

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 487**

51 Int. Cl.:

C10G 50/00 (2006.01)

C07C 2/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09759929 .4**

96 Fecha de presentación: **18.11.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2358469**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2011**

54 Título: **Oligomerización de olefinas**

30 Prioridad:

19.11.2008 EP 08169453

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

11.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

11.12.2012

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HEIDEMANN, THOMAS y
ULONSKA, ARMIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 392 487 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

Oligomerización de olefinas

La presente invención se refiere a un método para la oligomerización de olefinas C₂ a C₈ sobre un catalizador heterogéneo que contiene níquel.

- 5 Las olefinas con 2 a 8 átomos de carbono o sus mezclas están disponibles en grandes cantidades tanto de instalaciones FCC (craqueo en catalizador fluido) como también de aparatos de craqueo por vapor. Se conoce el empleo de la fracción C₄, es decir una mezcla que consiste esencialmente en butenos y butanos, dado el caso después de la separación del iso-buteno, para la producción de oligómeros, en particular de octenos y dodecenos. Tanto los octenos como también los dodecenos pueden ser empleados después de la hidroformilación y
- 10 subsiguiente hidrogenación hasta dar los correspondientes alcoholes, por ejemplo para la producción de plastificantes o surfactantes.

- La oligomerización es llevada a cabo a escala industrial bien sea bajo catálisis homogénea o heterogénea. El método de catálisis homogénea exhiben como desventajas que el catalizador tiene que ser separado de la mezcla de reacción. Esta etapa de separación da lugar a corrientes residuales, que tienen que ser costosamente
- 15 reprocesadas. Además no permite la regeneración del catalizador.

Las desventajas descritas no existen en la oligomerización de olefinas por catálisis heterogénea. Los métodos industriales más importantes de oligomerización de olefinas ejercitados por catálisis heterogénea son indicados por ejemplo en A. Chauvel y G. Lefebvre, *Petrochemical Process*, Edition Technip (1989), p. 183-187 y ss. y Asinger, *Die petrochemische Industrie*, editorial Akademie (1971), pp. 278-299.

- 20 A partir de la DE-43 39 713 se conoce un método para la oligomerización de olefinas no ramificadas C₂ a C₈ en un catalizador de lecho sólido a presión elevada y temperatura elevada, donde el catalizador contiene como componentes 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 el resto, de óxido de silicio. Según este método puede ejecutarse la oligomerización de butenos con muy buena selectividad respecto a productos finales. Las condiciones preferidas del método son descritas en las WO 99/25668 y WO 00/53546.
- 25

- La DE-43 39 713 recomienda someter el catalizador recientemente producido antes de su uso a un acondicionamiento en corriente de nitrógeno seco, por ejemplo a presión atmosférica y temperaturas de 200 a 500 °C, para eliminar del catalizador el agua aún presente. El documento impreso no indica un contenido residual de agua que permanezca en el catalizador después del acondicionamiento. Se ha mostrado ahora que la selectividad
- 30 del catalizador respecto a la formación de dímeros y trímeros puede ser influenciada por las condiciones del acondicionamiento del catalizador antes del contacto con la olefina.

La presente invención basó su objetivo en indicar un método para la oligomerización de olefinas C₂ a C₈, en el cual se eleve la selectividad respecto a la formación de oligómeros superiores, en particular trímeros, comparada con la formación de dímeros.

- 35 En consecuencia, es objetivo de la invención un método para la oligomerización de olefinas mediante puesta en contacto de por lo menos una olefina C₂ a C₈ con un catalizador heterogéneo que contiene níquel, caracterizado porque antes del contacto con la olefina se acondiciona el catalizador, mediante paso de una corriente de gas inerte, hasta que la corriente de gas inerte efluente exhibe un contenido de agua inferior a 1000 ppm, preferiblemente inferior a 500 ppm.

- 40 Puesto que la determinación directa del contenido residual de agua del catalizador durante y después del acondicionamiento es posible sólo con dificultades, el contenido de agua de la corriente efluente de gas inerte sirve en la presente invención como medida del progreso del acondicionamiento. Esta forma de operar permite un control y gobierno fácil de las condiciones de acondicionamiento.

