

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 023**

51 Int. Cl.:  
**C07C 29/141** (2006.01)  
**C07C 2/10** (2006.01)  
**C01B 3/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01916952 .3**  
96 Fecha de presentación: **26.01.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1257518**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.11.2002**

54 Título: **Método para la producción de alcoholes de C9 y método para la producción integrada de alcoholes de C9 y alcoholes de C10**

30 Prioridad:  
**27.01.2000 DE 10003482**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.06.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**MCATEE, Michael, Richard;**  
**PACIELLO, Rocco y**  
**ULBRICH, Michael-Dieter**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 382 023 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para la producción de alcoholes de C<sub>9</sub> y método para la producción integrada de alcoholes de C<sub>9</sub> y alcoholes de C<sub>10</sub>

5 La presente invención hace referencia a un método para la producción de alcoholes de C<sub>9</sub> y además un método para la producción integrada de alcoholes de C<sub>9</sub> y alcoholes de C<sub>10</sub>.

10 Los combustibles fósiles y los hidrocarburos recuperados de los mismos tienen una doble función en la síntesis industrial. Por un lado sirven como portadores de energía y por otro como materias primas para productos químicos. Es muy usual quemar hidrocarburos que se producen como sub-productos en la síntesis industrial o que están mermados en los productos valiosos con el fin de hacer disponible el contenido energético que se encuentra en ellos. En la actualidad existe una tendencia de sustituir las materias primas fósiles del sector energético y de esta manera asegurar el suministro a largo plazo de materias primas en el caso de una oferta determinada de materias primas fósiles. Para esto se requiere aprovechar en la mayor medida posible como materiales a los componentes que contienen hidrocarburos obtenidos de las materias primas fósiles. De manera desventajosa, en la síntesis industrial se generan corrientes de hidrocarburos que casi siempre son mezclas mal definidas de composición variable. El aprovechamiento como materiales de los componentes valiosos allí contenidos con frecuencia se malogra por el gasto desproporcionadamente alto de la purificación o de la separación. Es necesario concebir procesos integrados en los que sea posible un aprovechamiento como materiales de los subproductos de una etapa del proceso en otra etapa del proceso son requerir de una separación complicada.

20 Se conoce que las fracciones de C<sub>4</sub>, las cuales se encuentran disponibles en grandes cantidades tanto en las plantas de FC como también en las plantas de craqueo por vapor (steam crackers) y las cuales se componen esencialmente de una mezcla de buteno y butano, pueden someterse a una reacción de oligomerización para la producción de oligómeros de buteno, principalmente octenos. Un proceso de este tipo se describe, por ejemplo, en la DE 4 339 713. En esta reacción, además de los oligómeros de buteno, se genera una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno en la cual los butenos están tan diluidos que la oligomerización de los butenos allí contenidos ya no puede operarse de manera práctica. Usualmente los octenos se hidroformilan a aldehídos de C<sub>9</sub> y se hidrogenan hasta producirse alcoholes de C<sub>9</sub>. Los alcoholes de C<sub>9</sub> tienen propiedades valiosas como alcoholes plastificantes.

25 También se conoce producir gas de síntesis mediante reformado con vapor u oxidación parcial de hidrocarburos (véase Weissermel, K. y Arpe H.-J., "Industrielle organische Chemie" (Química Orgánica Industrial), VCH, 4. Edición 1994, página 19-24.

30 Gusev I. N. et al. Reportan en Sb. Nauchn. Tr.- Vses. Nauchno-Issled Inst. Pererab. Nefti (1981), 39, 11-20 sobre la producción de hidrógeno mediante reformado catalítico con vapor de gases de refinería que contienen hidrógeno, alcanos de C<sub>1-4</sub> y aproximadamente 20 % de alquenos. Una hidrogenación antepuesta corriente arriba se describe como ventajosa.

35 La JP 52132-004 describe la producción de un gas que contiene 50 a 95 % molar de H<sub>2</sub>, 1 a 50 % molar de CO, < 25 % molar de CO<sub>2</sub> y < 25 % molar de metano tratando un hidrocarburo con un catalizador de NiO en presencia de vapor.

Yokoyama, A. Reporta en Nippon Gasu Kyokaishi (1978), 31(8), 21-9 sobre resultados en el reformado catalítico de alcanos de C<sub>4</sub> y de una fracción con alto contenido de alcanos y alquenos de C<sub>4</sub>.

40 El objeto fundamental de la presente invención es proporcionar un método para la producción de alcoholes de C<sub>9</sub> a partir de hidrocarburos de C<sub>4</sub> o un método para la producción de alcoholes de C<sub>9</sub> y alcoholes de C<sub>10</sub> que permitiera un aprovechamiento como materiales en la mayor medida posible de la línea de alimentación de hidrocarburos.

45 Se ha encontrado que la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno que se produce durante la oligomerización de buteno puede usarse con ventaja como material de partida para la producción de gas de síntesis, el cual puede emplearse para la hidroformilación de los octenos obtenidos mediante dimerización de buteno para producir aldehídos de C<sub>9</sub> y/o de buteno para producir aldehídos de C<sub>5</sub>.

La invención hace referencia por lo tanto en un primer aspecto a un método para producir alcoholes de C<sub>9</sub>, en el que

a) se proporciona una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> que contiene buteno y butano;

b) se somete la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> a una oligomerización en un catalizador de oligomerización de olefina y se fracciona la mezcla de reacción obtenida, en cuyo caso se obtienen una corriente que contiene octenos y una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno;

5 c) se somete la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno a un reformado con vapor o una oxidación parcial, en cuyo caso se obtienen monóxido de carbono e hidrógeno;

d) se hidroformila la corriente que contiene octenos en presencia de un catalizador de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehídos de C<sub>9</sub>, en cuyo caso el monóxido de carbono empleado y el hidrógeno empleado provienen en más de 80 %, principalmente de manera total del paso c); y

10 e) se hidrogenan catalíticamente los aldehídos de C<sub>9</sub> con hidrógeno, en cuyo caso el hidrógeno empleado en el paso e) proviene en más de 80 %, principalmente de manera total, del paso c).

