

357 420



31 AGO 1952
PATENTE DE INTRODUCCION

Le A 5852-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OLIGOMEROS DEL
I-BUTENO"

- - - - -

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alema
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- - - - -

La presente invención se refiere a un proced
cedimiento para la elaboración de oligómeros del i-
-buteno.

En el tratamiento de las fracciones C₄
5. que se obtienen en el cracking térmico o catalítico



5. de hidrocarburos, se presenta a menudo el problema consistente en eliminar, o en transformar en una forma de fácil separación, el i-buteno de una fracción constituida sustancialmente a base de hidrocarburos con 4 átomos de carbono, es decir de la así llamada fracción C_4 , a fin de poder disponer así de hidrocarburos liberados de i-buteno para ulteriores utilizaciones. Cuando, o en la medida en que la fracción C_4 contiene cantidades notables de butadieno - cual es el caso, por ejemplo, de las fracciones C_4 de la pirolisis de hidrocarburos-, por lo general el butadieno se obtiene primero, por ejemplo, con un procedimiento de extracción selectiva.

10. Un procedimiento empleado muy a menudo para convertir el i-buteno presente en la fracción C_4 en hidrocarburos fácilmente separables, consiste en transformar el i-buteno en oligómeros, de preferencia en diisobuteno o triisobuteno. Con frecuencia se procura entonces, de preferencia, transformar solo el isobuteno y permitir que se produzca solamente de manera secundaria una reacción entre i-buteno y n-buteno o bien entre moléculas de n-buteno, es decir que se trata de limitar la formación de codimeros.

15. Un procedimiento utilizado muy a menudo a los fines de la oligomerización del i-buteno consiste en extraer de la fracción C_4 fluida el i-buteno de manera selectiva con ácido sulfúrico al 65 %, operando a temperaturas entre 0 y 40°C. La capa de ácido sulfúrico que contiene isobuteno se separa de la

20.

25.

30.



capa hidrocarburada y se calienta hasta como 100-
-150°C, y entonces se realiza la oligomerización
del i-buteno. La capa hidrocarburada resultante se
separa ahora del ácido sulfúrico. Después del en-
5. friamiento el ácido sulfúrico retorna al procedimien-
to. Al final, la capa hidrocarburada que se obtiene
se somete a una purificación.

Este procedimiento macrotécnico llevado a
la práctica bajo formas de realización diversas, ex-
10. hibe algunos sensibles inconvenientes. No se puede
evitar la formación de productos ácidos de carácter
alquitranado en el ácido sulfúrico que circula de
manera cíclica, de suerte que una parte de este áci-
do tiene que ser eliminado del ciclo y reemplazarse
15. mediante ácido sulfúrico fresco. La sustitución de
ese ácido sulfúrico eliminado presenta a menudo gran-
des dificultades. La capa hidrocarburada constitui-
da por oligómeros contiene, junto a trazas de ácido
sulfúrico, éster sulfúrico ácido y también pequeñas
20. cantidades de éster sulfúrico neutro. La eliminación
del ácido sulfúrico y del éster ácido puede reali-
zarse de modo relativamente sencillo. La eliminación
del éster neutro requiere, empero, unas medidas ta-
les como, por ejemplo, el tratamiento con lejía só-
25. dica a temperaturas próximas a los 200°C, y un tal
procedimiento no resulta de fácil realización desde
el punto de vista técnico. Aquí también se obtiene
un producto de desecho, a saber la lejía de desecho,
cuya eliminación no siempre es fácil. Pero esta pu-
30. rificación continua resulta indispensable con el pro-



pósito de obtener oligómeros que cumplan con los re
quisitos necesarios para la ulterior transformación
química o para el empleo como componentes de combus
tible para motores.

5. Finalmente, es de hacer observar también
de modo particular que el trabajar con el ácido sul
fúrico diluido o con los ésteres sulfúricos dilui
dos en el mismo - especialmente a las mencionadas
temperaturas elevadas - origina una marcada corro
sión u obliga a utilizar materiales de construcción
10. especiales y, desde luego, costosos. También el tra
tamiento con lejía en caliente, de los oligómeros,
requiere un material de construcción especial y cos
toso, capaz de resistir a la corrosión.

