecen ser los únicos capaces de competir entre sí.

Las características comunes a los tres son:

1. Parten de materias primas abundantes y fáciles de obtener con buena calidad y a bajo precio.
2. Prácticamente no requieren de equipos especiales de proceso, con excepción del Proceso "Alfeno" que demanda del uso de reactores diseñados para trabajar a presiones elevadas.
3. Se han desarrollado esquemas de proceso relativamente simplificados para cada uno de ellos y

4. Todos conducen a la obtención de productos que consisten de una mezcla de olefinas.

PIROLISIS O DESINTEGRACION TERMICA DE CERAS PARAFINICAS.

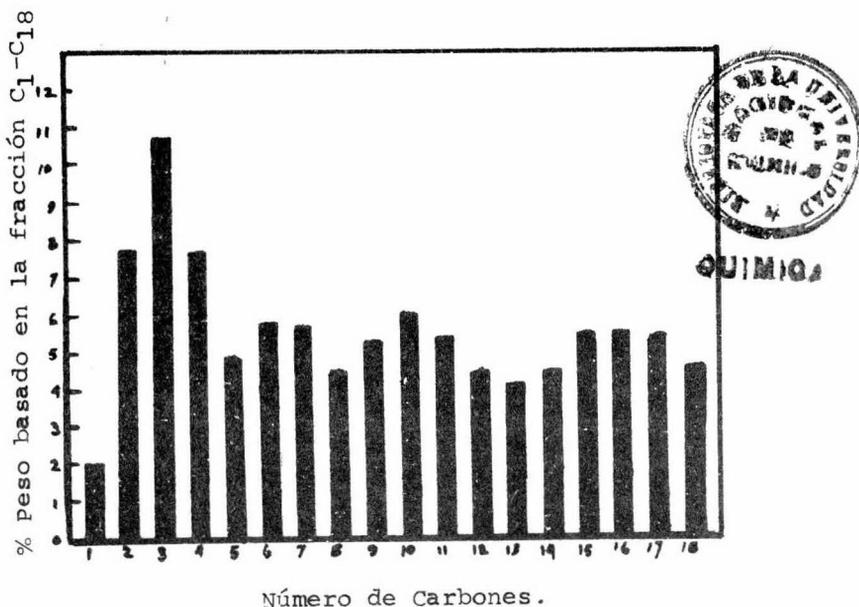
El principal inconveniente de este proceso es la ca lidad del producto obtenido que regularmente es una mezcla de olefinas con un contenido total de olefinas alfa menor del 75% y un contenido de alfa olefinas normales menor del 50%. Tabla No. 6.1.1.

Tabla No. 6.1.1 = Composición típica de los productos C₁₈ - C₂₀ obtenidos por pirólisis de ceras² parafinicas (72).

P R O D U C T O	% PESO
Alfa olefinas lineales	42
Alfa olefinas ramificadas	28
Parafinas	25
Diolefinas	5
T O T A L :	100

Por otra parte, la distribución de las olefinas obtenidas por pirólisis no es selectiva y no es fácil de controlar bajo las condiciones de reacción. La figura No. 6.1.1. muestra la distribución de los productos obtenidos por pirólisis.

Figura No. 6.1.1. = Distribución típica de los productos obtenidos por desintegración térmica (72).



OLIGOMERIZACION DE ETILENO USANDO CATALIZADORES HOMOGENEOS DEL TIPO ZIEGLER-NATTA.

Dos procesos industriales basados en la oligomerización de etileno con catalizadores homogéneos han sido ampliamente comercializados: El proceso "Alfeno" de Continental Oil Co., y el proceso "Mitsui" de Mitsui Petrochemicals Ltd. Ambos procesos presentan las siguientes ventajas:

1. El proceso es fácilmente controlable.
2. Se obtiene una mezcla de productos olefínicos con una marcada selectividad hacia la fracción C₁₀-C₁₄.
3. El proceso ofrece cierta versatilidad en su selecti-

vidad mediante el manejo apropiado de las variables de proceso.

