

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

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

CERTIFICADO DE ADICION

ES

11

NUMERO

479.894

A2

21

22

FECHA DE PRESENTACION

24-4-79

479.894

| | | | |
|--|---|----------------------------------|---------|
| 30 PRIORIDADES: 31 NUMERO | | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 3/16 | 61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA | |
| 64 TITULO DE LA INVENCIÓN MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 443.185, POR: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS. | | | |
| 71 SOLICITANTE (S) EMPRESA NACIONAL DEL PETROLEO, S.A. | | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE General Sanjurjo, 4 MADRID.- | | | |
| 72 INVENTOR (ES) D. Juan Antonio Delgado Oyagüe y D. Mariano Hernández-Vaquero Es- pinosa, de nacionalidad española. | | | |
| 73 TITULAR (ES) | | | |
| 74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU. | | | |

1 El objeto de la patente nº 443.185 de la cual és-
ta solicitud constituye una adición, reivindica un procedi-
miento de oligomerización y codimerización de olefinas ter-
ciarias, que utiliza como catalizador ácidos polifosfóricos
5 líquidos a temperaturas de 10-100º C, separando el cataliza-
dor de los productos de la reacción por decantación.

Posteriormente se ha descubierto que la actividad
de los catalizadores empleados en la citada reacción puede
mejorarse sensiblemente por adición de un segundo componente
10 al catalizador. La concentración de este segundo componente
en la mezcla con los ácidos fosfóricos debe mantenerse pre-
ferentemente por debajo del 50% en peso y usualmente por de-
bajo del 20%. Juntamente con este segundo componente puede
estar presente agua en una concentración no superior a apro-
15 ximadamente un 5% en peso. Las concentraciones superiores de
agua originan usualmente una disminución indeseable de la
actividad de estos catalizadores y aumentan la corrosividad
de los mismos.

Como segundo componente del catalizador puede uti-
lizar cualquier compuesto soluble, perteneciente a cual-
quiera de los siguientes grupos:

a) Ácidos orgánicos fuertes, tales como los ácidos
alquilsulfónicos (ácido metanosulfónico, etanosulfónico,
etc) ácidos arilsulfónicos (ácido benzeno sulfónico, ácido
25 p-toluensulfónico, ácido naftalensulfónico, etc.), ácido
trifluoroacético, etc.

b) Ácidos inorgánicos fuertes, tales como el áci-
do sulfúrico, ácido perclórico, ácido fluorhídrico, ácidos
fluofosfóricos, etc.

1 c) Compuestos de los elementos de los grupos Va y
Vb del sistema periódico, que sean solubles en los ácidos
fosfóricos concentrados o que reaccionen con éstos dando lu-
gar a compuestos solubles en los mismos. Ejemplo de este
5 tipo de compuestos son:

P_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , AsO_4H_3 , $AsCl_3$, Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , $SbCl_5$,
10 V_2O_3 , V_2O_5 , $VP_2O_7(PO_3)_3$, $VO(H_2PO_4)_2$, Vcl_4 , $V(CH_3COO)_3$, etc.

Normalmente, cuando los ácidos pertenecientes a
los grupos a y b anteriormente citados se utilizan aislada-
mente como catalizadores en la oligomerización y codimeriza-
ción de olefinas terciarias, debido a su carácter fuertemen-
te ácido, dan lugar a reacciones secundarias indeseables,
tales como oxidaciones, formación de oligómeros de peso mo-
lecular relativamente elevado, formación de resinas, forma-
15 ción de ésteres orgánicos, etc. mientras que cuando estos
ácidos fuertes se encuentran diluidos en los ácidos fosfó-
ricos, la tendencia a producir reacciones secundarias inde-
seables se reduce drásticamente.