15 La "corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno" es una corriente mermada de buteno frente a la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub>. La cantidad de los butenos contenidos se reduce en un valor que corresponde a la conversión de buteno en la oligomerización. En general, el contenido de buteno de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno frente a la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> empleada se disminuye en 70 a 99 %, casi siempre 80 a 95 %. La corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno contiene, por ejemplo, 5 a 70 % molar, casi siempre 5 a 45 % molar de buteno, en cuyo caso el residuo se compone esencialmente de butano.

La invención se refiere en un segundo aspecto, además, a un método para producir de manera integrada alcoholes de C<sub>9</sub> y alcoholes de C<sub>10</sub>, en el que

a) se proporciona una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> que contiene buteno y butano;

20 b) se hidroformila la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> en presencia de un catalizador de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehídos de C<sub>5</sub>, en cuyo caso se obtiene una primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno;

c) se someten los aldehídos de C<sub>5</sub> a una condensación aldólica; y

25 d) se hidrogenan catalíticamente los productos de la condensación aldólica con hidrógeno para producir alcoholes de C<sub>10</sub>;

e) se somete la primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno a una oligomerización en un catalizador de oligomerización de olefina y se separa la mezcla de reacción obtenida, en cuyo caso se obtienen una corriente que contiene octenos y una segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno;

30 f) se hidroformila la corriente que contiene octeno en presencia de un catalizador de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehídos de C<sub>9</sub>;

g) se hidrogenan catalíticamente los aldehídos de C<sub>9</sub> con hidrógeno;

35 h) se somete la segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno a un reformado con vapor o a una oxidación parcial, en cuyo caso se obtienen monóxido de carbono e hidrógeno, los cuales se reintroducen al menos parcialmente al paso b) y al paso f), en cuyo caso el hidrógeno empleado en el paso d) y en el paso g) proviene en más de 80 %, principalmente de manera total, del paso h).

40 La "primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno" está mermada en buteno frente a la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> empleada, la "segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno" está mermada en buteno frente a la primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno. En general, el contenido de buteno de la primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno se disminuye en 25 a 50 %, el contenido de la segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno se disminuye en 70 a 99 % frente al contenido de la primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno. La primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno contiene, por ejemplo, 30 a 60 % molar, la segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno contiene, por ejemplo, 0,3 a 20 % molar de buteno, en cuyo caso el resto se compone esencialmente de butano.

45 Corrientes de hidrocarburo de C<sub>4</sub> adecuadas como material de inicio contiene, por ejemplo, 50 a 99, preferentemente 60 a 90 % molar de butenos y 1 a 50, preferentemente 10 a 40 % molar de butanos. Preferentemente, la fracción de buteno comprende 40 a 60 % molar de 1-buteno, 20 a 30 % molar de 2-buteno y menos de 5 % molar, principalmente menos de 3 % molar de isobuteno (respecto de la fracción de buteno). Como material de inicio

particularmente preferido se usa el llamado refinado II, el cual es una fracción de C<sub>4</sub> mermada en isobuteno de una planta de FCC o de un craqueador a vapor (steam cracker). El refinado II tiene la siguiente composición típica:

	i-, n-Butano	26 % molar
	i-Buteno	1 % molar
5	1-Buteno	26 % molar
	trans-2-Buteno	31 % molar
	cis-2-Buteno	16 % molar

Si en la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> se encuentran presentes diolefinas o alquinos, estos se retiran antes de la oligomerización, preferentemente a menos de 10 ppm, principalmente a menos de 5 ppm. Preferentemente se retiran mediante hidrogenación selectiva, por ejemplo según EP-81 041 y DE-1 568 542. Preferentemente se retiran en gran medida además los compuestos oxigenados, como alcoholes, aldehídos, cetonas o éteres. Para esto, la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> puede conducirse con ventaja por un agente de adsorción, como por ejemplo un tamiz molecular, principalmente por uno con un diámetro de poros de > 4 Å a 5 Å.

Las etapas individuales del método de la invención son conocidas per se y en su configuración específica no son objeto de la presente invención. Las etapas individuales se explican con mayor detalle en lo sucesivo por medio de formas de realización ejemplares o preferidas.

#### Oligomerización

Para la oligomerización, principalmente dimerización de olefinas inferiores como butenos se conoce una serie de métodos. Cada uno de los métodos conocidos es adecuado en principio para la realización de la etapa de oligomerización de buteno del método de la invención.

La oligomerización de olefinas puede efectuarse con catálisis homogénea o heterogénea. Un ejemplo de un proceso catalizado de modo homogéneo es el proceso DIMERSOL. En el proceso DIMERSOL (compárese Revue de l'Institut Français du Pétrol, Vol. 37, No. 5, Sept./Oct. 1982, página 639 y siguientes) se dimerizan olefinas inferiores en la fase líquida. Como precursores de las especies catalíticamente activas son adecuados, por ejemplo (i) el sistema  $\pi$ -alil-níquel/fosfina/haluro de aluminio, (ii) compuestos de Ni(O) en combinación con ácidos de Lewis, como Ni(COD)<sub>2</sub> + AX<sub>n</sub> o Ni(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>) + AX<sub>n</sub>, o (iii) complejos de Ni(II) en combinación con haluros de aluminio, como NiX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> o Ni(OCOR)<sub>2</sub> + AlEtCl<sub>2</sub>, (con COD = 1,5-ciclooctadieno, X = Cl, Br, I; R = alquilo, fenilo; AX<sub>n</sub> = AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub> etc.). los desventajoso en el proceso catalizado en la separación complicada del catalizador.

Estas desventajas no existen en el proceso catalizado de modo heterogéneo. En este proceso por lo regular se conduce una corriente que contiene olefina a alta temperatura por el catalizador heterogéneo dispuesto en un lecho fijo.

