

443183

Cl.	C10G

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: EMPRESA NACIONAL DEL PETROLEO, S.A.

RESIDENCIA: General Sanjurjo 4 MADRID

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y  
CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

MCH

1 El Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, de  
26 de Julio de 1929, en su texto refundido publicado el 30  
de Abril de 1930, establece los caracteres de patentabili-  
5 dade de las invenciones de tipo industrial que tienen por  
objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo  
por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, a-  
paratos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La am-  
plitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado  
10 al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración con-  
tenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no  
limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubrimien-  
tos de tipo científico (Artº. 47).

15 El Decreto de 26 de Diciembre de 1947, recogiendo  
la Orden de 18 de Noviembre de 1935, confirma el criterio  
legal de que también serán patentables los instrumentos, ob-  
jetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a  
que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en defi-  
nitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo ante-  
riormente conocido.

20 Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al ar-  
ticulado que recoge los conceptos expresados, debe conside-  
rarse, que la invención a que se refiere la presente memo-  
ria, constituye una novedad industrial, con características  
y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explo-  
25 tación exclusiva que por ella se solicita, premiando así  
los méritos de quien aporta a la industria del país una me-  
jora efectiva y precisamente comprendida entre las enuncia-  
das por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación  
con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de  
30 18 de Noviembre de 1.935).

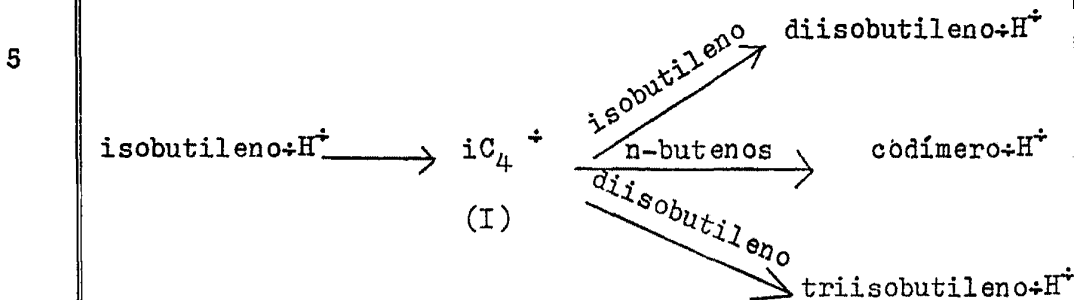
1 La presente invención se refiere a un procedimiento de oligomerización y codimerización selectivas de olefinas terciarias en presencia de ácidos polifosfóricos que actúan como catalizadores.

5 Las fracciones  $C_4$  de origen petroquímico contienen cantidades apreciables de butanos, butenos, isobutileno y butadieno. Una fracción  $C_4$  típica puede contener 13-19% de isobutileno. Si se separa el butadieno de esta fracción el producto resultante puede contener aproximadamente 40-  
10 45% de isobutileno.

La separación de isobutileno de las fracciones  $C_4$  puede llevarse a cabo mediante oligomerización. La velocidad de polimerización del isobutileno es superior a la de los butenos normales. Esta diferencia de velocidad es la  
15 base de la polimerización selectiva del isobutileno contenido en mezclas de butanos-butenos que conduce a la obtención de octenos fundamentalmente. La polimerización puede llevarse a cabo utilizando como catalizadores resinas de poliestireno sulfonadas (Pat. alemana 1.199.761, Pat. belga 637.001, Pat. belga 626.326), tamices moleculares (Pat. alemana 1.930.364, Pat. alemana 1.907.552), ácido sulfúrico (Pat. EE.UU. 3.546.317), sílice-alúmina (Pat. EE.UU. -  
20 3.452.113) y ácidos fosfóricos soportados sobre cuarzo, kieselguhr y otros soportes inorgánicos (Pat. EE.UU. -  
25 3.213.036, Pat. URSS 364.630, Pat. EE.UU. 3.309.421, Pat. Pol. 57.962; Zh. Prikl. Khim. 35, 1148-50 (1.962), Pat. alemana 944.606, Pat. EE.UU. 2.694.048).