Los catalizadores antes mencionados son adecuados
20 para la oligomerización selectiva de olefinas terciarias en
presencia de olefinas normales y particularmente adecuados
para la separación, mediante oligomerización, del isobutile-
no contenido en fracciones C_4 de butenos. Después de la ex-
tracción del butadieno, las fracciones C_4 procedentes del
25 craqueo con vapor de fracciones de petróleo y las obtenidas
en instalaciones de craqueo catalítico en lecho fluido, es-
tán constituidas por mezclas valiosas de butanos y butenos
(butenos normales e isobutileno). La separación del isobu-
tileno de los n-butenos (no posible mediante destilación)
30

1 puede realizarse mediante oligomerización en presencia de
los catalizadores anteriormente descritos. De esta manera,
el isobutileno se convierte en diisobutileno y triisobutileno
5 (oligómeros). Los n-butenos reaccionan con el isobutileno
en extensión limitada, dependiendo de las condiciones de
reacción, rindiendo olefinas C_8 (codímero de isobutileno y
n-butenos). Los oligómeros obtenidos pueden separarse fácil-
mente de los restantes componentes de la fracción C_4 no reac-
10 cionados, fundamentalmente n-butenos, mediante decantación
y son componentes valiosos de gasolinas, pues poseen índi-
ces de octano elevados. Las fracciones de n-butenos obteni-
das como coproductos pueden utilizarse como materia prima pa-
ra la síntesis de numerosos productos en la industria quí-
mica, tales como anhídrido maléico, 2-butanol, metiletilce-
15 tona, etc.

Estos catalizadores en consecuencia, son muy ade-
cuados para la separación selectiva de isobutileno de frac-
ciones C_4 , siendo posible conversiones de isobutileno supe-
riores a 99%, obteniéndose simultáneamente fracciones de
20 n-butenos con contenidos en isobutileno inferiores a 1%.

La reacción se lleva a cabo de la forma indicada
en la patente principal nº 443.185, en un medio líquido de
peso específico relativamente pequeño, en presencia de los
catalizadores descritos anteriormente, que poseen un peso
25 específico relativamente elevado y que están dispersados en
el citado medio líquido. Este medio líquido puede estar con-
stituido por cualquier disolvente orgánico inerte en las con-
diciones de la reacción y en el que sea fundamentalmente in-
soluble el catalizador. Como medio líquido se utilizan pre-
30 ferentemente los propios oligómeros obtenidos en la reacción.

1 Los siguientes ejemplos ilustran la aplicación de
la presente invención, no limitándose lo descrito en la me-
moria a la aplicación de dichos ejemplos. El ejemplo nº 1,
que utiliza el catalizador reivindicado en la patente prin-
5 cipal nº 443.185, se incluye con fines comparativos.

EJEMPLO Nº 1.- Se introdujeron en un reactor de
acero inoxidable de 400 c.c. 280 gr. de ácido fosfórico
(100 %) y 245 c.c. de oligómeros de isobutileno (mezcla con-
teniendo 58,2 % diisobutileno, 38,8 % triisobutileno y 3,0%
10 tetraisobutileno). Se elevó la temperatura a 60º C y mante-
niendo una elevada agitación 1500 rpm) se introdujo en con-
tinuo, con un caudal de 216 gr/h, una fracción C₄ gaseosa
procedente del craqueo térmico de nafta. La composición de
la fracción C₄ era: butano e isobutano, 5,2 %, isobutileno
15 41,9 %; buteno 1 y cis y trans-buteno-2, 50,4 %; butadieno
2,0 %.

El ensayo se realizó a presión atmosférica en el
reactor. Durante el ensayo, de 20 horas de duración, se man-
tuvo la temperatura a 60-3º C mediante refrigeración exter-
na. Durante este tiempo, la velocidad de reacción fué de
20 0.00577 moles butenos/h.gr. catalizador. La composición de
los butenos no reaccionados fué: butano e isobutano 9,0 %;
isobutileno 10,0 %; buteno-1 y cis y trans-buteno-2, 78,5 %;
butadieno 1,5 %. Los productos líquidos de reacción estaban
25 constituidos por 42 % C₈ =, 55 % C₁₂ = y 3 % C₁₆ =. Estos pro-
ductos líquidos de reacción son componentes valiosos de gaso-
linas, con un índice de octano Research claro de 98,9
(ASTM D-2699).

