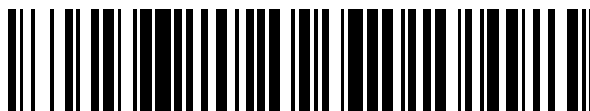


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 549**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/10** (2006.01)

**C07C 7/04** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

**C07C 11/08** (2006.01)

**C07C 11/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2016 E 16151490 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 3045439**

54 Título: **Producción combinada de buteno y octeno a partir de eteno**

30 Prioridad:

**19.01.2015 EP 15151621**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.02.2018**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**STOCHNIOL, GUIDO;  
REEKER, HELENE;  
PEITZ, STEPHAN;  
MASCHMEYER, DIETRICH;  
SCHALLENBERG, JÖRG;  
ZANTHOFF, HORST-WERNER y  
HÄGER, HARALD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 652 549 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

Producción combinada de buteno y octeno a partir de eteno

La invención se ocupa de la producción combinada de buteno y octeno a partir de eteno.

5 Los hidrocarburos son compuestos químicos que están constituidos exclusivamente por carbono e hidrógeno. Los alquenos (sinónimo: olefinas) son hidrocarburos que presentan un doble enlace C=C en la molécula. Por el contrario, los alcanos (sinónimo: parafinas) son hidrocarburos que presentan solo enlaces sencillos. Por lo tanto, estos se describen también como saturados.

10 En la química orgánica, los hidrocarburos se clasifican frecuentemente según el número de sus átomos de carbono por molécula, anteponiéndose el prefijo C<sub>n</sub> a la respectiva clase de sustancias. En este caso, n designa el número de átomos de carbono respectivo en una molécula. De este modo, se debe entender por C<sub>4</sub>-olefinas las sustancias de la clase de alquenos con cuatro átomos de carbono: por consiguiente, las C<sub>8</sub>-olefinas presentan ocho átomos de carbono por molécula. En tanto se emplee a continuación el prefijo C<sub>n+</sub>, se habla de una clase de sustancias que presenta más de n átomos de carbono por molécula. Por lo tanto, una C<sub>4+</sub>-olefina tiene al menos cinco átomos de carbono.

15 La olefina más sencilla es eteno (etileno). Ésta presenta dos átomos de carbono. El eteno constituye un producto químico básico significativo y, por lo tanto, se produce en grandes cantidades. En la mayor parte de los casos, estos tiene lugar mediante disociación de vapor de nafta. Éste se puede producir además mediante deshidrogenación de etano, que es a su vez un componente del gas natural. debido a la explotación creciente de fuentes de gas natural no convencionales y a la cada vez menor extracción de petróleo, la proporción de eteno basado en gas natural  
20 aumenta constantemente.

A las C<sub>4</sub>-olefinas pertenecen las cuatro sustancias isómeras 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e isobuteno. En este caso, 1-buteno y ambos 2-buteno pertenecen al grupo de butenos lineales, mientras que isobuteno constituye una olefina ramificada. Las C<sub>4</sub>-olefinas lineales 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno se reúnen en la literatura como "n-buteno". En función de las circunstancias termodinámicas, las cuatro C<sub>4</sub> olefinas isómeras se producen  
25 casi siempre conjuntamente. Por lo tanto, en el caso de empleo del concepto "buteno" no se distinguirá entre número singular y número plural. En tanto en este caso se trate de "buteno" sin más datos, se indica un alqueno lineal con cuatro átomos de carbono (o bien n-buteno), o una mezcla que contiene diferentes alquenos isómeros con cuatro átomos de carbono.

30 Ofrecen una sinopsis actual sobre las propiedades químicas y físicas de los butenos, así como su elaboración técnica y utilización:

F. Geileno, G. Stochniol, S. Peitz and E. Schulte-Koerne: Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (2013)

35 En la actualidad, los butenos se producen predominantemente en el craqueo de fracciones de petróleo en una instalación de craqueo por vapor o en una instalación de craqueo catalítico fluido (FCC), y se emplean como intermedio en la producción de múltiples productos químicos industriales.