Ampliamente difundido en la industria es el proceso de UOP usando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> en un lecho fijo (compárese, por ejemplo, US 4,209,652, US 4,229,586, US 4,393,259). En el proceso de Bayer se emplean intercambiadores iónicos ácidos como catalizador (compárese, por ejemplo DE 195 35 503, EP-48 893). La WO 96/24567 (Exxon) describe el empleo de zeolitas como catalizadores de oligomerización. También se emplean intercambiadores iónicos como amberlita en el proceso Texas Petro Chemicals (véase DE 3 140 153).

Es ampliamente conocido dimerizar las olefinas inferiores con catálisis de metal alcalino (compárese Catalysis Today, 1990, 6, página 329 y siguientes).

Para los presentes propósitos se prefiere realizar la oligomerización de buteno en un catalizador heterogéneo que contiene níquel. Los catalizadores heterogéneos que contienen níquel, que pueden usarse, pueden tener una estructura diferente, en cuyo caso se prefieren los catalizadores que contienen óxido de níquel. Se toman en consideración catalizadores conocidos per se tal como se describen por C.T. O'Connor et al., Catalysis Today, volumen 6 (1990), páginas 336-338. Principalmente se emplean catalizadores de níquel enlazados con el soporte. Los materiales del soporte pueden ser, por ejemplo, ácido silícico, alúmina, alumosilicatos, alumosilicatos con estructuras estratificada y zeolitas, óxido de circonio, el cual opcionalmente se trata con ácidos, o dióxido de titanio sulfatado. Particularmente son adecuados catalizadores de precipitación que pueden prepararse mezclando soluciones acuosas de sales de níquel y silicatos, por ejemplo silicato de sodio con nitrato de níquel, y opcionalmente sales de aluminio, como nitrato de aluminio y calcinando. Además son aplicables catalizadores que se obtienen intercalando iones Ni<sup>2+</sup> por intercambio iónico en filosilicatos naturales o sintéticos tales como

montmorillonita. Catalizadores adecuados también pueden obtenerse impregnando ácido silícico, alúmina o alumosilicatos con soluciones acuosas de sales de níquel solubles, como nitrato de níquel, sulfato de níquel o cloruro de níquel, y calcinación a continuación.

5 Particularmente se prefiere catalizadores que se componen esencialmente de NiO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y/o ZrO<sub>2</sub> así como opcionalmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conducen a una preferencia de la dimerización frente a la formación de oligómeros superiores y proporcionan de manera preponderante productos lineales. Lo más preferible es un catalizador que contiene como componentes activos esenciales 10 a 70 % en peso de óxido de níquel, 5 a 30 % en peso de dióxido de titanio y/o dióxido de circonio, 0 a 20 % en peso de óxido de aluminio y, como resto, dióxido de silicio. Un catalizador tal puede obtenerse mediante precipitación de la masa del catalizador a un pH de 5 a 9 adicionando una solución acuosa que  
10 contiene un nitrato de níquel a una solución de silicato alcalino que contiene dióxido de titanio y/o dióxido de circonio, filtración, secamiento y acondicionamiento térmico a 350 hasta 650 °C. Para producir estos catalizadores se hace referencia en particular a la DE 4 339 713. La divulgación de esta publicación y el estado de la técnica citada allí se incorpora completamente por referencia.

15 El catalizador se presenta preferentemente en forma de piezas, por ejemplo en forma de tabletas, por ejemplo con un diámetro de 2 a 6 mm y una altura de 3 a 5 mm, anillos con, por ejemplo, 5 a 7 mm de diámetro externo, 2 a 5 mm de altura y 2 a 3 mm de diámetro del agujero o cordones de diversa longitud, de un diámetro de, por ejemplo, 1,5 a 5 mm. Formas de este tipo se obtienen de manera conocida por se mediante formación de tabletas o por extrusión, casi siempre usando un adyuvante para tabletas, como grafito o ácido esteárico.

20 La oligomerización en el catalizador heterogéneo que contiene níquel se efectúa preferentemente a temperaturas de 30 a 280 °C, principalmente 30 a 140 °C y particularmente preferible de 40 a 130 °C. Se efectúa preferentemente a una presión de 10 a 300 bar, principalmente de 15 a 100 bar y particularmente preferible de 20 a 80 bar. La presión se ajusta convenientemente de tal manera que a la temperatura seleccionada la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> se presenta en estado líquido o supercrítico.

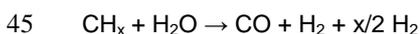
25 La corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> se conduce de manera conveniente por uno o varios catalizadores dispuestos en lecho fijo. Los aparatos de reacción adecuados para la puesta en contacto de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> con el catalizador heterogéneo son conocidos para el experto en la materia. Son adecuados, por ejemplo, los reactores de haz de tubos o de horno de pozo. Debido a los bajos costes de inversión se prefieren los hornos de pozo. La oligomerización puede realizarse en un reactor individual, en cuyo caso el catalizador de oligomerización puede estar dispuesto en un único o en varios lechos fijos en el reactor. De manera alternativa, para la realización de la  
30 oligomerización puede emplearse una cascada de reactores de varios, preferentemente 2, reactores conectados en serie, en cuyo caso la oligomerización de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> se efectúa solo hasta una conversión parcial al pasar por el reactor o los reactores antepuestos al último reactor de la cascada y la conversión final deseada se logra solo al pasar la mezcla de reacción a través del último reactor de la cascada.

35 Después de dejar el reactor o el último reactor de la cascada, la mezcla de reacción se fracciona en una corriente que contiene octenos, opcionalmente en oligómeros superiores y en una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno. La corriente que contiene octenos se compone preferentemente en más de 97 % en peso, principalmente esencialmente de manera total, de octenos isoméricos.

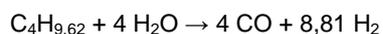
Las modalidades de arriba para la oligomerización de olefina son válidas de manera correspondiente para el empleo de la primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno según el segundo aspecto de la invención.