EJEMPLO Nº 2.- En el reactor utilizado en el ejemplo
30 1 se introdujeron inicialmente 330 c.c. de oligómeros y 36
gr. de un catalizador de la siguiente composición: ácido fosf

1 fórico 85,5 % en peso, ácido sulfúrico 9,5 % en peso, agua
5 % en peso. Cuando se alcanza una temperatura de 55° C se
5 inició la introducción en continuo, con un caudal de
137,1 g/h, de una fracción C₄ procedente del craqueo térmi-
co de naftas, de la que se había extraído previamente la ma-
yor parte de butadieno, que tenía la siguiente composición:
isobutileno, 43,2 %, n-butenos (1-buteno+cis-buteno-2+trans-
buteno-2) 54,4 %. Durante el ensayo, de 20 horas de dura-
ción, se mantuvo el reactor a presión atmosférica y a una
10 temperatura de 55° C mediante refrigeración con agua de la
camisa del reactor. La conversión de la alimentación fué
del 47,6 % y la velocidad de reacción 0,0324 moles buteno/
h.gr. catalizador. Los gases no reaccionados contenían 9,5
% de isobutileno y 86,0 % de n-butenos. Los oligómeros esta-
15 ban constituidos por 41,1 % C₈=; 54,0 % C₁₂= y 4,9 % C₁₆=.

EJEMPLO Nº 3.- Se dispusieron dos reactores de 400
c.c. de capacidad conectados en serie, de manera que los pro-
ductos gaseosos no reaccionados en el primer reactor sirvie-
ran como alimentación del segundo reactor. En el primer reac-
20 tor se introdujeron 375 c.c. de oligómeros y 15 c.c. de un
catalizador constituido por una mezcla de 85,5 % en peso de
ácido fosfórico, 9,5 % de ácido bencenosulfónico y 5 % de
agua. En el segundo reactor se introdujeron 360 c.c. de oli-
gómeros y 40 c.c. del catalizador anterior. Se alimentó al
25 primer reactor una fracción C₄ conteniendo 49,8 % de isobuti-
leno y 11,8 % t-buteno-2, 28,86 % buteno-1 y 6,41 % c-buteno-
2. El ensayo se llevó a cabo a presión aproximadamente igual
a la atmosférica. El caudal de alimentación de la fracción
C₄ fué de 146,3 g/h. Se obtuvieron por hora 98,0 gr. de oli-
30 gómeros, con una conversión total de la fracción C₄ inicial

1 del 67,1 %. La conversión de isobutileno fué del 99,4 %. Los
butenos no reaccionados poseían la siguiente composición:
isobutileno 0,86 %, buteno-1, 43,2 %; t-buteno-2; 32,15 %;
c-buteno-2, 14,6 %.

5 EJEMPLO Nº 4.- Se utilizó el reactor indicado en el
ejemplo 1. Se introdujeron en el mismo 385 c.c. de oligóme-
ros y 15 c.c. de un catalizador constituido por una mezcla
de 85,5 % en peso de ácido fosfórico, 9,5 % en peso de áci-
do bencenosulfónico y 5 % de agua.

10 Se elevó la temperatura de la mezcla contenida en
el reactor hasta 55º C y se inició la introducción en conti-
nuo de una fracción C₄ gaseosa conteniendo: isobutileno,
45,1 % n-butenos, 52, 1 % en peso

15 Durante el ensayo, realizado a presión atmosféri-
ca, se mantuvo la temperatura en el reactor a 55º C mediante
refrigeración externa. En la tabla I se resumen los resulta-
dos obtenidos.

TABLA I

| Tiempo (horas) | Caudal de alimentación gr/h | Velocidad de reacción mol/h.gr. | Composición de bu- tenos no reaccionados | | |
|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------|------|
| | | | % i -C ₄ | % n-C ₄ | |
| 2 | 251 | 0,070 | 14,2 | 80,5 | |
| 10 | 254 | 0,071 | 14,3 | 80,6 | |
| 20 | 252 | 0,072 | 14,4 | 80,6 | |
| 25 | 30 | 254 | 0,070 | 14,0 | 80,7 |
| 40 | 250 | 0,071 | 14,5 | 80,2 | |

30 EJEMPLO Nº 5.- Se utilizó el reactor del ejemplo 1.
El catalizador fué preparado disolviendo 116,8 gr. de PO₄H₃
(100%), 66,5 gr. P₂O₅ y 16,6 gr. de ácido fluorhídrico del
60 %.

1 15 c.c. del catalizador anterior y 385 c.c. de oligómeros fueron introducidos en el reactor. Se calentó esta mezcla a 75º C y se procedió a la introducción de una fracción C₄ (isobutileno, 44,3 %; n-butenos 53,3 %) con un caudal de 180 gr/h. Durante las 5 horas que duró el ensayo se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción a 75º C, y a presión aproximadamente atmosférica.