Es bien conocido que la polimerización de isobutileno en presencia de catalizadores ácidos es una reacción  
30 que transcurre a través de un mecanismo que implica la in-

1       tervención de cationes carbonio. Refiriéndonos al caso de  
la polimerización de fracciones C<sub>4</sub> de butenos, el curso de  
la reacción puede representarse de la forma siguiente:



10               La reacción se iniciaría mediante cesión de un  
protón del catalizador al isobutileno con formación de un  
cati3n carbonio terciario (I) que sería capaz de reaccionar  
con las olefinas presentes en el medio de reacción, es de-  
cir, con una nueva molécula de isobutileno rindiendo diiso-  
15       butileno o con una molécula de n-buteno rindiendo un codíme-  
ro. Asimismo, el cati3n carbonio intermedio (I) podría reac-  
cionar con una molécula de diisobutileno obtenida anterior-  
mente rindiendo triisobutileno. De esta manera, los produc-  
tos de la reacción de una fracción C<sub>4</sub> conteniendo n-butenos  
e isobutileno en presencia de catalizadores ácidos están  
20       constituidos fundamentalmente por di- y triisobutileno y por  
codímeros de iso y n-butenos.

25               Los procesos industriales que utilizan ácido fos-  
fórico soportado como catalizador, tienen por objeto la ob-  
tención de gasolina de polimerización a partir del isobuti-  
leno y de los n-butenos contenidos en fracciones C<sub>4</sub> indus-  
triales. Mediante estos procesos no es posible la polimeri-  
zación selectiva del isobutileno sino que se produce simul-  
táneamente la polimerización de las olefinas lineales y ra-  
30       mificadas que se encuentran presentes. Además los cataliza-

1 dores utilizados presentan problemas en lo que respecta a  
su resistencia mecánica, siendo necesarias condiciones de  
reacción relativamente rigurosas: temperatura de 140-260°C  
y presiones de 20-80 atm.

5 Por nuestra parte, hemos descubierto que los áci-  
dos polifosfóricos líquidos son catalizadores de una elevada  
actividad y selectividad para la oligomerización de olefi-  
nas terciarias y en particular de isobutileno.

10 Como ácidos polifosfóricos designamos aquí ácidos  
con un contenido teórico en  $P_2O_5$  superior al 68,8%. Tales  
productos son elaborados mediante deshidratación térmica de  
ácido ortofosfórico comercial, mediante disolución de  $P_2O_5$   
en ácido ortofosfórico o también por reacción de oxicloriguro  
de fósforo y ácido ortofosfórico. Desde el punto de vista  
15 químico se trata de una mezcla de ácidos fosfóricos conden-  
sados lineales de composición  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ .

Mediante el procedimiento que constituye el objeto  
de la presente invención se pueden separar selectivamente  
el isobutileno y otras olefinas terciarias de sus mezclas  
20 con otros hidrocarburos, tales como parafinas y olefinas no  
terciarias, por medio de oligomerización en presencia de  
ácidos polifosfóricos que actúan de catalizador. Debido a  
la elevada actividad de estos catalizadores, la oligomeriza-  
ción puede llevarse a cabo en condiciones muy suaves, a tem-  
25 peratura ambiente o ligeramente superior y a presiones rela-  
tivamente bajas e incluso a presión atmosférica.

Una ventaja adicional de estos catalizadores es  
que son prácticamente insolubles en los productos de reac-  
ción y pueden ser fácilmente separados de éstos, por ejem-  
30 plo, mediante decantación, debido a la elevada diferencia en

1 tre los pesos específicos de ambas fases líquidas.

5 El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención consiste en poner en contacto, en un reactor, las olefinas terciarias o la fracción que contiene dichas olefinas terciarias, con un ácido polifosfórico líquido a una temperatura de 10-100°C, separando el ácido polifosfórico de los productos de reacción mediante decantación en el propio reactor o en un decantador adicional, reciclando en este último caso el catalizador al reactor.

10 Las olefinas terciarias o la fracción que contiene dichas olefinas terciarias pueden utilizarse en forma gaseosa o líquida. En el caso de utilizar olefinas en forma gaseosa, con objeto de conseguir elevadas velocidades de reacción, es muy adecuado poner en contacto dichas olefinas con el catalizador previamente dispersado en una segunda  
15 fase líquida. Esta segunda fase líquida puede estar constituida por cualquier disolvente orgánico inerte en las condiciones de reacción, pero preferentemente pueden utilizarse los oligómeros producidos en la misma.