15. Se ha descubierto ahora que se pueden evi
tar los mencionados inconvenientes en la elaboración
de oligómeros del isobuteno partiendo de fracciones
hidrocarburadas que contienen isobuteno, sustancial
mente del tipo con 4 átomos de carbono y al estado
20. de fase fluida, cuando, para la oligomerización del
isobuteno, se emplean como catalizadores de polime
rización unos intercambiadores de `cationes que con
tienen grupos de ácido sulfónico.

25. Ventajosamente, para el nuevo procedimien
to se utilizan intercambiadores catiónicos, que con
tienen`grupos de ácido sulfónico, obtenidos median
te la polimerización simple o mixta de compuestos
vinilaromáticos y una sulfonación ulterior. Como com
puestos vinílicos aromáticos que resultan apropiados
30. para la elaboración de los polímeros simples o mix-



- tos según el caso, pueden mencionarse por ejemplo; estireno, viniltoluenos, vinilnaftalinas, viniletilbencenos, metilestirenos, vinilclorobencenos, vinilxilenos. Los métodos más diferentes pueden utilizarse con el propósito de producir estos polímeros, tal como puede ser la polimerización individual o mediante mezcla con otros compuestos monovinílicos así como la reticulación ("Vernetzung") con compuestos polivinílicos tales como divinilbencenos, diviniltoluenos, divinilfenilviniléter y otros más. Los polímeros pueden elaborarse en presencia o en ausencia de medios disolventes o de medios de dispersión así como bajo el empleo de los más diversos iniciadores de polimerización, como ser por ejemplo sustancias inorgánicas u orgánicas tales como peróxidos, persulfatos y otras más.
- 5.
- 10.
- 15.

- La introducción del grupo de ácido sulfónico en estos polímeros vinilaromáticos puede llevarse a cabo merced a diferentes métodos ya conocidos para ello, por ejemplo mediante sulfonación de los polímeros con ácido clorosulfónico o sulfúrico concentrado o también, eventualmente, polimerización mixta ("Mischpolymerisation") de aromatos que llevan grupos de ácido sulfónico y que son capaces de dar lugar a una polimerización mixta (véase por ejemplo la patente norteamericana 2.366.007). Además, en estos polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico se pueden introducir otros grupos de ácido sulfónico merced a un tratamiento con oleum, es decir ácido sulfúrico que contiene trióxido de azufre. En-
- 20.
- 25.
- 30.



- tonces el tratamiento con el oleum se realiza de pre
ferencia a 0 - 150°C y el ácido sulfúrico que contien
ne dicho trióxido debe contener una tal cantidad de
este último que, después de terminarse la sulfona-
5. ción, el ácido de sulfonación debe contener todavía
de 10 a 50% de trióxido de azufre libre. Los product
tos obtenidos contienen de preferencia un promedio
de 1,3 a 1,8 grupos de ácido sulfónico por núcleo
aromático. Particularmente apropiados para el proced
10. imiento característico del invento, son los copolí-
meros. que contienen grupos de ácido sulfónico, de
monovinilcompuestos aromáticos con polivinilcompuest
tos aromáticos, en particular divinilcompuestos, done
de la porción polivinilbencénica corresponde de pre
15. ferencia a 1 - 15% en peso, y particularmente a 2-
- 10% en peso del copolímero (véase por ejemplo la
patente alemana 908.247). Además, resultan también
apropiados los intercambiadores catiónicos ácidos
que se obtienen mediante condensación, de acuerdo
20. con el procedimiento descrito en la patente alemana
747.664, bajo la forma de intercambiadores catióni-
cos, que contienen grupos de ácido sulfónico, de
compuestos aromáticos, que son capaces de dar lugar
a una condensación con aldehidos, por ejemplo de á-
cido naftalinsulfónico y formaldehido.
25.

De manera ventajosa, se utilizan intercamb
biadores de iones de partículas finas, por ejemplo
de partículas de 0,1 a 500 μ , convenientemente de
0,5 a 50 μ . El intercambiador de iones que ha de
30. incorporarse, debe estar prácticamente desprovisto



de agua.