5
10 La velocidad de reacción fué de 0,067 mol/h.gr. catalizador. Los butenos no reaccionados estaban constituidos por isobutileno, 13,4 % y n-butenos, 82 %.

15 EJEMPLO Nº 6.- Se introdujeron en un reactor de 500 c.c. de capacidad, 370 c.c. de oligómeros y 45 c.c. de un catalizador constituido por una mezcla de ácidos fosfórico y sulfúrico del 96 % conteniendo 10 % de ácido sulfúrico. Se elevó la temperatura hasta 90º C y en condiciones de fuerte agitación se procedió a la introducción, en forma continua, de una fracción C₄ procedente del craqueo térmico de una nafta a la que se había extraído la mayor parte del butadieno. El caudal de alimentación se mantuvo constantemente con un valor de 350 g/hora. Cuando la presión ascendió a 4 kg/cm² (manométricos) se procedió a la extracción de gases para mantener la presión constante y en ese momento se empezó a contar el tiempo. La fracción C₄ utilizada como alimentación contenía 44,5 % isobutileno y 51,4 % de n-butenos (buteno-1 + cis- y trans-buteno-2).

20
25 Los resultados del ensayo se indican en la tabla siguiente:

| Tiempo (horas) | Caudal de oligómeros g/h | Butenos no reaccionados Caudal g/h | Composición % | |
|----------------|-----------------------------|--|------------------|------------------|
| | | | i-C ₄ | n-C ₄ |
| 1 | 229,5 | 118,2 | 7,5 | 85,0 |
| 3 | 227,3 | 119,1 | 7,3 | 85,1 |
| 5 | 228,5 | 120,2 | 7,4 | 84,9 |
| 7 | 225,0 | 119,0 | 7,4 | 85,2 |
| 9 | 227,7 | 121,1 | 7,3 | 85,0 |

En resumen el Primer Certificado de Adición que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10

1.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, caracterizadas por que las olefinas terciarias o la fracción que las contiene se ponen en contacto, a temperatura de 10-100º C y 0-10 kg/cm² de presión manométrica, con un catalizador constituido por un ácido fosfórico contenido en disolución un segundo componente ácido en una concentración inferior al 50 % en peso y preferentemente inferior al 20 % en peso, siendo este segundo componente ácido uno o varios de los compuestos pertenecientes a los siguientes grupos: a) Acidos orgánicos fuertes, b) Acidos inorgánicos fuertes, c) Un compuesto con teniendo algún elemento de los grupos Va y Vb del sistema periódico. El catalizador puede contener hasta un máximo de aproximadamente un 5 % de agua y puede estar dispersado, si se desea, en una fase líquida, llevándose a cabo la separación del catalizador de los productos de reacción mediante decantación.

15

20

25

30

2.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION

1 Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, según la reivindi-
cación 1, caracterizadas porque la reacción se lleva a cabo
preferentemente a temperaturas de 35-75° C y presiones de
3-8 kg/cm².

5 3.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION
Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, según las reivin-
dicaciones 1 y 2, caracterizadas por utilizar como segundo
componente del catalizador uno o varios ácidos arisulfóni-
cos.

10 4.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATEN-
TE PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZA-
CION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, según las rei-
vindicaciones 1 y 2, caracterizadas por utilizar como segun-
do componente del catalizador ácido sulfúrico de riqueza su-
perior al 95 %.

15 5.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATEN-
TE PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZA-
CION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, según las rei-
vindicaciones 1 y 2, caracterizadas por utilizar como segun-
do componente del catalizador compuestos de vanadio.

20 6.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATEN-
TE PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZA-
CION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, según las rei-
vindicaciones 1 a 5, caracterizadas por utilizar como mate-
ria prima fracciones C₄ de butenos obtenidas industrialmen-
te por craqueo con vapor de fracciones de petróleo, de las
que se han extraído previamente cantidades importantes de
butadieno.

25 7.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATEN
30

1 TE PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZA-
CION Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS, según las rei-
vindicaciones 1 a 5, caracterizadas por utilizar como mate-
ria prima una fracción C₄ olefínica procedente de una unidad
5 industrial de craqueo catalítico en lecho fluido.

8.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se so-
licita : MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
10 PRINCIPAL Nº 443.185 por: PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACION
Y CODIMERIZACION DE OLEFINAS TERCIARIAS.