- El método acorde con la invención permite la producción de oligómeros de olefina, donde la relación en peso de los trímeros de olefina formados y oligómeros superiores a los dímeros de olefina es por ejemplo mayor a 0,2.
- 45

- Los catalizadores que contienen níquel heterogéneo que pueden ser utilizados pueden exhibir diferente estructura. Entran en consideración los catalizadores de por sí conocidos, como se describe en C.T. O'Connor et al., *Catalysis Today*, vol. 6 (1990), p. 336-338. En particular se emplean catalizadores de níquel ligados al soporte. Los materiales de soporte pueden ser por ejemplo ácido silícico, arcilla, aluminosilicatos, aluminosilicatos con estructura de capas y zeolitas, como mordenita, faujasita, zeolita X, zeolita-Y y ZSM-5, óxido de circonio que está tratado con ácidos, o dióxido de titanio sulfatado. Son particularmente adecuados los catalizadores de
- 50

- precipitación, que pueden ser obtenidos mediante mezcla de soluciones acuosas de sales de níquel y silicatos, por ejemplo silicato de sodio con nitrato de níquel, y dado el caso sales de aluminio, como nitrato de aluminio, y calcinación. Además pueden utilizarse catalizadores que son obtenidos mediante deposición de iones Ni^{2+} por intercambio iónico en silicatos en placas naturales o sintéticos, como montmorillonita. Pueden obtenerse también catalizadores adecuados mediante la impregnación de ácido silícico, arcilla o aluminosilicatos con soluciones acuosas de sales solubles de níquel, como nitrato de níquel, sulfato de níquel o cloruro de níquel, y subsiguiente calcinación.
- Se prefieren los catalizadores que contienen óxido de níquel. Se prefieren particularmente los catalizadores que consisten esencialmente en NiO , SiO_2 , TiO_2 y/o ZrO_2 así como dado el caso Al_2O_3 . En particular, se prefieren tales catalizadores cuando se recurre al método acorde con la invención para la oligomerización de butenos o pentenos. Ellos proveen predominantemente productos lineales. Lo que más se prefiere 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 así es obtenible mediante precipitación de la masa de catalizador a pH 5 a 9 por adición de una solución acuosa que contiene nitrato de níquel hasta dar una solución de silicato alcalino, que contiene dióxido de titanio y/o dióxido de circonio, filtración, secado y templadura a 350 a 650 °C. Para la producción de estos catalizadores se remite en detalle a la DE-43 39 713. Sobre la manifestación de este escrito impreso y el estado de la técnica allí citado se hace completa referencia.
- El catalizador está presente preferiblemente 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 exterior, 2 a 5 mm de altura y 2 a 3 mm de diámetro del hueco, o cuerdas de diferente longitud de un diámetro de por ejemplo 1,5 a 5 mm. Tales formas son obtenidas de manera de por sí conocida mediante formación de tabletas o extrusión, mayormente empleando una sustancia auxiliar para la formación de tabletas, como grafito o ácido esteárico.
- Para el acondicionamiento se calienta el catalizador en presencia de un gas inerte a una temperatura superior a 100 °C, preferiblemente 100 a 500 °C, por ejemplo 150 a 500 °C. El calentamiento puede durar desde algunas horas hasta varios días, por ejemplo 6 a 150 horas, preferiblemente 30 a 72 horas. Preferiblemente se hace pasar gas inerte que está presente a presión normal o presión elevada, por ejemplo una presión de 0,9 a 1,5 bar, a través de una pila de catalizador.
- Para el calentamiento de la pila de catalizador, cuando el acondicionamiento es ejecutado *in situ* en el reactor de oligomerización, es adecuado por ejemplo un dispositivo de calentamiento provisto en la cobertura del reactor.
- Como gases inertes son adecuados los gases que en el catalizador a la temperatura de acondicionamiento no experimentan esencialmente ninguna transformación química y esencialmente no entran en ninguna interacción física o química con el catalizador. Son adecuados por ejemplo nitrógeno, argón o neón, de lo que el más preferido es nitrógeno. En general la corriente de gas inerte que va a pasar exhibe un contenido de agua inferior a 250 ppm, en particular inferior a 100 ppm.
- En formas preferidas de operar, sobre el catalizador se conducen 10 a 1000 NI/h, en particular 50 a 500 NI/h de gas inerte por litro de pila de catalizador. Se entiende por litro normal (NI) una cantidad de gas que bajo condiciones normales (20 °C, 1013 hPa) ocupa un volumen de 1 litro.
- De acuerdo con la invención, el contenido de agua se mide en la corriente efluente de gas inerte; la medición puede ocurrir periódica o continuamente. Para la determinación del contenido de agua en la corriente efluente de gas inerte, es adecuado por ejemplo un sensor capacitivo de humedad, por ejemplo el sensor de humedad Minicap 2 de la compañía GE Parametrics. Antes de la medición puede aplicarse la corriente de gas inerte a una temperatura adecuada de medición, por ejemplo acaso 60 °C.
- Después de que se alcanza en la corriente efluente de gas inerte un contenido de agua pretendido, se deja enfriar la pila de catalizador preferiblemente en la corriente de gas inerte, por ejemplo a menos de 40 °C.
- El acondicionamiento y la oligomerización pueden ser realizados espacial y/o temporalmente separados uno de otra. Este caso por ejemplo ocurre regularmente cuando el acondicionamiento sucede en la combinación espacial y/o temporal con la producción del catalizador. Sin embargo, en general se prefiere que el acondicionamiento y la oligomerización sean ejecutadas en el mismo reactor. Además se prefiere ejecutar el acondicionamiento del catalizador inmediatamente antes del comienzo de la oligomerización.
- Antes de la verdadera oligomerización, el catalizador puede ser sometido a un tratamiento previo en el que éste es puesto en contacto con una mezcla de hidrocarburos pobres en olefinas respecto a la verdadera mezcla de uso de productos, como se describe en la WO 00/059849. Por regla general, el contacto del catalizador con hidrocarburos está acompañado de una elevación de la temperatura debido a la entalpía de adsorción liberada. Si este