40 Reformado con vapor

En el reformado con vapor (disociación por vapor alotérmica) en presencia de H<sub>2</sub>O se efectúa una disociación catalítica de hidrocarburos, en cuyo caso se obtiene una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, el llamado gas de síntesis. La demanda de calor se cubre desde afuera para la reacción endotérmica. La reacción química en el reformado con vapor puede describirse mediante la siguiente fórmula general:

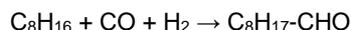


De esta ecuación puede verse que la contribución de los materiales de partida de hidrocarburos a la cantidad de H<sub>2</sub> formada se incrementa con su contenido de hidrógeno. Una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno que se genera en el proceso de la invención tiene por ejemplo una composición típica de 19 % molar de buteno y 81 % molar de butano. La corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno tiene en este caso una fórmula empírica promedio de C<sub>4</sub>H<sub>9,62</sub>:

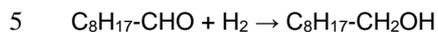


La proporción molar H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis obtenido es de 2,2:1.

El paso de hidroformilación del proceso de la invención, el cual se describe con más detalle abajo, puede describirse mediante la siguiente fórmula neta:



El paso de hidrogenación por la siguiente fórmula neta:



Se ve que para la combinación de los pasos de la hidroformilación e hidrogenación se necesitan hidrógeno y monóxido de carbono en una proporción molar de 2:1. Tal como se muestra arriba, el gas de síntesis obtenido por el reformado con vapor de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno tiene una proporción molar de H<sub>2</sub>:CO bien adecuada.

10 El procedimiento durante el reformado con vapor consiste por lo regular en que se hace reaccionar continuamente una mezcla de hidrocarburo y vapor de agua en los tubos calentados desde afuera, en catalizadores adecuados, por ejemplo catalizadores de níquel, a presión normal o presión elevada y a temperaturas de por ejemplo 700 a 950 °C. Muchos tubos llenos de catalizador, conectados en paralelo, casi siempre de acero de cromo-níquel, se instalan verticalmente en reactores forrados para ser refractarios de tal manera que puedan expandirse libremente. El diámetro del tubo es, por ejemplo, de 15 a 20 cm, la longitud del tubo calentado es de 9 m. Los tubos se calientan desde afuera por quemadores. Para calentar los tubos puede usarse un combustible externo o preferentemente una cantidad parcial del hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermado en buteno. Para producir gas de síntesis mermado en metano, el gas del horno de tubos puede conducirse a un horno de combustión posterior configurado como horno de pozo.

20 Los catalizadores adecuados para el reformado con vapor se describen, por ejemplo, en Max Appl, Mon Production Technologies, published by Nitrogen, British Sulphur Publishing, 1997, página 10 y siguientes.

Con ventaja puede separarse el CO<sub>2</sub> formado como subproducto (véase abajo) y reintroducirse total o parcialmente al reformador de vapor. El dióxido de carbono reintroducido reacciona con los hidrocarburos CH<sub>x</sub> formando el hidrógeno y el monóxido de carbono aprovechables.

25 En una forma preferida de realización el paso de reformado con vapor comprende una hidrogenación parcial o total de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno, con el fin de convertir total o parcialmente el buteno aún contenido en butano, antes de que la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> se conduzca al reformador. El contenido de buteno de la corriente en este caso se disminuye preferentemente a menos de 5 % molar, principalmente a menos de 1 % molar. Mediante la hidrogenación se evita el riesgo de una deposición de carbono sobre el catalizador de reformado, la cual es posible con altos contenidos residuales de buteno o altas cargas de catalizador. La deposición de carbono también puede disminuirse de hecho mediante una alta proporción de vapor de agua-hidrocarburo, aunque esto pasa a expensas de la efectividad térmica y del contenido de monóxido de carbono en el gas final. Para la hidrogenación antepuesta de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno se acude ventajosamente al gas de hidrógeno reintroducido. El aislamiento de hidrógeno del gas de síntesis formado durante el reformado con vapor puede efectuarse, por ejemplo, mediante adsorción con variación de presión o destilación a baja temperatura. Procesos de este tipo se describen, por ejemplo, en Max Appl, loc. cit., página 108 y siguientes. Plantas adecuadas para la producción de gas de síntesis mediante reformado con vapor se describen, por ejemplo, en Max Appl, loc. cit., página 7 y siguientes.

40 Catalizadores adecuados para la hidrogenación total o parcial de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno son, por ejemplo, óxido de níquel, óxido de cobalto y/u óxido de molibdeno sobre materiales de soporte que contienen óxido de aluminio.

45 En una forma preferida de realización, antes del reformado con vapor o entre la hidrogenación y el reformado con vapor se realiza un paso de pre-reformado. El pre-reformador funciona a temperatura más baja que el propio reformador de vapor. Temperaturas de operación típicas son de 400 a 550 °C. La mezcla de hidrocarburo y vapor de agua se conduce para este propósito por el lecho fijo de un catalizador de pre-reformado a 530 °C, por ejemplo. En el pre-reformador se disocian hidrocarburos superiores, de manera predominante los bloques estructurales de C<sub>4</sub> existentes, en bloques estructurales de C<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>. En el lecho del catalizador ocurre una disminución de la temperatura de 60 a 70 °C, por ejemplo, debido a la reacción en dotérmica. El gas que sale se devuelve a continuación a la temperatura requerida de entrada del reformador.

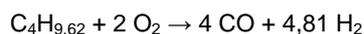
50 El paso de pre-reformado puede realizarse de manera análoga tao como, por ejemplo, se describe por H. Jockel, B. Triebkorn: "Gasynthan process for SNG", Hydrocarbon processing, Januar 1973, páginas 93-98. Un catalizador de pre-reformado en un catalizador de óxido de níquel soportado, tal como se vende por la BASF AG, Ludwigshafen, bajo la denominación G 1-80.