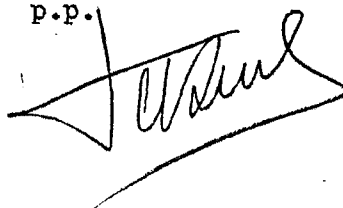
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de once páginas me-
canografiadas.

15

Madrid, 24 de abril 1.979

BERNARDO UNGRIA

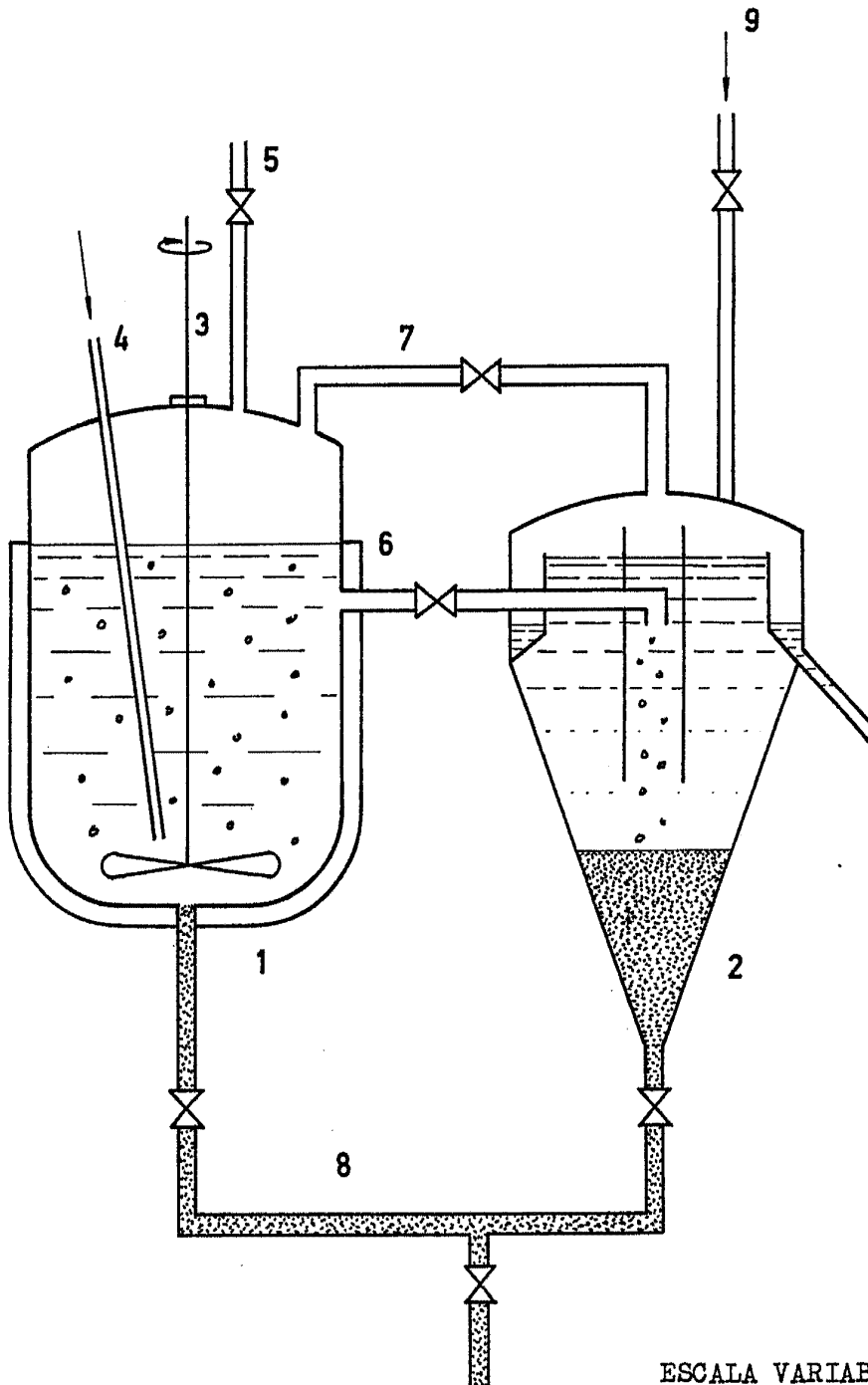
P.P.



20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 24 Abril 1.979
BERNARDO UNGRIA
P.P.