5 procedimiento tiene lugar simultáneamente con la reacción exotérmica de oligomerización, en algunos casos puede exponerse el catalizador a temperaturas elevadas, lo cual perjudica la actividad y vida útil del catalizador. Si el catalizador es puesto en contacto primero con una mezcla de hidrocarburos pobres de olefina, en la cual las olefinas con capacidad de oligomerización no están presentes o lo están sólo escasamente, puede disiparse el calor de adsorción sin problema.

Para la oligomerización se pone en contacto el catalizador con por lo menos una olefina C₂ a C₈, como etileno, propileno, n-buteno, n-penteno y n-hexeno. Preferiblemente incluye el n-buteno y/o n-penteno.

10 Las corrientes de hidrocarburos que contienen olefinas, disponibles a escala industrial adecuadas para la realización del método acorde con la invención son por regla general mezclas. Son adecuadas mezclas de hidrocarburos con un contenido de olefina C₂ a C₈ de 50 a 100 % en peso, preferiblemente 60 a 100 % en peso. En general la fracción de olefina es esencialmente una olefina, como propileno o una mezcla de olefinas del mismo número de átomos de C, como isómeros de buteno. La mezcla de hidrocarburos puede contener aparte de olefinas C₂ a C₈ una fracción inerte no disponible para la oligomerización. Esta fracción inerte puede consistir por ejemplo
15 en hidrocarburos saturados, como alcanos, como por ejemplo propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano y/o dodecano, y/o cicloalcanos. Por regla general los hidrocarburos saturados exhiben el mismo número de átomos de C o un número de átomos de C con un átomo de C mayor o menor que la olefina.