40 En lo sucesivo, se debe entender por un "hexeno" una olefina con seis átomos de carbono, o una mezcla que contiene varias C<sub>6</sub>-olefinas diferentes. Por lo tanto, en el concepto "hexeno" no se distinguirá entre singular y plural. A las C<sub>6</sub>-olefinas pertenecen concretamente los dieciocho isómeros 1-hexeno, (E)-2-hexeno, (Z)-2-hexeno, (E)-3-hexeno, (Z)-3-hexeno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, (R)-3-metil-1-penteno, (S)-3-metil-1-penteno, (E)-3-metil-2-penteno, (Z)-3-metil-2-penteno, 4-metil-1-penteno, (E)-4-metil-2-penteno, (Z)-4-metil-2-penteno, (3S)-2,3-dimetil-1-buteno, (3R)-2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno y 3,3-dimetil-1-buteno.

45 No obstante, son de interés industrial solo las sustancias 1-hexeno y 4-metil-1-penteno, que se emplean como monómero o comonómero en la producción de materiales sintéticos. Con este fin, éstas se producen en el transcurso de la oligomerización a partir de eteno o a partir de la C<sub>3</sub>-olefina propeno. La oligomerización se explica minuciosamente a continuación.

Se debe entender por octeno una olefina con ocho átomos de carbono, o una mezcla que contiene varias C<sub>8</sub>-olefinas diferentes. A las C<sub>8</sub>-olefinas pertenece una pluralidad de isómeros, cuya enumeración llevaría demasiado tiempo. Un representante de las C<sub>8</sub>-olefinas importante industrialmente es 1-octeno, que se produce mediante oligomerización de eteno y se emplea como comonómero en polietileno.

50 Una vía alternativa para la producción de octeno consiste en la dimerización de n-buteno. La mezcla de olefinas con

ocho átomos de carbono producida en este caso se denomina dibuteno, es decir, es un octeno especial en el sentido de la terminología aquí utilizada. La particularidad del dibuteno consiste en la distribución de isómeros, a través de la cual se diferencia de otras mezclas de octenos.

5 Según el tipo y modo de unión con la cual se las diferentes moléculas de n-buteno se unen en el transcurso de la oligomerización, se obtiene un oligómero con diferente grado de ramificación. El grado de ramificación se describe mediante el isoíndice, que indica el número medio de grupos metilo por molécula  $C_8$  en la mezcla de isómeros. El isoíndice para dibuteno se define de la siguiente manera:

Isoíndice = (proporción ponderal de metilhepteno + 2\* proporción ponderal de dimetilhexeno)/100

10 De este modo, n-octenos contribuyen con 0, metilheptenos contribuyen con 1, y dimetilhexenos contribuyen con 2 al isoíndice de una mezcla de productos constituida por  $C_8$ -olefinas. Cuanto menor es el isoíndice, tanto menos ramificada es la estructura de las moléculas dentro de la mezcla.

15 Un menor grado de ramificación es siempre significativo si la mezcla de olefinas se debe emplear como sustancia de partida para la producción de plastificantes. Investigaciones científicas demuestran que el grado de ramificación de mezclas de olefinas, que se elaboran adicionalmente mediante hidroformilación, hidrogenación y esterificación para dar plastificantes, es decisivo para las propiedades y la calidad del plastificante.

El isoíndice que debe alcanzar una mezcla de  $C_8$ -olefinas para poder servir como sustancia de partida para plastificantes de valor elevado, depende de los respectivos requisitos de los usuarios de plastificantes, y varía con el tiempo. Actualmente se requiere un isoíndice menor que 1,1 en la mayor parte de los casos.