Aunque los dos procesos presentan entre sí algunas diferencias de carácter técnico, ambos permiten obtener altas conversiones y productos de buena calidad. Hay dos diferencias notables entre los dos -- procesos. La primera es la inversión inicial, ya que el proceso "Alfeno" requiere del uso de reactores para presiones de operación considerablemente altas, mientras que el proceso "Mitsui" se desarrolla a presiones relativamente bajas. La segunda es el consumo de catalizador y la pureza de los reactivos, ya que el proceso "Alfeno" usa un gran exceso de catalizador por lo que las especificaciones de pureza para el etileno son menos severas, en tanto que el proceso "Mitsui" usa pequeñas cantidades de catalizador, por lo que los reactivos deben ser de una pureza mayor.

En la Tabla No. 6.1.2, se muestran cuantitativamente las principales características de los productos olefinicos obtenidos por oligomerización de etileno (procesos "Alfeno" y "Mitsui") y la desintegración térmica de ceras parafínicas (pirólisis).

Tabla No. 6.1.2 = Productos obtenidos de los diferentes -
procesos de fabricación de olefinas li-
neales superiores (30).

No.átomos Carbono		C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12	C 13	C 14	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	
PROCESO																						
Pirólisis de ceras %		2.0	7.7	10.7	7.7	5.0	5.7	5.6	4.5	5.2	6.0	5.4	4.5	4.2	4.4	5.5	5.6	5.5	4.8	-	-	
Oligomerización de etileno																						
Proceso "Alfeno"					3		10		16		20		19		14		10		6		2	
Procesos "Mitsui"																						
Caso I	Distribución %				1		12		17		16		14		12		10		5		13	
	Contenido Olef. %				98		98		97		96		94		92		89		86		80	
Caso II	Distribución %				35		27		19		10		4		2		1				2	
	Contenido Olef. %				98		98		97		96		94		92		89					80

En la Tabla 6.1.2. se observa que para los procesos de oligomerización de etileno:

1. Las olefinas obtenidas siguen una distribución estadística.
2. Más del 70% (con excepción del caso 2 del proceso - "Mitsui" diseñado para obtener olefinas de peso molecular intermedio) de las olefinas obtenidas tienen una distribución entre C_{10} y C_{20} . Hay selectividad.
3. El contenido de olefinas alfa en cada fracción es superior al 90% y regularmente se aproxima a 95%.

4. Se puede hacer tender la selectividad del proceso - hacia una fracción determinada de productos.

Por el contrario, para la pirólisis se observa que:

1. Las olefinas obtenidas siguen una distribución muy variable; ésta generalmente es fuertemente afectada por las condiciones de operación.
2. Sólo el 45% de las olefinas obtenidas tienen una -- distribución entre C_{10} y C_{20} , observándose una fuerte formación de olefinas ligeras ($< C_8$).

A estas se debe agregar que:

3. El contenido total de olefinas alfa está entre 70 y 80%, y
4. La selectividad es prácticamente independiente de - las variables de proceso.

Por otra parte, la oligomerización de etileno usando catalizadores homogéneos garantiza la linealidad de las olefinas obtenidas en un 95%, en tanto que la pirólisis solo garantiza un 42% de linealidad.

En los puntos de comparación considerados se pone de manifiesto la superioridad de los procesos de oligomerización de etileno, basados en el uso de catalizadores homogéneos.

DESHIDROGENACION DE PARAFINAS LINEALES SUPERIORES.

Innovaciones recientes hechas a un proceso convencional - para obtener olefinas por deshidrogenación de parafinas ha conducido a un novedoso proceso comercialmente conocido como "Pacol-Olex" que hasta el momento actual, parece ser el único capaz de competir técnica y económicamente con los - procesos de oligomerización de etileno con catalizadores - del tipo Ziegler-Natta. El proceso, que combina la deshidrogenación catalítica (proceso "Pacol") con la extracción selectiva (Proceso "Olex") parece ser el camino más - directo para obtener olefinas lineales con una distribución $C_{10} - C_{14}$.

El proceso "Pacol-Olex" ofrece las siguientes ventajas:

1. No usa equipos de proceso especiales.
2. El bajo nivel de conversión durante la deshidrogenación (15%) es compensado por la alta selectividad - del proceso y por un elevado rendimiento en la extracción (90%).
3. El proceso garantiza la obtención de un producto - olefínico conteniendo 94% mínimo (determinado por cromatografía gas-líquido) de olefinas lineales y un 97% mínimo de mono-olefinas (determinado por espectrometría de masas) (54).
4. Se garantiza la conservación de la linealidad de las

parafinas usadas como materia prima en un 87% mínimo.