20 Una mezcla preferida de hidrocarburos contiene 50 a 100 % en peso, preferiblemente 60 a 90 % en peso, de buteno y 0 a 50 % en peso, preferiblemente 10 a 40 % en peso de butano. Preferiblemente, la fracción de buteno incluye menos de 5 % en peso, en particular menos de 3 % en peso de iso-buteno (referido a la fracción de buteno). La fracción de buteno exhibe en general la siguiente composición (referida en cada caso a la fracción de buteno):

| | | |
|----|----------------|-------------------|
| | 1-buteno | 1 a 50 % en peso, |
| | cis-2-buteno | 1 a 50 % en peso, |
| | trans-2-buteno | 1 a 99 % en peso, |
| 25 | iso-buteno | 1 a 5 % en peso. |

Como materia prima particularmente preferida se emplea el denominado refinado II, el cual es un corte C₄ enriquecido en iso-buteno de una instalación de FCC o un aparato de craqueo con vapor. El refinado II exhibe la siguiente composición típica:

| | | |
|----|----------------|---------------|
| | i-,n-butano | 26 % en peso; |
| 30 | i-buteno | 1 % en peso |
| | 1-buteno | 26 % en peso, |
| | trans-2-buteno | 31 % en peso, |
| | cis-2-buteno | 16 % en peso. |

35 Si en la mezcla de hidrocarburos están presentes diolefinas o alquinos, entonces estos son eliminados de la misma antes de la oligomerización preferiblemente hasta menos de 10 ppm en peso, preferiblemente menos de 5 ppm en peso, en particular menos de 1 ppm en peso. Ellos son eliminados preferiblemente mediante hidrogenación selectiva, por ejemplo según EP-81041 y DE-1568542.

40 Las mezclas de hidrocarburos disponibles a escala industrial que son adecuadas como mezclas de hidrocarburos para el propósito de la presente invención, contienen frecuentemente compuestos que actúan como veneno del catalizador y desactivan el catalizador de oligomerización. Entre ellos se cuentan compuestos que contienen oxígeno, como alcoholes, aldehídos, cetonas y éteres, así como compuestos que contienen nitrógeno, azufre y halógenos. La presencia de tales venenos del catalizador conduciría a una indeseada disminución de la actividad del catalizador. Convenientemente se eliminan ampliamente de la mezcla de hidrocarburos los compuestos que contienen oxígeno, como alcoholes, aldehídos, cetonas o éteres. La concentración en la mezcla de hidrocarburos
45 de compuestos que contienen oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos es preferiblemente inferior a 1 ppm en peso, en particular inferior a 0,5 ppm en peso.

Según un aspecto preferido de la invención, para la eliminación de los venenos del catalizador, antes de la puesta en contacto con el catalizador la mezcla de hidrocarburos es conducida sobre un agente de adsorción. Como agentes de adsorción son adecuados tamices moleculares, preferiblemente con un diámetro de poro superior a 4 Å a 15 Å. Como tamices moleculares pueden emplearse silicatos de aluminio cristalinos, naturales, como por ejemplo silicatos de capas en retícula, como también tamices moleculares sintéticos. Además son adecuados tamices moleculares comerciales, como por ejemplo categorías de las compañías Bayer AG, Dow, Union Carbide, Laporte o Mobil. Estos tamices moleculares pueden ser por ejemplo zeolitas del tipo A, X e Y. Además son adecuados también tamices moleculares sintéticos, que aparte de silicio y aluminio como componentes principales exhiben también otros átomos como componentes secundarios. Estos pueden estar incorporados en las zeolitas por ejemplo mediante un intercambio iónico con los cationes que pueden ser intercambiados. Como ejemplos se citan aquí el intercambio con tierras raras, como por ejemplo galio, indio o lantano, o con níquel, cobalto, cobre, zinc o plata.

Además pueden emplearse también zeolitas sintéticas en las cuales están incorporados mediante co-precipitación otros átomos en la retícula, como por ejemplo boro o fósforo.