## Oxidación parcial

Mediante reacción de hidrocarburos con cantidades sub-estequiométricas de oxígeno, también puede producirse gas de síntesis. La producción de gas de síntesis mediante oxidación parcial puede describirse por la siguiente fórmula empírica:



Con una fórmula empírica típica de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno de C<sub>4</sub>H<sub>9,62</sub> resulta



La proporción molar H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis obtenido es de 1,2:1. El gas de síntesis de esta composición es bien adecuado para realizar la hidroformilación sin hidrogenación. Para la hidroformilación e hidrogenación se requieren proporciones más altas de H<sub>2</sub>/CO. Estas pueden ajustarse mediante conversión, tal como se explica abajo.

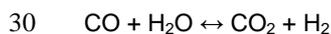
Para realizar la oxidación parcial, por lo regular, se calientan previamente los hidrocarburos, el oxígeno y opcionalmente el vapor de agua, por separado unos de otros y se introducen a través de uno o de varios quemadores a la parte superior de un reactor. Los quemadores permiten una mezcla completa rápida e íntima de los participantes en la reacción. Los productos de inicio previamente calentados reaccionan sin catalizador a cerca de 30 a 80 bar y 1200 a 1500 °C en la parte de combustión del reactor. El calor generado sirve para disociar con vapor los hidrocarburos. El gas que deja el reactor se enfría o bien directamente pasando por agua fría o indirectamente por transferencia de calor. De una pequeña parte de los hidrocarburos se genera casi siempre negro de humo. Este se retira del gas de síntesis por lo regular lavando con H<sub>2</sub>O.

Plantas adecuadas para la producción de gas de síntesis mediante oxidación parcial se describen, por ejemplo, en Max Appl, loc. cit., página 106 y siguientes.

Las modalidades de arriba para el reformado con vapor o para la oxidación parcial son válidas respectivamente para el empleo de la segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno según el segundo aspecto de la invención.

## Tratamiento posterior del gas de síntesis

Una proporción deseada de monóxido de carbono/hidrógeno en un gas de síntesis puede ajustarse mediante la llamada conversión en catalizadores adecuados en presencia de vapor de agua. La conversión puede emplearse principalmente para elevar la proporción molar de H<sub>2</sub>/CO en un gas de síntesis producido por oxidación parcial. La reacción fundamental entre el monóxido de carbono y el vapor de agua para producir dióxido de carbono e hidrógeno es una reacción de equilibrio:



La reacción es exotérmica; por lo tanto, temperaturas bajas desplazan el equilibrio hacia el lado derecho. La conversión puede efectuarse en una o varias etapas, por ejemplo a 350 hasta 570 °C y a presión normal o a presión elevada en presencia de catalizadores. Catalizadores de conversión adecuados se componen por lo regular de mezclas de óxidos de Fe-Cr. Si se desea, con ellos puede disminuirse el contenido de CO a cerca de 3 a 4 % en volumen. De esta manera puede producirse hidrógeno en gran medida puro, el cual es adecuado para los pasos de hidrogenación del proceso de la invención.

El retiro de dióxido de carbono puede efectuarse lavando con solventes adecuados. Métodos adecuados son, por ejemplo, los lavados con agua a presión y carbonato de potasio. Otros métodos convenientes son lavado con gas con monoetanolamina y dietanolamina (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Edición, volumen A12, página 197).

Un resumen sobre los métodos adecuados para retirar el dióxido de carbono se encuentra además en Max Appl, loc. cit., página 106 y siguientes.

## Hidroformilación

La hidroformilación u oxo-síntesis sirve para la producción de aldehídos a partir de olefinas y gas de síntesis; es decir, de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Los aldehídos obtenidos pueden hidrogenarse opcionalmente en el mismo ciclo de trabajo o seguidamente en un paso de hidrogenación separado para producir los correspondientes alcoholes. La hidroformilación se efectúa en presencia de catalizadores homogéneos disueltos en

el medio de reacción. Como catalizadores se emplean en este caso en general compuestos o complejos de metales del subgrupo VIII, especialmente compuestos o complejos de Co, Rh, Ir, Pd, Pt o Ru, los cuales pueden estar sin modificar o modificados, por ejemplo, con compuestos que contienen aminofosfina. Una representación en resumen de los procesos ejecutados en la industria se encuentra en J. Falbe, "New Synthesis with Carbon Monoxide", editorial Springer-Verlag 1980, página 162 y siguientes.

#### Hidroformilación de octenos

Mientras que las olefinas de cadena corta en la actualidad se hidroformilan de manera predominante con carbonilos de rodio modificados con ligandos en calidad de catalizadores, en el caso de las olefinas de cadena larga, por ejemplo octenos, el cobalto mantiene su posición dominante como átomo central catalíticamente efectivo. Esto se debe en primer lugar a la alta actividad catalítica del catalizador de carbonilo de cobalto independientemente de la posición de los dobles enlaces olefínicos, la estructura ramificante y la pureza de la olefina que va a reaccionar. En segundo lugar, el catalizador de cobalto puede separarse de manera comparativamente fácil de los productos de la hidroformilación y puede reintroducirse a la reacción de hidroformilación. Un proceso particularmente ventajoso para la hidroformilación de octenos comprende

a) poner en contacto íntimo una solución acuosa de cobalto (II) con hidrógeno y monóxido de carbono para formar un catalizador de cobalto activo para la hidroformilación; poner en contacto íntimo la fase acuosa que contiene el catalizador de cobalto con los octenos junto con el hidrógeno y el monóxido de carbono en al menos una zona de reacción, en cuyo caso el catalizador de cobalto se extrae a la fase orgánica y los octenos se hidroformilan,

b) tratar la descarga de la zona de reacción en presencia de una solución acuosa ácida de sal de cobalto (II) con oxígeno, en cuyo caso el catalizador de cobalto se descompone formando las sales de cobalto (II) y estas últimas se re-extraen a la fase acuosa y a continuación se separan las fases;

c) reintroducir la solución acuosa de sal de cobalto (II) al paso a).