Presenta el inconveniente de que la doble ligadura se distribuye a lo largo de la cadena dando un producto con un contenido bajo en olefinas alfa. No obstante esto, estudios hechos sobre la biodegradabilidad de detergentes preparados con estas olefinas han dado resultados altamente satisfactorios.

Como una ventaja puramente económica, se puede mencionar que como subproducto del proceso se obtiene hidrógeno con una pureza de 97.3%.

En la Tabla No. 6.1.3, se muestran los resultados obtenidos en la aplicación a nivel piloto del proceso "Pacol-Olex" a un corte de parafinas lineales $C_{11} - C_{14}$.

6.2 CONSIDERACIONES DE TIPO ECONOMICO.

Lógicamente, todas las desventajas de carácter técnico que presenta cada proceso, se traducen en inconvenientes económicos que se pueden detectar fácilmente como incrementos en los costos. Exactamente lo inverso se puede decir de las ventajas técnicas.

Así, los procesos de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo y de deshidratación de alcoholes se

Tabla No. 6.1.3 - Resultados del Proceso "Pacol-Olex" a nivel piloto en un corte de parafinas lineales $C_{11} - C_{14}$ (54).

Análisis por CGL *, % peso	Alimentación Parafinas	Productos	
		Parafinas	Olefinas
nC_{10}	0.3		
nC_{11}	13.1	0.2	11.5
nC_{12}	31.4	0.5	28.7
nC_{13}	36.0	0.4	35.2
nC_{14}	17.8	0.1	18.1
nC_{15}	0.2		
Contenido total lineal	98.8	1.2	93.5
<hr/>			
Análisis por E.M.+ % peso			
Total de parafinas	99.8	2.6	
Total de mono-olefinas	--	91.2	
Total de Di-olefinas	--	2.8	
Total de Aromáticos	0.2	3.4	
T o t a l	100.0	100.0	

* Cromatografía gas-líquido

+ Espectrometría de masas.

ven fuertemente incrementados en sus costos al partir de materias primas de disponibilidad limitada y consecuentemente caras, así como por su necesidad de --

equipo de proceso especial. Esto los hace poco rentables. Por otra parte, la baja calidad de los productos obtenidos por desintegración térmica de ceras parafínicas y por oligomerización de etileno con catalizadores soportados, incrementa el costo del proceso debido a la abundancia de sub-productos. Esto, sin embargo, es compensado ampliamente por los bajos costos de las materias primas.

Para el caso de la deshidrogenación de parafinas, el proceso es económicamente atractivo por el bajo costo de las materias primas, por la calidad del producto obtenido y por la obtención de subproductos comercialmente valiosos.

Finalmente, en la oligomerización de etileno con catalizadores del tipo Ziegler-Natta, tanto el proceso - "Alfeno" como el proceso "Mitsui" resultan aproximadamente equivalentes, ya que si uno requiere de una mayor inversión inicial debido a la necesidad particular de equipo especial para alta presión (Proceso "Alfeno") el proceso Mitsui, sin tener este problema, incrementa sus costos de materia prima por lo estricto de sus especificaciones.

C A P I T U L O V I I

CONCLUSIONES.

Del estudio desarrollado en los capítulos anteriores y de la comparación entre los procesos, se puede concluir que:

1. Los procesos de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo y de deshidratación de alcoholes, - no son atractivos económicamente y por lo mismo no se recomienda su utilización a nivel industrial.
2. El proceso de deshidrogenación de parafinas, es muy atractivo económicamente por la calidad de sus productos, características de las materias primas que emplea, y por el valor comercial de los subproductos que se obtienen.
3. Los procesos de oligomerización de etileno parecen rentables solo cuando usan catalizadores homogéneos, y de éstos, el más atractivo es el proceso "Mitsui"
4. El proceso de pirólisis, aunque está en una posición intermedia podría ser de aplicación industrial rentable en la medida en que los subproductos obtenidos se puedan valorizar comercialmente y utilizar en escala industrial.