Otros agentes adecuados de adsorción son por ejemplo óxidos de aluminio, fosfato de aluminio, dióxidos de silicio, tierra diatomácea, dióxido de titanio, dióxido de circonio, adsorbentes poliméricos y mezclas de ellos. El paso de la mezcla de hidrocarburos sobre el agente de adsorción ocurre convenientemente en el lecho fijo o un lecho móvil. Para el paso sobre el agente de adsorción, la mezcla de hidrocarburos puede estar presente en forma de gas o en fase líquida, pero está presente preferiblemente en fase líquida.

La oligomerización ocurre preferiblemente a temperaturas de 20 a 300 °C, preferiblemente 30 a 280 °C, en particular 30 a 140 °C y particularmente preferido de 40 a 130 °C. Ella ocurre preferiblemente a una presión de 1 a 100 bar, preferiblemente 10 a 300 bar, en particular de 15 a 100 bar y particularmente preferido de 20 a 80 bar. En ello, convenientemente se ajusta la presión de modo que a la temperatura elegida la mezcla de hidrocarburos está presente en estado líquido o supercrítico.

Los expertos conocen equipos para reacción, dado el caso resistentes a la presión, adecuados para la puesta en contacto de la mezcla de hidrocarburos con el catalizador heterogéneo. Entre ellos se cuentan los reactores en general comunes para reacciones gas/sólido o bien reacciones líquido/sólido. Son adecuados por ejemplo reactores de haz de tubos u hornos de cuba. Debido a los bajos costos de inversión, se prefieren los hornos de cuba. El método de oligomerización acorde con la invención puede ser ejecutado en un reactor individual, donde el catalizador de oligomerización puede estar dispuesto en el reactor en un lecho individual o varios lechos sólidos. De modo alternativo pueden emplearse para la ejecución del método acorde con la invención una cascada de reactores de varios, preferiblemente dos, reactores conectados uno después de otro, donde en el paso del reactor o bien de los reactores conectados al último reactor de la cascada, se opera la oligomerización de las olefinas en la mezcla de reacción sólo hasta un rendimiento parcial y se alcanza el rendimiento final deseado sólo hasta el paso de la mezcla de reacción por el último reactor de la cascada. En los reactores individuales de la cascada de reactores puede estar dispuesto el catalizador de oligomerización en un único lecho de catalizador o en varios lechos de catalizador. Además, en los reactores individuales de la cascada de reactores pueden ajustarse diferentes condiciones de reacción respecto a la presión y/o temperatura en el marco de los rangos de presión y temperatura arriba mencionados. Además, es posible emplear en los reactores individuales de la cascada diferentes catalizadores de oligomerización, aunque se prefiere el empleo del mismo catalizador en la totalidad de los reactores de la cascada. El reactor preferido es por regla general un tubo cilíndrico vertical revestido con el catalizador, que es traspasado por la mezcla de hidrocarburos por ejemplo de arriba hacia abajo.

Después de abandonar el reactor o bien el último de los reactores de una cascada, se separan de la descarga del reactor los oligómeros formados de las olefinas que no reaccionaron e hidrocarburos saturados. Los oligómeros formados pueden ser purificados en una etapa subsiguiente de fraccionamiento al vacío.

En una forma preferida de operar, se recircula total o parcialmente la carga del reactor liberada de los oligómeros formados, la cual consiste esencialmente en olefinas que no reaccionaron e hidrocarburos saturados. Se prefiere elegir la relación de recirculación de modo que la concentración de oligómeros en la mezcla de reacción en ninguna posición del reactor (o bien la cascada del reactores) supera 35 % en peso, preferiblemente 20 % en peso, referido a la mezcla de hidrocarburos en reacción.