Como sales de cobalto (II) son adecuadas principalmente los carboxilatos de cobalto, tales como formiato de cobalto (II), acetato de cobalto (II) o etilhexanoato de cobalto y acetilhexanoato de cobalto. La formación de catalizador puede efectuarse simultáneamente con la extracción de catalizador e hidroformilación en un paso en la zona de reacción del reactor de hidroformilación o en un paso precedente (pre-carbonilación). La pre-carbonilación puede efectuarse con ventaja de acuerdo con la descripción DE-OS 2 139 630. La solución acuosa que contiene sales de cobalto (II) y catalizador de cobalto, obtenida de esta manera se conduce luego junto con los octenos a hidroformilarse así como el hidrógeno y el monóxido de carbono a la zona de reacción. En muchos casos se prefiere, sin embargo, que la formación del catalizador de cobalto, la extracción del catalizador de cobalto a la fase orgánica y la hidroformilación se efectúen en un solo paso, en el que se ponen en contacto íntimo la solución acuosa de sal de cobalto (II), las olefinas en la zona de reacción en condiciones de hidroformilación. Las sustancias de partida se llevan en tal caso a la zona de reacción de tal manera que se efectúa un buen mezclado de fases y se genera un área de intercambio de fases lo más alta posible. Para esto son adecuadas principalmente boquillas de mezcla para sistemas multifásicos.

La mezcla de reacción se despresuriza después de dejar la zona de reacción y se pasa al paso de remoción del cobalto. En el paso de remoción del cobalto la mezcla de reacción se libera de complejos de carbonilo de cobalto por medio de aire y oxígeno e presencia de una solución acuosa de sal de cobalto (II) ligeramente ácida. En el paso de la remoción de cobalto, el catalizador de cobalto activo para la hidroformilación se descompone para formar sales de cobalto (II). Las sales de cobalto (II) se re-extraen a la fase acuosa. La solución acuosa de sal de cobalto (II) puede devolverse a continuación a la zona de reacción o al paso de formación de catalizador.

El producto de hidroformilación crudo puede alimentarse directamente al paso de hidrogenación o, como alternativa, los aldehídos de C<sub>9</sub> puros pueden aislarse mediante métodos conocidos, por ejemplo por destilación.

#### Hidroformilación de buteno

El segundo aspecto de la invención proporciona la hidroformilación de una cantidad parcial de los butenos presentes en la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub>, antes de que la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno obtenida aquí (también denominada "primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno" para distinguirla de la otra corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno que está presente en el proceso de la presente invención) se introduzca a la dimerización de buteno.

La hidroformilación de una corriente de hidrocarburos que contiene 1-buteno, 2-buteno y opcionalmente isobuteno proporciona aldehídos de C<sub>5</sub>, es decir n-valeraldehído, 2-metilbutanal y opcionalmente 2,2-dimetilpropanal. La hidroformilación de buteno se efectúa preferentemente en presencia de un catalizador de complejo de rodio en compuesto con un ligando triorganofosfina. Los ligandos triorganofosfina pueden ser un trialquilfosfina, como

tributilfosfina, un alquildiarilfosfina, como butildifenilfosfina, o una arildialquilfosfina, como fenildibutilfosfina. Particularmente se prefieren, sin embargo, ligandos triarilfosfina, como trifenilfosfina, tri-p-tolilfosfina, trinaftilfosfina, fenilnailfosfina, difenilnailfosfina, tri(p-metoxifenil)fosfina, tri(p-cianofenil) fosfina, tri(p-nitrofenil)fosfina, p-N,N-dimetilaminofenilfenilfosfina y similares. Trifenilfosfina es la más preferida.

5 La hidroformilación de buteno se realiza preferentemente en condiciones en las que la reacción de 1-buteno se efectúa rápidamente, mientras que la hidroformilación de 2-buteno así como de isobuteno se efectúa lentamente. De esta manera puede lograrse que en la hidroformilación se convierta esencialmente solo 1-buteno para producir n-valeraldehído y 2-metilbutanal, y que por lo contrario el 2-buteno y opcionalmente el isobuteno se recuperen esencialmente sin modificaciones. De esta manera se obtiene una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en  
10 buteno cuyo contenido de 1-buteno se disminuye frente a la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> empleada y la cual contiene esencialmente las cantidades originales de 2-buteno e isobuteno de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> empleada. La proporción de n-valeraldehído a 2-metilbutanal en los aldehídos de C<sub>5</sub> obtenidos es preferentemente de al menos 4:1, principalmente de al menos 8:1.

15 La hidroformilación preferida de 1-buteno frente al 2-buteno e isobuteno puede lograrse usando un gran exceso de ligandos de triorganofósforo y controlando minuciosamente las temperaturas, las presiones parciales de los reactantes y/o productos. De esta manera el ligando triorganofosfina se usa preferiblemente en una cantidad de al menos 100 mol por gramo de átomo de rodio. La temperatura se encuentra preferentemente en el rango de 80 a 130 °C, la presión total es preferentemente no mayor a 5000 kPa, en cuyo caso la presión parcial del monóxido de carbono se mantiene por debajo de 150 kPa y la presión parcial de hidrógeno se mantiene en el rango de 100 a 800  
20 kPa. Un método adecuado de hidroformilación, en el que se emplea una mezcla de butenos se describe en la EP 0 016 286.

#### Hidrogenación

25 Para la hidrogenación de los aldehídos de C<sub>9</sub> para producir los alcoholes de C<sub>9</sub> también son adecuados en principio los catalizadores para la hidroformilación muchas veces a temperatura más elevada; en general, sin embargo, se prefieren catalizadores de hidrogenación más selectivos los cuales se emplean en una primera etapa separada de hidrogenación. Catalizadores de hidrogenación adecuados son, en general, metales de transición como, por ejemplo Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Rt, Ru etc. o sus mezclas, los cuales pueden aplicarse sobre soportes como, por ejemplo, carbón activado, óxido de aluminio, kieselgur (tierras diatomeas), etc. para elevar la actividad y la estabilidad. Para elevar la actividad catalítica pueden usarse Fe, Co y preferible Ni, incluso en forma de  
30 catalizadores Raney, como esponja de metal con una superficie muy grande. La hidrogenación de los aldehídos de C<sub>9</sub> se efectúa dependiendo de la actividad del catalizador, preferentemente a temperaturas elevadas y presión elevada. Preferentemente, la temperatura de hidrogenación se encuentra en aproximadamente 80 a 250 °C, la presión se encuentra preferiblemente en aproximadamente 50 a 350 bar.