20 Cuando se utiliza una fracción  $C_4$  conteniendo isobutileno, la reacción transcurre satisfactoriamente alimentando dicha fracción en forma de gas a un reactor agitado, mantenido a presión esencialmente atmosférica, conteniendo una dispersión del catalizador en oligómeros de isobutileno  
25 a una temperatura de 10-100°C. Sin embargo, es ventajoso proceder a la alimentación de la fracción  $C_4$  en fase líquida, ya que en estas condiciones el calor de vaporización de la fracción  $C_4$  contribuye a la eliminación del calor de reacción y hace innecesaria su eliminación mediante cambiadores  
30 de calor o cualquier otro sistema. Las ventajas de trabajar

1 en las condiciones indicadas en que se consiguen elevadas  
superficies de contacto entre el catalizador y el isobuti-  
leno, transcurriendo la reacción a velocidad elevada, obte-  
niéndose simultáneamente una corriente  $C_4$  gaseosa práctica-  
5 mente libre de isobutileno y una corriente líquida consti-  
tuida por los oligómeros.

Asimismo, la reacción puede llevarse a cabo uti-  
lizando las olefinas en fase líquida, para lo cual si se;  
desea trabajar a temperaturas superiores al punto de ebu-  
llición normal de dichas olefinas, es necesario utilizar  
10 presiones superatmosféricas.

Con el objeto fundamental de mejorar la selectivi-  
dad de la reacción, puede utilizarse, asimismo, un sistema  
de dos o más reactores en serie, de manera que los produc-  
tos no reaccionados en el primer reactor se utilicen como  
15 alimentación de los siguientes.

Los oligómeros obtenidos de acuerdo con el proceso  
objeto de la invención, cuando se utiliza una fracción  $C_4$   
de olefinas conteniendo isobutileno, son componentes valio-  
20 sos de gasolinas debido a su elevado índice de octano. Asi-  
mismo, estos oligómeros y sus productos de hidrogenación  
pueden ser utilizados para diversos fines en la industria  
química. Estos oligómeros están constituidos fundamental-  
mente por diisobutileno y triisobutileno. Los n-butenos reac-  
cionan en cantidades limitadas, dependiendo de las condicio-  
25 nes experimentales, con el isobutileno, rindiendo codímeros.  
La fracción de oligómeros de alto peso molecular tetraiso-  
butileno es en todo caso inferior al 4% en peso del total  
de oligómeros producidos.

30 Los siguientes ejemplos ilustran la aplicación

1 de la presente invención, aunque debe entenderse que no li-  
mitan lo descrito en la memoria a la aplicación de dichos  
ejemplos.

Ejemplo nº 1

5 En un matraz de vidrio de 500 c.c. de capaci-  
dad dotado de un sistema de agitación eficiente, se intro-  
ducen 100 gr. de ácido polifosfórico con un contenido teó-  
rico en  $P_2O_5$  del 69% y se procede a la adición a 30°C, du-  
10 rante el curso de 15 minutos, de 100 gr. de 2-metil-buteno-  
2, manteniendo seguidamente la agitación durante 1 hora a  
30°C. Finalmente, se separa el catalizador de la fase orgá-  
nica mediante decantación. Esta última mediante fracciona-  
miento rinde el 94% de diamilenos.

Ejemplo nº 2

15 En un reactor de cinco litros de capacidad do-  
tado de un sistema de agitación, se introducen 3'5 litros  
de oligómeros de isobutileno (di- y triisobutileno) y 1'5  
litros de ácido polifosfórico con un contenido teórico de  
20  $P_2O_5$  del 70'1%, obtenido mediante deshidratación térmica de  
ácido ortofosfórico comercial del 85%. Se pone en marcha el  
sistema de agitación y se inicia la introducción en conti-  
nuo por la parte inferior del reactor, de una corriente ga-  
seosa  $C_4$  (1'42 kg./h.) procedente del craqueo con vapor de  
25 nafta, de la que se ha extraído previamente el butadieno y  
conteniendo 40'2% de isobutileno y 54'2% de n-butenos. Du-  
rante el transcurso del ensayo, de 5 horas de duración, se  
mantiene constante la temperatura a 35°C mediante un serpen-  
tin de refrigeración y se extrae en continuo del reactor,  
30 mantenido a presión esencialmente atmosférica, una corriente  
gaseosa conteniendo 3'9% de isobutileno y 85'8% de n-bute-

1 nos. La conversión total de la fracción  $C_4$  fue del 53'8% en peso.

Ejemplo nº 3.

5 Siguiendo el método operatorio y con el equipo indicado en el ejemplo anterior y utilizando 2'5 litros de oligómero y 2'5 litros de ácido polifosfórico conteniendo el 70'1% teórico en  $P_2O_5$ , se alimentan 3'5 kg./h. de una corriente gaseosa de isobutileno del 95% de riqueza, manteniendo el reactor a 65°C y presión esencialmente at-  
10 mosférica. La conversión de isobutileno fue del 96%. Los oligómeros obtenidos estaban constituidos por 58'2% de diisobutileno, 38'8% de triisobutileno y 3'0% de tetraisobutileno.