La fase de operación puede ser ejecutada ventajosamente en modo adiabático. La reacción de oligomerización transcurre por regla general de modo exotérmico. De allí que en el paso por el lecho de catalizador, la mezcla de reacción experimenta una elevación de la temperatura. Bajo ejecución adiabática de la reacción, a diferencia de la ejecución isotérmica de la reacción en la cual la cantidad de calor que surge en una reacción exotérmica es disipada mediante enfriamiento por medio de dispositivos de enfriamiento o termostáticos y así la temperatura en el reactor se mantiene constante es decir isotérmico, se entiende una forma de operar en la cual la cantidad de calor liberada en una reacción exotérmica de la mezcla de reacción es absorbida por el reactor y no se aplica ningún

enfriamiento mediante dispositivos de enfriamiento. Se entiende que una despreciablemente pequeña parte de la cantidad de calor liberada durante la reacción exotérmica es absorbida inevitablemente también por el cuerpo del reactor y es emitida al ambiente por conducción y radiación de calor. Por ello, en el sentido técnico se entiende por una ejecución o forma de operar adiabática de la reacción, una ejecución o forma de operar adiabática de la reacción en la cual, excepto por la parte del calor de reacción emitida hacia el ambiente por conducción natural y radiación de calor del reactor, la totalidad del calor de reacción es absorbida por la mezcla de reacción y escapa con ésta del reactor. Existen dos posibilidades básicas para el control de la temperatura de reacción. Puesto que en el caso del presente método de oligomerización, la reacción exotérmica tiene lugar mediante el contacto de la olefina con el catalizador y con ello se libera calor sólo en la región de la pila de catalizador, puede controlarse la temperatura en el reactor mediante el ajuste de la concentración de olefina en la mezcla de hidrocarburo que ingresa. Esto es regulado convenientemente por su lado mediante la recirculación de las olefinas e hidrocarburos saturados que no reaccionaron, separados del producto oligomérico, de vuelta al reactor de oligomerización. Puesto que la corriente recirculada al reactor de oligomerización tiene un bajo contenido de olefinas reactivas y un elevado contenido de hidrocarburos inertes saturados bajo las condiciones de reacción comparado con la corriente de hidrocarburos de uso recién alimentada, la corriente recirculada añadida a esta corriente provoca una dilución del contenido de olefina. De allí que mediante la relación de recirculación a corriente de hidrocarburo en uso reciente puede controlarse indirectamente la temperatura del reactor.

Otra posibilidad de control del método consiste en la regulación de la temperatura de acceso en la mezcla de hidrocarburos. Una temperatura más baja de la mezcla de hidrocarburos que ingresa conduce a una disipación mejorada del calor de reacción. Por otro lado, por la declinación de la actividad del catalizador puede elegirse elevar la temperatura de acceso de la mezcla de hidrocarburos para alcanzar una mayor velocidad de reacción y con ello compensar la decadente actividad del catalizador. Por regla general la temperatura de acceso de la mezcla de hidrocarburos está limitada por aspectos de seguridad y consideraciones prácticas. Para una mezcla de hidrocarburos que contiene butenos y dado el caso butano, predominantemente la máxima temperatura de acceso está en general en 130 °C. Si se alcanza la máxima temperatura de acceso de la mezcla de hidrocarburos, se agota el catalizador y tiene que ser reemplazado por catalizador nuevo. Dado el caso, puede regenerarse el catalizador agotado.

La oligomerización acorde con la invención es controlada preferiblemente de modo que el tono de temperatura sobre un lecho de catalizador no es mayor de 50 °C, en particular no mayor de 40 °C, particularmente preferido no mayor de 30 °C. Como tono de la temperatura se considera la diferencia entre la temperatura de acceso de la mezcla de hidrocarburos y la temperatura de salida de la mezcla de reacción. La forma de operar adiabática incluye también una configuración de método del método acorde con la invención, en la cual la reacción de las olefinas hasta dar oligómeros es distribuida sobre una cascada de reactores de dos o más, preferiblemente dos reactores de oligomerización y la mezcla de reacción que se ha transformado parcialmente después de abandonar el un reactor y antes de la entrada en el subsiguiente reactor de la cascada, es enfriada por medio de dispositivos corrientes de enfriamiento, como chaquetas de enfriamiento o intercambiadores de calor. Para formas adecuadas de operar se alcanza por lecho de catalizador un rendimiento, referido a la fracción de olefina de la mezcla de hidrocarburos, de 15 a 50 % en peso.