La reacción se lleva a cabo al estado de fase fluida y entonces el intercambiador iónico se incorpora a la fracción C_4 fluida y, gracias a un correspondiente movimiento impartido al producto de reacción, se cuida de mantener una suspensión pareja. La concentración del intercambiador de iones en los hidrocarburos líquidos, puede ser, verbigracia, del 0,01 hasta el 60% en peso, en particular del 0,05 al 10 % en peso.

El procedimiento que caracteriza este invento puede realizarse a temperaturas elevadas, por ejemplo a una temperatura de 60 hasta 130°C, con preferencia de 90 hasta 110°C. También, sin embargo, pueden resultar apropiadas unas temperaturas más bajas, por ejemplo de 20 a 60°C. La presión en el reactor depende de la presión de vapor de saturación de la mezcla C_4 . Como tiempos de reacción apropiados, pueden adoptarse de 30 minutos hasta 3 horas, aunque es posible asimismo adoptar tiempos de reacción más cortos, como puede ser de 5 hasta 30 minutos, y obtener entonces buenos resultados.

Como materiales para la reacción resultan apropiadas fracciones C_4 provenientes de la transformación o del cracking térmico o catalítico de hidrocarburos. En particular se trata aquí de mezclas de i-buteno, n-butenos y butanos con concentraciones de i-buteno comprendidas entre 10 y 60% en peso. Sin embargo, la reacción descrita puede efectuarse también empleando fracciones C_4 que exhiben un contenido en



i-buteno sustancialmente mayor o menor, por ejemplo, con contenidos en i-buteno comprendidos entre 1 - 10 % en peso. Cuando la fracción C_4 de que se dispone contiene butadieno, éste tiene que ser eliminado ante todo, por ejemplo merced a una extracción selectiva. Las fracciones C_4 pueden contener cantidades más reducidas de otros hidrocarburos, y por ende tal como hidrocarburos C_3 o C_5 . El sulfuro de hidrógeno u otros compuestos de azufre de solución alcalina, ventajosamente se eliminan antes de cargar la fracción C_4 .

Ha dado resultados particularmente ventajosos el eliminar de la manera más amplia las diolefinas y los acetilenos de la mezcla hidrocarburada que se utiliza para el tratamiento. Conviene que el contenido en diolefinas se rebaje por debajo del 0,1% en peso, y el contenido en acetilenos, por debajo del 0,01 % en peso. Esta medida reduce de manera decisiva la posibilidad de dañar el intercambiador de iones durante la reacción, y acrecienta por ende de modo sustancial su período de eficacia o vida. A los fines de eliminar las sustancias acompañantes no saturadas que resultan molestas (diolefinas, acetilenos), resulta especialmente apropiada la hidrogenación selectiva de la fracción C_4 al estado de fase líquida (fase de irrigación), a temperaturas situadas sustancialmente por debajo de $50^{\circ}C$.

Desde el punto de vista técnico, el procedimiento característico de esta invención puede llevarse a cabo de manera que el material de carga que



contiene i-buteno, junto con el catalizador, se hace pasar a través de un recipiente provisto de un dispositivo agitador, Por lo general se obtienen resultados particularmente favorables cuando la cámara de reacción se divide en varias calderas montadas en serie y provistas de dispositivos agitadores. En una forma de realización preferida, la división de la cámara de reacción se efectúa de manera que en cada caldera de reacción individual tiene lugar aproximadamente un 10 al 30 % de la transformación del i-buteno originalmente cargado. En la referida modalidad de trabajo continuo, después de completarse la reacción, el catalizador puede ser retirado del sistema mediante una separación mecánica. Resulta ventajoso que el catalizador separado se haga retornar total o parcialmente al proceso, y convenientemente a la primera caldera de reacción. Del catalizador que circula de manera cíclica, se puede retirar de manera constante y definitiva una parte determinada a fin de compensar una eventual disminución de la actividad catalítica merced a la introducción de contacto fresco. La cantidad del catalizador fresco corresponde, por ejemplo a 50 hasta 500 g por litro por cada tonelada de oligómero producido. El tratamiento de la mezcla reactiva puede efectuarse de modo que el intercambiador de iones sea separado de una apropiada manera mecánica y entonces, gracias a una destilación, se eliminan los hidrocarburos de tipo C₄ no transformados. Los oligómeros del i-buteno así obtenidos no requieren ningún tratamiento