35 El producto de hidrogenación crudo puede procesarse según métodos usuales, por ejemplo por destilación, para producir alcoholes de C<sub>9</sub>.

El hidrógeno necesario para la hidrogenación proviene preferentemente, al menos parcialmente, del gas de síntesis obtenido por reformado con vapor o por oxidación parcial de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno. El hidrógeno puede obtenerse mediante métodos conocidos per se, como adsorción a presión variable (Pressure Swing Adsorption, PSA) o destilación a baja temperatura (véase Max Appl, loc. cit., página 108 y siguientes).

#### 40 Condensación aldólica

45 Dos moléculas de aldehído de C<sub>5</sub> pueden condensarse para producir aldehídos de C<sub>10</sub> α,β-insaturados, tales como principalmente 2-propil-2-heptenal y 2-propil-4-metil-2-hexenal. La condensación aldólica se efectúa de una manera conocida per se, por ejemplo por acción de una base acuosa, como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. De manera alternativa también puede usarse un catalizador heterogéneo básico como óxido de magnesio y/o de aluminio (véase, por ejemplo, la EP-A 792 862).

El producto de la condensación aldólica se hidrogena catalíticamente luego con hidrógeno para producir alcoholes de C<sub>10</sub>, como principalmente 2-propilheptanol y 2-propil-4-metilhexanol. Para la hidrogenación son válidas de manera correspondiente las descripciones hechas arriba sobre la hidrogenación de los aldehídos de C<sub>9</sub>.

50 La presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos que se basan parcialmente en cálculos de simulación. Para realizar los cálculos de simulación se usó el programa de simulación ASPENPLUS de ASPEN Tech. Por medio de este programa de simulación se calculó el equilibrio termodinámico establecido durante el reformado con vapor o la oxidación parcial de una corriente de hidrocarburo determinada en condiciones particulares. El equilibrio termodinámico se logra generalmente de manera aproximada cuando se usan catalizadores tal como se emplean en la práctica industrial. La simulación se llevó a cabo sobre la base de

temperaturas y presiones de proceso tal como usualmente se emplean en el reformado con vapor o en la oxidación parcial de hidrocarburos.

### Ejemplo 1

5 Una corriente de hidrocarburo de  $C_4$ , la cual contiene 88 % molar de buteno y 12 % molar de butano, se conduce por un reactor adiabático (longitud: 4 m, diámetro: 80 cm) a 20 bar y 80 °C sobre un lecho de catalizador. El catalizador se había producido se acuerdo con DE 4 339 713 en forma de tabletas con las dimensiones 5 x 5 mm (composición en % molar de los componentes activos: NiO 50 % molar,  $TiO_2$  12,5 % molar,  $SiO_2$  33,5 % molar,  $Al_2O_3$  4 % molar).

10 De la mezcla del reactor se separaron los octenos y los oligómeros superiores de buteno formados. La mezcla de hidrocarburo de  $C_4$  mermada en buteno que se obtuvo en este caso contenía 80,5 % molar de butano y 19,5 % molar de buteno, que corresponde a una conversión de buteno de 95 %.

En un cálculo de simulación se calculó la composición de gas de síntesis a esperar en el reformado con vapor de esta corriente de hidrocarburo de  $C_4$  mermada en buteno. Se usaron los siguientes parámetros:

$S/C = 2,5$  ( $S/C$  = mol del vapor empleado para el reformado con vapor por mol de C contenido en la mezcla de alimentación de  $C_4$ )

15 Temperatura a la salida de reformador = 880 °C

Reintroducción de  $CO_2 = 100 \%$

Presión = 20 bar absolutos

Alimentación de hidrocarburo:

Composición: 80,5 % molar de butano 19,5 % molar de buteno

20 Flujo de masa: 57 730 kg/h

Temperatura a la entrada: 500 °C

Vapor de agua:

Flujo de masa: 180 152 kg/h

Temperatura a la entrada: 500 °C

25  $CO_2$  reintroducido:

Flujo de masa: 107 833 kg/h

Los resultados del cálculo de simulación son como siguen:

A la salida del reformador:

Presión = 20 bar absolutos temperatura = 880 °C

30 Flujo de masa: 345 716kg/h

Composición: CO 18,0 % molar  $CO_2$  11,8 % molar  $CH_4$  1,4 % molar  $H_2$  38,4 % molar  $H_2O$  30,4 % molar butano 0,0 % molar buteno 0,0 % molar

Gas de síntesis después de lavar el  $CO_2$ :

Flujo de masa: 124 629 kg/h

35 Composición: CO 31,1 % molar  $CO_2$  0,0 % molar  $CH_4$  2,4 % molar  $H_2$  66,5 % molar  $H_2O$  0,0 % molar butano 0,0 % molar buteno 0,0 % molar

La proporción molar de  $H_2/CO$  es 2,14. Un gas de síntesis de esta composición es bien adecuado para la hidroformilación e hidrogenación de las olefinas obtenidas según la descripción de arriba según métodos usuales. El contenido de  $CH_4$  del gas de síntesis de 2,4 % molar no es problema en la hidroformilación.

### Ejemplo 2

- 5 Se repitió el ejemplo 1, aunque en dicho caso la simulación se realizó para una oxidación parcial de la corriente de hidrocarburo de  $C_4$  mermada en buteno. Los siguientes parámetros se usaron como base: temperatura 1200 °C, presión 50 bar, no hubo reintroducción de  $CO_2$ .