La invención es ilustrada en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

40 EJEMPLOS

Como catalizador en los subsiguientes ejemplos 1 y 2 sirvieron 100 litros de un material que según DE 43 39 713 estaba formado en tabletas completas de hasta 3*3 mm (composición en % en peso: 50 % NiO, 12,5 % TiO₂, 33,5 % SiO₂, 4 % Al₂O₃).

En los ejemplos se empleó un refinado II con la siguiente composición promedio:

| | | |
|----|-----------------|--------------|
| 45 | i-butano: | 5 % en peso |
| | n-butano: | 18 % en peso |
| | i-buteno: | 2 % en peso |
| | 1-buteno: | 31 % en peso |
| | 2-buteno trans: | 28 % en peso |
| 50 | 2-buteno cis: | 16 % en peso |

5 Las pruebas fueron ejecutadas en una cascada de reactores, consistente en dos reactores conectados uno después de otro (diámetro 80 mm, longitud 4000 mm, enfriamiento intermedio entre los dos reactores) con subsiguiente columna de destilación. Hasta la entrada de reactor del primer reactor se condujeron bajo condiciones de reacción una mezcla de refinado II según la composición de arriba y una corriente de retorno desde la cabeza de la columna de destilación (después de quemar los hidrocarburos superiores a C₈).

10 En cada caso se colocaron 20 litros de catalizador en ambos reactores y se secaron mediante paso de 100 NI/l*h de N₂ seco (humedad de 60 ppm) a presión normal así como una temperatura de reactor de 190 °C. El curso del secado fue seguido con ayuda de un medidor de humedad (paramétrico) de la corriente de gas que abandonaba el reactor después del enfriamiento a 60 °C. Después de alcanzar la humedad residual deseada se enfrió el reactor y se terminó el acondicionamiento en la corriente de N₂. A continuación se ajustaron las cantidades de refinado-II y corriente de retorno (suma de los dos constante 50 kg/h) así como la presión y temperatura (la temperatura media es definida como el valor promedio de las respectivas temperaturas de entrada y salida del reactor) de acuerdo con la siguiente tabla. El ejemplo acorde con la invención y ejemplo de comparación fueron ejecutados en cada caso con catalizador nuevo de la carga única de catalizador de 100 litros.

15 La tabla 1 muestra los resultados obtenidos dependiendo de las condiciones de acondicionamiento:

Tabla 1: Condiciones y resultados de oligomerización

| Ejemplo 1: de acuerdo con la invención | | | | | | | | | | | |
|--|----------------|---------------------------------|---|-------------|-----------------------------------|--|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Acondici o- namiento | Refinado II | Corrie nte de retorn o | Temperatu ra media de reacción | Presió n | Rendimien to en C ₄ | Concentraci ón de C ₈₊ a la salida del reactor | Sel . C ₈ | Cantida d de C ₈ | Sel . C ₁₂ | Cantida d de C ₁₂ | C ₁₂ /C ₈ |
| Secado por 36 h con 100 NI/l*h N ₂ , Humeda d residual 400 ppm | kg/h | kg/h | °C | bar | % | % | % | kg/h | % | kg/h | kg/kg |
| E1 | 17 | 33 | 60 | 30 | 77 | 19 % | 77 | 7,8 | 17 | 1,7 | 0,22 |
| Ejemplo 2: comparación | | | | | | | | | | | |
| Acondici o- namiento | Refinado II | Corrie nte de retorn o | Temperatu ra media de reacción | Presió n | Rendimien to en C ₄ | Concentraci ón de C ₈₊ a la salida del reactor | Sel . C ₈ | Cantida d de C ₈ | Sel . C ₁₂ | Cantida d de C ₁₂ | C ₁₂ /C ₈ |
| Secado por 24 h con 100 NI/l*h N ₂ , humedad residual 1600 ppm | kg/h | kg/h | °C | bar | % | % | % | kg/h | % | kg/h | kg/kg |