21

químico ulterior, porque ellos no contienen ningún éster sulfúrico ácido o neutro. Cuando se desea una separación de los diferentes oligómeros, por ejemplo, una separación entre dímeros y trímeros, ello puede obtenerse de manera sencilla gracias a una destilación fraccionada, mientras que una tal destilación en el caso de los oligómeros del procedimiento ya conocido descrito al principio, puede efectuarse solo cuando los ésteres ácidos y neutros contenidos en los mismos, han sido eliminados prácticamente de una manera completa.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, en primer lugar reacciona el i-buteno. Según las respectivas condiciones de reacción, como ser la duración de la transformación, la concentración adoptada, el tamaño de las partículas del catalizador, etc., se puede transformar el i-buteno parcialmente o también de una manera prácticamente total. La reacción entre i-buteno y n-buteno, por ende la formación de codimero, así como la reacción entre moléculas de n-buteno mismas, tienen lugar solamente de modo secundario. La proporción entre dímeros y trímeros oscila, según las condiciones de reacción, entre 60 : 40 y 80 : 20.

Las ventajas sustanciales del procedimiento que caracteriza este invento, en comparación con los procedimientos ya conocidos, descansan en los siguientes puntos:

No se presentan dificultades originadas por fenómenos de corrosión, puesto que no se traba-



5. ja no con ácido libre ni con lejía caliente, No se obtiene ningún producto de desecho de difícil eliminación, puesto que no se forma ningún ácido de desecho y ninguna lejía de desecho. El producto de reacción no requiere ningún tratamiento químico ulterior sino que, eventualmente, solo una separación por destilación.

EJEMPLO 1

10. En un autoclave con agitador se introducen 240 g de una fracción C₄ que exhibe la siguiente composición:

32 % en peso de i-buteno

48 % en peso de n-buteno

20 % en peso de butanos.

15. A esta fracción se incorporan 50 g de intercambiador de cationes seco y que contiene grupos de ácido sulfónico, a base de poliestireno, se somete a reticulación con 2 % en peso de divinilbenceno (la elaboración se lleva a efecto de acuerdo con el procedimiento que se describe en la patente alemana 908.247) con partículas de un tamaño de 0,1 a 0,2 mm. La carga del autoclave se calienta a 100°C durante 1 hora, bajo agitación. Después del enfriamiento, el intercambiador iónico se separa mecánicamente de la carga líquida del autoclave. Del producto de reacción fluido se destilan los hidrocarburos C₄. El residuo de la destilación está constituido por 65% de diisobuteno, 34% de triisobuteno y 1% de tetraisobuteno. El 85% del i-buteno cargado se había convertido en oligómeros. El 6% del n-buteno cargado se

20.

25.

30.



había transformado en codímeros. La mezcla de oligómeros no necesitó ser sometida a ningún tratamiento ulterior, fuera de una separación por destilación.

EJEMPLO 2

5. En un autoclave con agitador se cargan 200 g de una fracción C_4 que presenta la siguiente composición:
- 30 % en peso de i-buteno
 - 48 % en peso de n-buteno
 - 22 % en peso de butanos.
10. A esta fracción se incorpora 0,2 g de intercambiador iónico seco y ácido, a base de poli-p-viniltolueno, se somete a reticulación con 4 % en peso de divinilbenceno, con partículas de un tamaño de 5 - 20 μ . El contenido del autoclave se calienta por espacio de 1 hora, agitando, a una temperatura de 100°C. Después del enfriamiento el intercambiador iónico se separa de manera mecánica del contenido fluido del autoclave. Del producto de reacción líquido se separan los hidrocarburos C_4 . El contenido en i-buteno presente en los hidrocarburos C_4 separados, correspondía al 0,05 % en peso. El residuo de la destilación exhibe 64 % de diisobuteno, 34 % de triisobuteno y 2% de tetraisobuteno, El
15. 99,9 % del i-buteno cargado se había convertido en oligómeros. El 7,2 % del n-buteno cargado se había transformado en codímeros. La mezcla de oligómeros no requirió ningún tratamiento ulterior, fuera de la separación por destilación.
20. El contenido en i-buteno presente en los hidrocarburos C_4 separados, correspondía al 0,05 % en peso. El residuo de la destilación exhibe 64 % de diisobuteno, 34 % de triisobuteno y 2% de tetraisobuteno, El
25. 99,9 % del i-buteno cargado se había convertido en oligómeros. El 7,2 % del n-buteno cargado se había transformado en codímeros. La mezcla de oligómeros no requirió ningún tratamiento ulterior, fuera de la separación por destilación.
30. El intercambiador de cationes ácido se ob