Esto quiere decir, que se descartan los procesos de deshi-

drohalogenación de halogenuros de alquilo, de deshidratación de alcoholes y de oligomerización de etileno con catalizadores soportados.

De los procesos restantes, dos son ampliamente recomendables: la deshidrogenación de parafinas y la oligomerización de etileno con catalizadores homogéneos. La desintegración térmica de ceras parafínicas aunque con menos amplitud, también se puede recomendar para su explotación industrial.

Cabe aclarar que la rentabilidad de cada uno de los tres procesos recomendados está fuertemente ligada a las condiciones del lugar en donde se van a establecer las instalaciones para su explotación, ya que, en un lugar en donde haya abundancia de ceras parafínicas y escasez de etileno, la explotación de un proceso de pirólisis puede ser altamente atractivo. Si además se puede contar con un mercado apropiado para los subproductos obtenidos, el proceso se hace aún más rentable.

El mismo criterio se puede aplicar a cada proceso, y así, con frecuencia se observa que en diferentes regiones dentro de un mismo país, dos o más procesos pueden tener aplicación con resultados altamente satisfactorios.

B I B L I O G R A F I A

=====

1. Chem. and Eng. News. Marzo 18 (1963) 102-126
Special Report.
 2. Colson, R.
Chimie Industrie_Génie Chimique Vol. 97 (1967) No. 11
1723-6
 3. Chem. Abstracts. Vol. 77 No. 63779w
Trends in development of the washing and cleaning
agents industry.
- PROCESOS DE DESHIDROHALOGENACION DE HALOGENUROS DE
ALQUILO.
4. Kirk-Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology. Second Ed.
Vol. 14. Pags. 313 - 335.
John Wiley & Sons, Inc.
 5. R.T. Morrison; R.N. Boyd.
Organic Chemistry. Second Edition. Caps 5 y 14.
Allyn and Bacon, INC. 1969
 6. Chem. Abstracts.Vol. 73 No. 14126g
Method for continuous production of monoolefins
 7. Chem. Abstracts.Vol. 68 No. 12454t
Dehydrohalogenation of chlorinated hydrocarbons
 8. Chem. Abstracts.Vol. 63 No. 8196e
Olefin production by dehydrochlorination of alkyl
chlorides
 9. Chem. Abstracts.Vol. 20 No. 89425 h
Dehydrochloro paraffins
 10. Chem. Abstracts. Vol. 70, No. 11093d
Olefins from saturated alicyclic hydrocarbons.
 11. Chem. Abstracts. Vol. 64, No. 6386g
Olefins preparation from hydrocarbons.

12. Chem. Abstracts. Vol. 69 No. 88617q
1-Olefin production from saturated hydrocarbons by
photochlorination and selective isomerization.
13. Chem. Abstracts. Vol. 61 No. 11891a
Production of olefins by dehydrochlorination of
alkyl chlorides.
14. Chem. Abstracts. Vol. 60, No. 15729e
Dehydrohalogenation of haloalkanes by halogenated
metallic oxide catalysts.
15. Chem. Abstracts. Vol. 78 No. 15476u
Olefin Alkyl iodide exchange.
16. Chem. Abstracts. Vol. 67 No. 116564z
Dehydrohalogenation of alkyl halides to straight-
chain olefins for use in detergents.
17. Chem. Abstracts. Vol. 62 No. 14496c
Alkenos by catalytic dehydrochlorination of alkanes
18. Chem. Abstracts. Vol. 66, No. 64973q
Long straight-chain aliphatic hydrocarbons

PROCESOS DE DESHIDRATAACION DE ALCOHOLES

19. Lunden, A. J.; Van Hoozer, R.
J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2180-1
20. Chem. Abstracts. Vol. 59, No. 1484c
1-Alkenes
21. Chem. Abstracts. Vol. 70, No. 21668j
Olefin preparation from metaborate esters and boron
oxide or boric acid

PROCESOS DE PIROLISIS O DESINTEGRACION TERMICA.