20 Se entiende por oligomerización, ya mencionada varias veces entretanto, la reacción de hidrocarburos consigo mismos, produciéndose correspondientemente hidrocarburos de cadena más larga. Las olefinas con dos a ocho átomos de carbono se pueden oligomerizar bastante bien.

25 A modo de ejemplo, mediante la oligomerización de dos olefinas con tres átomos de carbono se puede sintetizar una olefina con seis átomos de carbono (hexeno). La oligomerización de dos moléculas entre sí se llama también dimerización. Por el contrario, si se unen tres olefinas con tres átomos de carbono entre sí (trimerización), se produce una olefina con nueve átomos de carbono. Si se someten n-butenos a una oligomerización, en este caso se producen esencialmente olefinas con ocho átomos de carbono (más exactamente: dibuteno), y además olefinas con dos átomos de carbono ( $C_{12}$ -olefinas, "tributeno"), así como, en una menor extensión, olefinas con más de doce átomos de carbono ( $C_{12+}$ -olefinas).

30 Un procedimiento practicado industrialmente para la producción de dibuteno mediante oligomerización de n-buteno es el proceso OCTOL®. La descripción detallada del mismo se encuentra en la literatura no correspondiente a patentes, a modo de ejemplo en:

B. Scholz: The HÜLS OCTOL Process: heterogeneously catalyzed dimerization of n-butenes and other olefins. dGmK-Tagung in Karlsruhe, publicado en Erdöl, Erdgas, Kohle, April 1989, páginas 21 y 22.

35 R.H. Friedlander, D.J. Ward, F. Obenaus, F. Nierlich, J. Neumeister: make plasticizer olefins via n-butene dimerization. hydrocarbon Processing, Febrero de 1986, páginas 31 a 33.

F. Nierlich: Oligomerize for better gasoline. hydrocarbon Processing, Febrero 1992, páginas 45 a 46.

Dentro de la literatura de patentes, a modo de ejemplo el documento DE102008007081A1 describe una oligomerización basada en el proceso OCTOL®. El documento EP1029839A1 se ocupa del fraccionamiento de las  $C_8$ -olefinas producidas en el proceso OCTOL®.

40 El proceso OCTOL®, realizado completamente por catálisis heterogénea, proporciona un dibuteno con un grado de ramificación reducido, que es extraordinariamente apropiado para la producción de plastificantes. Realizado por catálisis heterogénea significa que el catalizador se presenta como producto sólido en la mezcla de reacción líquida, o bien gaseosa. Por consiguiente, el catalizador es inundado por los reactivos fluidos y permanece en el reactor.

45 Se entiende por cooligomerización la oligomerización simultánea de varias sustancias en un recipiente de reacción. De este modo, el documento EP2582648B1 describe la cooligomerización de buteno y octeno bajo obtención de dodeceno ( $C_{12}$ -olefina). Como en cualquier oligomerización, en una cooligomerización no se sabe exactamente qué olefinas reaccionan entre sí: de este modo, en el ejemplo del documento EP2582648B1 se puede producir un dodeceno tanto a partir de tres butenos, como también a partir de un buteno y un octeno. Desde el punto de vista

químico, cualquier oligomerización se puede entender también como una cooligomerización. No obstante, por el contrario, desde el punto de vista técnico se presenta una cooligomerización solo si se introducen en un reactor común al menos dos olefinas diferentes respecto a su índice de carbono. Por lo tanto, en la elección del concepto se trata de la alimentación controlable de sustancias de empleo, no de la reacción que tiene lugar de hecho.