tuvo de la siguiente manera:

5. El poli-p-viniltolueno sometido a reticulación con 4 % en peso de divinilbenceno se diluyó con la mitad de la cantidad de cloruro etilónico hasta hinchazón. Después de ello se agregó una cantidad triple de ácido sulfúrico concentrado y se calentó, agitando, durante 3 horas a 120°C. Transcurridas 4 horas, el producto se enfrió a 80°C y luego se diluyó de manera gradual con una cantidad triple de oleum al 65 %. La mezcla se mantuvo durante algún tiempo a 100°C, después se enfrió y se diluyó lentamente con agua.

EJEMPLO 3

15. En un autoclave con agitador se ponen 200 g de una fracción C₄ que responde a la siguiente composición:

47 % en peso de i-buteno
50 % en peso de n-buteno
3 % en peso de butanos.

20. A esta fracción se incorporan 10 g de intercambiadores de cationes seco y ácido, a base de poliestireno, se somete a reticulación con 4% en peso de divinilbenceno, en un tamaño de partículas de 5 - 20 μ. El contenido del autoclave se calienta por espacio de 1 hora a 40°C, agitando. El tratamiento de la mezcla de reacción tiene lugar al igual que se indicó en el ejemplo 2.

30. El residuo de la destilación está constituido por 80 % de diisobuteno, 19 % de triisobuteno y 1 % de tetraisobuteno. El 92 % del i-buteno carga



do se había transformado en oligómeros. El 4 % del n-buteno cargado se había convertido en codímeros.

- La elaboración del intercambiador de cationes se realizó de manera similar a la descrita en el ejemplo 2 empleando estireno y divinilbenceno.

EJEMPLO 4

En un autoclave con agitador se cargan 200 g de una fracción C_4 que responde a la composición que sigue:

10. 40 % en peso de i-buteno
 40 % en peso de n-buteno
 20 % en peso de butanos.

- A esta fracción incorporase 0,5 g de intercambiador de iones seco y que contiene grupos de ácido sulfónico, a base de poliestireno, se somete a reticulación con 8 % en peso de divinilbenceno, en un tamaño de partículas de 10 - 30 μ (La elaboración se llevó a efecto de acuerdo con el procedimiento que queda descrito en la patente alemana 908.247).
15. El contenido del autoclave se calienta por espacio de 1 hora, agitando, a 100°C. El tratamiento de la mezcla reactiva se realiza cual se señaló en el ejemplo 2. El contacto se separa por vía mecánica del producto de reacción y se vuelve a emplear para un ulterior ensayo bajo iguales condiciones de trabajo.
20. En total se realizó un conjunto de 25 ensayos con retorno completo del contacto. En el caso de que la transformación del i-buteno bajo por debajo del 98,5 %, se agrega entonces 0,1 g de contacto fresco.
25. Los valores medios de los resultados de
- 30.



los ensayos se reseñan a continuación:

	Transformación del i-buteno, en %	98,6
	Contenido en i-buteno en el producto refinado, en % en peso	0,96
5.	Conversión de n-buteno en codímero, en % % en peso de polímero bruto:	6,0
	Diisobuteno	70,0
	Triisobuteno	27,0
	Tetraisobuteno	3,0
10.	Número de ensayos	25
	Contenido en azufre en el polímero bruto, en % en peso	0,0012
	Empleo de contacto en Kg de contacto por tonelada de polímero bruto producido	0,33

EJEMPLO 5

15. En un autoclave con agitador se cargan 200 g de una fracción C₄ de la siguiente composición
- 47 % en peso de i-buteno
 - 50 % en peso de n-buteno
 - 3 % en peso de butanos.
- 20.