22. Lewis F. Hatch.
Hydrocarbon Processing (1969) Febrero 77-88
A Chemical View of refining.

23. Chem. Abstracts. Vol. 72, No. 5002y
C₁₀ - C₁₄ fraction from thermal cracking of crude
urea extracts.
(of light oil distillateds).
 24. Chem. Abstracts. Vol. 68, 80117k
N - α -olefins from thermal cracking of slack max
as raw material for production of detergents.
 25. Chem. Abstracts. Vol. 60, No. 342b
Thermal cracking of wax for the preparation of
detergent materials raw
 26. Chem. Abstracts. Vol. 71 No. 32108y
Thermal cracking of hydrocarbons
 27. Chem. Abstracts. Vol. 66, No. 67558u
Lighter linear α -olefins from linear paraffins.
 28. Chem. Abstracts. Vol. 59, No. 13748c
Liquid olefins from a kerosine fraction of Dolmsk.oil.
 29. Chem. Abstracts. Vol. 77, No. 37278n
Synthesis and separation of higher α -olefins.
 30. Institut Francais du Pétrole.
Procédes de Petrochimie característiques techniques
et economiques (1971) 113-120
 31. Chem. Abstracts. Vol. 62, No. 9006d
Preparation of α -olefins containing 10-20 carbons
in a straight-chain.
 32. Chem. Abstracts. Vol. 63, No. 14698g
 α -alkenes
- PROCESOS DE DEHIDROGENACION.
33. Chem. Abstracts. Vol. 61 No. 14445g
Production of normally liquid olefins
 34. Chem. Abstracts. Vol. 71, No. 93356z
n-Monoolefins from n-paraffins.

35. Chem. Abstracts. Vol. 66, No. 39623t
Catalytic dehydrogenation of saturated hydrocarbons
36. Chem. Abstracts. Vol. 72. No. 68985s
Catalytic dehydrogenation of straight chain alkanes containing cyclic catalysts deactivators.
37. Chem. Abstracts. Vol. 71, No. 14821w
Dehydrogenation of paraffins to olefins
38. Chem. Abstracts. Vol. 78, No. 29203q
Dehydrogenation of straight-chain and branched paraffins to olefins with an equal chain length.
39. Chem. Abstracts. Vol. 72, No. 23186r
paraffin dehydrogenation.
40. Chem. Abstracts. Vol. 74, No. 12585k
n-olefins by catalytic dehydrogenation of high molecular n-paraffins
41. Chem. Abstracts. Vol. 74 No. 101329x
Catalytic dehydrogenation of higher normal paraffins to linear olefins.
42. Chem. Abstracts. Vol. 65, No. 2123h
Catalytic dehydrogenation of long-chain hydrocarbons.
43. Chem. Abstracts. Vol. 64, No. 7950c
Catalytic dehydrogenation of aliphatic hydrocarbons.
44. Chem. Abstracts. Vol. 63, No. 13072a
Dehydrogenation of alkanes
45. Chem. Abstracts. Vol. 74, No. 5235t
Catalytic dehydrogenation of higher normal paraffins to linear olefins
46. Chem. Abstracts. Vol. 70, No. 98490c
Olefins by paraffin dehydrogenation.
47. Chem. Abstracts. Vol. 74, No. 99439n
Monoolefins useful in the preparation of detergent alkylates.
48. Chem. Abstracts. Vol. 70, No. 10979k
Catalytic dehydrogenation of higher normal paraffins to linear olefins over molybdena-alumina catalysts.

49. Chem. Abstracts, Vol. 74, No. 114056f
Catalyst of alumino-patinum, iridium or rutherfordium
dehydrogenation of saturated hydrocarbons.
50. Chem. Abstracts, Vol. 71, No. 41062f
Catalytic dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons
at high-space-velocity
51. Chem. Abstracts. Vol. 75, No. 35096m
Normal monoolefins by catalytic dehydrogenation of
C₆ - C₁₂ paraffins.
52. Chem. Abstracts. Vol. 73, No. 120044w
Selective Dehydrogenation on long chain normal
paraffin hydrocarbons
53. Broughton, D.B.; Berg, R. C.
Hydrocarbon Proc. 48 (6), 1969, 115-7
Olefins by dehydrogenation-extraction.
54. Broughton, D. B.; Berg, R. C.
Chem. Eng. (New York) 1970,77 (2), 86-8
Two processes team-up to make linear monoolefins.
55. Bloch, H. S.
Chem. & Eng. News. Dic. 12, 1966, 78
UOP method makes linear detergent alkylate

PROCESOS DE OLIGOMERIZACION DE OLEFINAS LIGERAS USAN-
DO CATALIZADORES DEL TIPO SOPORTADO
56. Lyle F. Albright
Chem. Eng. Enero 16, 1967 pag. 169-174
Low-Pressure polymerization of ethylene with solid
catalists
57. Chem. Abstracts. Vol. 74, No. 22409v
Lighter olefins from ethylene.
58. Chem. Abstracts. Vol. 59, No. 8590d
Modifying the molecular weight of olefins.
59. Chem. Abstracts. Vol. 62 No. 7690e
Biodegradable alkybenzenes.