(continuación)

| Ejemplo 2: comparación | | | | | | | | | | | |
|------------------------|------------------|-------------------------|--|--------------|------------------------------------|---|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Acondicio- namiento | Refina- do II | Corriente de retorno | Tempe- ratura media de reacci- ón | Presió- n | Rendimie- nto en C ₄ | Concentrac- ión de C ₈₊ a la salida del reactor | Sel. C ₈ | Canti- dad de C ₈ | Sel. C ₁₂ | Cantida- d de C ₁₂ | C ₁₂ / C ₈ |
| V1 | 17 | 33 | 58 | 30 | 68 | 17 | 81 | 7,2 | 14 | 1,2 | 0,17 |
| V2 | 14 | 36 | 56 | 30 | 76 | 15 | 81 | 6,6 | 14 | 1,1 | 0,17 |
| V3 | 20 | 30 | 61 | 30 | 65 | 19 | 81 | 8,1 | 14 | 1,4 | 0,17 |

En la de tabla 1 se define la selectividad C₈ o bien C₁₂ como la cantidad de octenos o bien dodecenos formados, referido a la cantidad de butenos que reaccionaron.

- 5 En el ejemplo E1 acorde con la invención se alcanzó, para un rendimiento de buteno de 77 % y una concentración en la salida del reactor de hidrocarburos superiores a C₈ resultante de allí de 19 %, una selectividad C₈ de 77 % y una selectividad C₁₂ de 17 %. La cantidad producida de C₁₂ está en 0,22 kg por kg C₈.

- 10 En el ejemplo de comparación V1 se ajustaron condiciones análogas a E1. Comparado con E1, esto condujo en la salida del reactor a rendimientos en buteno y concentraciones de hidrocarburos superiores a C₈ ligeramente reducidos. De allí que se realizaron adicionalmente los ejemplos V2 y V3, en los cuales se disminuyó o bien se aumentó la cantidad añadida de las refinado II, para ajustar un rendimiento de buteno comparable con E1 o bien una concentración de hidrocarburos superiores a C₈ comparable con E1, a la salida del reactor. En comparación con el ejemplo E1 se alcanza en todos los tres ejemplos de comparación una selectividad C₈ de 81 % y una selectividad C₁₂ de 14 %. La cantidad producida de C₁₂ está en 0,17 kg por kg C₈.

- 15 Los ejemplos aclaran que un secado hasta una humedad residual < 1000 ppm conducía a una elevación de la selectividad C₁₂ de 3 puntos porcentuales lo cual, referido a una cantidad dada de C₈ corresponde a una elevación de la capacidad C₁₂ de 30 %. Además es de observar también una elevación de la actividad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la oligomerización de olefinas mediante puesta en contacto de por lo menos una olefina C₂ a C₈ con un catalizador heterogéneo que contiene níquel, **caracterizado porque** se acondiciona el catalizador antes del contacto con la olefina mediante paso de una corriente de gas inerte, hasta que la corriente efluente de gas inerte exhibe un contenido de agua inferior a 1000 ppm.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la corriente efluente de gas inerte exhibe un contenido de agua inferior a 500 ppm.
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el gas inerte es nitrógeno.
- 10 4. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la corriente de gas inerte entrante exhibe un contenido de agua inferior a 100 ppm.
5. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** se acondiciona el catalizador a una temperatura de 100 a 500 °C.
6. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** se acondiciona el catalizador a una presión de 0,9 a 1,5 bar.
- 15 7. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** sobre el catalizador se conducen 50 a 500 NI/h de gas inerte por litro de pila de catalizador.
8. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la olefina incluye n-buteno y/o n-penteno.
- 20 9. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la olefina es puesta en contacto con el catalizador a una temperatura de 20 a 300 °C y una presión de 1 a 100 bar.
10. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el catalizador consiste esencialmente en NiO, SiO₂, TiO₂ y/o ZrO₂ así como dado el caso Al₂O₃.
- 25 11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el catalizador 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.
12. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la relación en peso de los trímeros y oligómeros superiores de olefina formados a los dímeros de olefina es superior a 0,2.