- A esta fracción se incorporan 10 g de intercambiador catiónico seco y ácido, que había sido elaborado conforme al procedimiento descrito en la patente alemana 747.664 mediante condensación de ácido naftalinsulfónico con formaldehído, en un tamaño de partículas de 5 - 20 μ . El contenido del autoclave se calienta durante 1 hora a 100°C, bajo agitación. El tratamiento de la mezcla reactiva se realiza cual se dijo en el ejemplo 2. El residuo de
- 25.
30. destilación exhibe 71 % de diisobuteno, 27 % de tri



21

isobuteno y 2 % de tetraisobuteno. El 88 % del i-buteno de carga se habían convertido en oligómeros. El 6 % del n-buteno de la carga habíase transformado en codímeros.

5. En vez del ácido naftalinsulfónico, se puede utilizar asimismo un ácido naftalinsulfónico sustituido, por ejemplo, mediante un grupo alquilo inferior, como puede ser ácido alfa-metilnaftalinsulfónico.

10. NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente, acogíndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales el vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OLIGOMEROS DEL I-BUTENO"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de oligómeros del i-buteno, a partir de fracciones que contienen i-buteno de hidrocarburos con sustancialmente 4 átomos de carbono, en fase líquida, caracterizado porque la oligomerización se realiza en presencia de intercambiadores de cationes que contienen
- 30.



grupos de ácido sulfónico.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como catalizador de polimerización, se utilizan intercambiadores de cationes anhidros que contienen grupos de ácido sulfónico, a base de polímeros vinilaromáticos sometidos a reticulación.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque los polímeros vinilaromáticos reticulados que contienen grupos de ácido sulfónico, se someten a un tratamiento ulterior con oleum a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como polímeros reticulados de compuestos vinilaromáticos, se utilizan copolímeros de compuestos monovinílicos y polivinílicos, correspondiendo el contenido en compuestos polivinílicos al 1 - 15 % en peso de preferencia al 2 - 10 % en peso del copolímero.

20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque, como compuesto monovinílico se utiliza estireno, y como compuesto polivinílico se emplea divinilbenceno, la porción de divinilbenceno en el producto copolimerizado correspondiendo al 1 - 15 % en peso.

25. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque, como compuesto monovinílico se utiliza viniltolueno y como compuesto polivinílico se emplea divinilbenceno, correspondiendo la porción de divinilbenceno en el producto



copolimerizado al 1 - 15 % en peso.

5. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque, como intercambiadores de cationes ácidos se utilizan intercambiadores catiónicos anhidros que llevan grupos de ácido sulfónico nucleares y que se obtienen mediante condensación de compuestos aromáticos y aldehidos.

10. 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque, como compuesto aromático, se utiliza naftalina, y como aldehido se emplea formaldehido.

15. 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado porque, la oligomerización del i-buteno se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 20 y 130^oC.

20. 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque, el catalizador de polimerización se utiliza en un tamaño de partículas de 0,1 - 500 μ .

25. 11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque se trabaja con una concentración de catalizador correspondiente al 0,05 a 10 % en peso.

30. 12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 11^a, caracterizado porque la oligomerización del i-buteno se lleva a efecto en varias cámaras de reacción dispuestas en serie una después de otra, escogiéndose el tamaño de dichas cámaras de manera que en cada caldera de reacción individual tiene lugar como un 10 a 30 % de la transformación



del i-buteno originalmente cargado.

13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque, después de terminarse la reacción, el catalizador se retira por vía mecánica del sistema y se reutiliza de manera total o parcial.

14ª.- Procedimiento para la obtención de oligómeros del i-buteno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 AGO. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ FLORES Y MODET
p. p. Firmador: A. GARCIA BRAYO