60. Chem. Abstracts. Vol. 71, No. 80626n
Olefin oligomerization
61. Chem. Abstracts. Vol. 78, No. 85087s
Catalytic manufacture of liquid olefin polymers
62. Chem. Abstracts. Vol. 76, No. 73053g
Catalytic conversion or polymerization of olefins.
63. Chem. Abstracts. Vol. 69 No. 58816m
Rhenium catalysis of the oligomerization and
rearrangement of olefins.
64. Chem. Abstracts. Vol. 77, No. 100200m
Linear "C₆ - C₈" olefins.
65. Chem. Abstracts. Vol. 72 No. 110749v
Long Chain linear olefins.
66. Chem. Abstracts. Vol. 70, No. 19540t
Olefin disproportionation
67. Chem. Abstracts. Vol. 77, No. 100714u
Catalytic polymerization of olefins
68. Chem. Abstracts. Vol. 63, No. 5908e
Propylene polymerization to C₁₃ - 20 olefins for
detergents.

PROCESOS DE OLIGOMERIZACION DE ETILENO USANDO CATALIZADORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA

69. Chow S.; Tesis Doctoral
Dimerization de l'ethylène en butène-1.
Marsella, Fr. 1971.
70. A. Campero C.
Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Abril
1971 pág. 60-67
La teoría del campo de ligandos y su aplicación en
catálisis.
71. Kiyoto Izumi
Chem. Eng. (new York) Oct. 5, 1970 71-73

72. Aciarry, J.A. Carter, W. B.; Kennedy F.
Chem. Eng. Progr: 58, No. 6, 85-90 (1962)
73. Stanford Research Institute, Menlo. Park, Calif
Ind. and Eng. Chem. Vol. 52, No. 8 (1960) 695-698
74. Sittig Marshall (Noyes Development Corp.; Park Ridge
N.J.) 1968 pág. 132-134
Olefins; Manufacture and derivatives.
(Chemical Process Review No. 12)
75. Chem. Abstracts. Vol. 55, No. 16419i
 α -olefins
76. Chem. Abstracts. Vol. 54, No. 20874a
Higher molecular weight olefins
77. Chem. Abstracts. Vol. 58, No. 12419a
 α -olefins produced by using trialkylaluminum
complexes.
78. Chem. Abstracts. Vol. 57, No. 13606b
 α -olefins.
79. Chem. Abstracts. Vol. 54, No. 2163h
 $C_4 - C_{16}$ Olefins.
80. Chem. Abstracts. Vol. 71, No. 12496v
 α -olefins from aluminum alkyls.
81. Chem. Abstracts. Vol.57, No. 8815a
Polymerizing ethylene to $C_4 - C_{10}$ Terminal olefins
82. Chem. Abstracts. Vol. 56, No. 11444h
Cyclic process for preparation of α -olefins
83. Chem. Abstracts. Vol. 72, No. 54, 711n
Diphenylamine polymerization inhibitor; α -olefins
from ethylene
84. Chem. Abstracts. Vol. 73, No. 5724f
Minimizing polymer formation in conversion of
ethylene to α -olefins

85. Chem. Abstracts. Vol. 65, No. 20003a
 α -olefins.
86. Chem. Abstracts. Vol. 67, No. 90921m
 Separation of trialkylaluminum compounds
87. Chem. Abstracts. Vol. 58, No. 10073g
 α -olefins
88. Chem. Abstracts. Vol. 71, No. 83359p
 α -olefins from trialkylaluminums, controlling
 molecular weight
89. Chem. Abstracts. Vol.59 No. 12704b
 α -olefins
90. Chem. Abstracts. Vol. 61, No. 2968h
 Preparation of olefins