Ejemplo nº 4

15 Se dispone un sistema de dos reactores de 5 litros de capacidad útil dotados de un sistema de agitación eficiente.

Se introducen respectivamente en el primer y segundo reactor 1'5 y 2'5 litros de ácido polifosfórico  
20 (del 70'1% teórico en  $P_2O_5$ ).

Asimismo, se introducen 3'5 y 2'5 litros de diisobutileno en el primer y segundo reactor, respectivamente y se ponen en marcha los sistemas de agitación. Seguidamente se inicia la introducción en el primer reactor en continuo de una fracción  $C_4$  procedente del craqueo de naftas,  
25 conteniendo 43'6% de isobutileno y 49'7% de n-butenos, con un caudal de 4'66 kg./h. Los gases no reaccionados en el primer reactor se utilizan como alimentación del segundo. Durante el ensayo se mantienen las temperaturas a 45°C en  
30 el primer reactor y a 35°C en el segundo y la presión funda-

1            mentalmente atmosférica. La corriente  $C_4$  que abandona el  
2º reactor está constituida por 0'9% de isobutileno y  
84'0% de n-butenos. La conversión total de la fracción  $C_4$   
fue del 54'9%.

5            No se considera necesario hacer más extensa esta  
descripción para que cualquier persona experta en la mate-  
ria comprenda perfectamente cual es la idea que se desea  
patentar, y cuales son las ventajas que de su realización:  
industrial han de derivarse.

10           Por todo ello, y para evitar posibles imitaciones  
se presenta esta solicitud pidiendo la explotación exclusi-  
va de la idea descrita, de acuerdo con las consideraciones  
y puntos que se desean reivindicar y que se concretan en  
las páginas siguientes:

15

---

20

---

25

---

30

---

1 Hecha la descripción a que se refiere la memoria  
que antecede, es preciso insistir en que los detalles de  
realización de la idea expuesta, pueden variar, es decir,  
que pueden sufrir pequeñas alteraciones, basadas siempre  
5 en los principios fundamentales de la idea, que son en esen-  
cia los que quedan reflejados en los párrafos de la descrip-  
ción hecha. En efecto, el Artículo 48 del Estatuto vigente  
sobre Propiedad Industrial, establece como no patentables,  
en su apartado tercero, "los cambios de forma, dimensiones,  
10 proporciones y materias de un objeto ya patentado" fijando  
así el criterio del legislador en el sentido de que paten-  
tada una idea que pueda dar lugar a una realidad práctica  
e industrializable, nadie podrá apoyarse en ella para, a  
pretexto de haber introducido ligeras modificaciones, pre-  
15 sentarla como nueva y propia.

Este principio, en cuanto al alcance de la protec-  
ción del objeto patentado se refiere, se halla confirmado  
por numerosas Sentencias del Tribunal Supremo, y entre -  
ellas, como más terminantes, en las de fechas 16 de octubre  
20 de 1954, 23 de enero de 1959, 20 de marzo de 1964 y otras.

Establecido el concepto expresado, en cuanto a la  
amplitud que debe darse a la protección solicitada, se re-  
dacta a continuación la Nota de Reivindicaciones, de acuer-  
do con lo que se establece en el último párrafo del apar-  
25 tado tercero del Artículo 100 de la Ley, sintetizando así  
las novedades que se desean reivindicar:

#### NOTA DE REIVINDICACIONES

En resumen, el privilegio de explotación exclusi-  
va que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones si-  
30 guientes:

1

1.- PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, por la acción de catalizadores ácidos, caracterizado porque las olefinas terciarias, o las fracciones que las contienen, se ponen en contacto con ácidos polifosfóricos líquidos, si se desea dispersados en una fase líquida, a temperaturas de 10-100°C, y se separa el catalizador de los productos de la reacción por decantación.

5

10

2.- PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, según la reivindicación 1 caracterizado porque la fase líquida en que se dispersa el catalizador consiste en un disolvente orgánico inerte y/o con preferencia en los oligómeros obtenidos en la reacción de oligomerización.

15

3.- PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque la reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 25-65°C.

20

4.- PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la olefina terciaria es el isobutileno.

25

5.- PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque se utiliza como alimentación una fracción industrial que contiene cantidades variables de isobutileno.

30

1

6.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid 3 diciembre 1.975

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

10



15

20

25

30