Alimentación de hidrocarburo:

Composición: 80,5 % molar de butano 19,5 % molar de buteno

- 10 Flujo de masa: 57 730 kg/h

Temperatura: 300 °C

El vapor de agua:

Flujo de masa: 36 200 kg/h

Temperatura: 270 °C

- 15 Oxígeno:

Flujo de masa: 46 703 kg/h

Temperatura: 25 °C

En la simulación se obtuvieron los siguientes resultados:

A la salida del reactor:

- 20 Composición: 32,7 % molar de  $CO$  4,2 % molar de  $CO_2$  0,35 % molar de  $CH_4$ , 47,5 % molar de  $H_2$  15,2 % molar de  $H_2O$  0,0 % molar de butano 0,0 % molar de buteno 0,0 % molar de  $O_2$

Flujo de masa: 158 635 kg/h

Temperatura: 1 200 °C

Presión: 50 bar

- 25 La proporción molar de  $H_2/CO$  es de 1,455.

Se simuló además la composición de gas de síntesis del gas de arriba después de la conversión a alta temperatura. La simulación se basó en que se condujeron 91 646 kg/h del gas descrito arriba que sale de la salida del reactor evitando la conversión a alta temperatura, el resto se sometió a la conversión a alta temperatura. En la simulación se obtuvo el siguiente resultado:

- 30 Gas de síntesis después de conversión a alta temperatura:

Composición: 28,1 % molar de  $CO$  8,8 % molar de  $CO_2$  0,35 % molar de  $CH_4$  52,0 % molar de  $H_2$  10,7 % molar de  $H_2O$  0,0 % molar de butano 0,0 % molar de buteno 0,0 % molar de  $O_2$

- 35 La proporción molar de  $H_2/CO$  del gas de síntesis después de la conversión a alta temperatura es de 1,85. Variando el desvío pueden lograrse otras proporciones de  $H_2/CO$ , por lo cual la composición de gas de síntesis puede adecuarse de manera óptima a la hidroformilación y/o hidrogenación de las olefinas obtenidas de acuerdo con la descripción de arriba.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la producción de alcoholes de C<sub>9</sub>, en el cual
- a) se proporciona una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> que contiene buteno y butano;
- 5 b) se somete la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> a una oligomerización en un catalizador de oligomerización de olefina y la mezcla de reacción obtenida se separa, en cuyo caso se obtienen una corriente que contiene octenos y una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno;
- c) se somete la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno a un reformado con vapor o a una oxidación parcial, en cuyo caso se obtienen monóxido de carbono e hidrógeno;
- 10 d) se hidroformila la corriente que contiene octenos en presencia de un catalizador de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehídos de C<sub>9</sub>, en cuyo caso el monóxido de carbono empleado y el hidrógeno empleado provienen en más de 80% del paso c); y
- e) se hidrogenan catalíticamente los aldehídos de C<sub>9</sub> con hidrógeno, en cuyo caso el hidrógeno empleado en el paso e) proviene en más de 80% del paso c).
- 15 2. Método según la reivindicación 1, en el que la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno se hidrogena antes del reformado con vapor completa o parcialmente.
3. Método según una de las reivindicaciones precedentes en el que el reformado con vapor comprende el uso de un pre-reformador.
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes en el que la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno obtenida por reformado con vapor o por oxidación parcial de la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno se somete a una conversión a alta temperatura.
- 20 5. Método según una de las reivindicaciones precedentes en el que la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> contiene de 50 a 99 % molar de buteno.
6. Método según una de las reivindicaciones precedentes en el que la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno contiene 5 a 70 % molar de buteno.
- 25 7. Método según una de las reivindicaciones precedentes en el que el catalizador de oligomerización de olefina es un catalizador heterogéneo que contiene níquel.
8. Método para la producción integrada de alcoholes de C<sub>9</sub> y alcoholes de C<sub>10</sub>, en el que
- a) se proporciona una corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> que contiene buteno y butano;
- 30 b) se hidroformila la corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> en presencia de un catalizador de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehídos de C<sub>5</sub>, en cuyo caso se obtiene una primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno;
- c) los aldehídos de C<sub>5</sub> se someten a una condensación aldólica; y
- d) los productos de la condensación aldólica se hidrogenan catalíticamente con hidrógeno para producir alcoholes de C<sub>10</sub>;
- 35 e) se somete la primera corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno a una oligomerización en un catalizador de oligomerización de olefina y se separa la mezcla de reacción obtenida, en cuyo caso se obtienen una corriente que contiene octenos y una segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno;
- f) se hidroformila la corriente que contiene octeno en presencia de un catalizador de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehídos de C<sub>9</sub>;
- 40 g) se hidrogenan catalíticamente los aldehídos de C<sub>9</sub> con hidrógeno;

h) se somete la segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno a un reformado con vapor o a una oxidación parcial, en cuyo caso se obtienen monóxido de carbono e hidrógeno, los cuales se reintroducen al menos parcialmente en el paso b) y paso f), en cuyo caso el hidrógeno empleado en el paso d) y paso g) proviene en más del 80% del paso h).

- 5 9. Método según la reivindicación 8 en el que la segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno se hidrogena antes del reformado con vapor total o parcialmente.
10. Método según una de las reivindicaciones 8 o 9, en el que el reformado con vapor comprende el uso de un pre-reformador.
- 10 11. Método según una de las reivindicaciones 8 a 10 en el que la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno obtenida por reformado con vapor u oxidación parcial de la segunda corriente de hidrocarburo de C<sub>4</sub> mermada en buteno se somete a una conversión de alta temperatura.
12. Método según una de las reivindicaciones 8 a 11 en el que el hidrocarburo de C<sub>4</sub> contiene de 50 a 99 % molar de buteno.
- 15 13. Método según una de las reivindicaciones 8 a 12 en el que el catalizador de oligomerización de olefina es un catalizador heterogéneo que contiene níquel.