5 El documento WO2005/123884 da a conocer la producción combinada de 1-octeno y 1-hexeno mediante tetramerización y trimerización de etileno. A tal efecto, en un recipiente de reacción común están previstos dos catalizadores homogéneos diferentes, concretamente un primer catalizador para la tetramerización y un segundo catalizador para la trimerización. Ya que los catalizadores homogéneos empleados están disueltos en la mezcla de reacción, éstos se deben reciclar o separar completamente mediante procedimientos apropiados, bajo obtención de su actividad catalítica. El reciclaje de un catalizador homogéneo está vinculado a un gran gasto técnico y a considerables costes de instalación, lo que parece razonable solo en el caso de catalizadores muy caros. La separación completa de un catalizador de oligomerización homogéneo se efectúa casi siempre mediante la extinción con agua o disoluciones acuosas alcalinas. Esto conduce a una aparición significativa de disoluciones acuosas salinas, que contienen cromo frecuentemente, que se deben eliminar de modo correspondiente. Además se producen costes relativamente elevados para el empleo de disoluciones de catalizador frescas para la oligomerización.

Además, este procedimiento no parece apropiado para producir C<sub>8</sub>-olefinas para el empleo como producto de partida para plastificantes: si bien en la tetra- y trimerización combinadas se produce también hasta un 52 % en peso de C<sub>8</sub>-olefinas, pero sin datos exactos sobre el grado de ramificación. Por lo demás, el procedimiento está optimizado también para la producción del comonomero 1-octeno, una C<sub>8</sub>-olefina que apenas es apropiada de por sí para la producción de plastificantes. Por lo tanto, no es evidente que los C<sub>8</sub>-alquenos alcancen un isoíndice que los cualifique como producto de partida para la producción de plastificantes. Además, el catalizador disuelto de manera homogénea se debería separar definitivamente en este empleo, ya que del mismo modo se somete a catálisis homogénea la subsiguiente hidroformilación, y ésta reacciona de manera sensible a interferencias debidas a catalizadores ajenos arrastrados.

Lo dicho anteriormente es aplicable también para el procedimiento dado a conocer en el documento WO2005/123633 para la oligomerización de etileno, que se lleva a cabo en presencia de ciclohexano. En este caso, el ciclohexano sirve como disolvente, y debe reducir la desactivación del catalizador homogéneo empleado, o bien de su activador.

30 Se puede aplicar una analogía también para el documento US2013/0066128 A1, que se refiere a la oligomerización homogénea de eteno en n-heptano.

El problema de la separación de catalizador no se da en procesos sometidos a catálisis heterogénea, en los que el catalizador se presenta como producto sólido y permanece en el reactor. la oligomerización de etileno en un sistema sólido de Si/Al/Ni se describe en el documento US8637722B2. Sin embargo, este proceso tiene lugar en la fase gaseosa, lo que es desfavorable en el aprovechamiento del espacio de reactores. Además, los pasos de proceso establecidos de elaboración subsiguiente de butenos y octenos tienen lugar en la fase líquida, de modo que este proceso en fase gaseosa no es compatible sin más con la tecnología existente. Una licuefacción necesaria de los butenos y octenos obtenidos en la fase gaseosa requiere energía adicional.

También el proceso en fase gaseosa para la oligomerización de etileno diluido en un gas FCC en un catalizador de Ni zeolítico, mostrado en el documento WO2010/117539A1, se puede integrar sin más en una línea de producción establecida para la utilización de C4/C8. El documento US2013/0158321A1 muestra una forma mixta entre oligomerización heterogénea y homogénea. En este caso se dimeriza en primer lugar eteno por catálisis homogénea para dar butenos, y éstos se transforman a continuación en octenos mediante catálisis heterogénea en un catalizador de contacto de níquel sólido. Ambas etapas de reacción tienen lugar en la fase líquida en presencia de hexano (trietilaluminio). En la práctica industrial, esto es muy costoso.

A la luz de este estado de la técnica, la tarea de la presente invención consistía en indicar un procedimiento para la producción combinada de buteno y octeno a partir de eteno, que proporcionara particularmente C<sub>8</sub>-olefinas con linealidad elevada (es decir, bajo grado de ramificación, bajo isoíndice). Además, el proceso debía poseer un rendimiento elevado de 1-buteno, ya que este isómero solicitado se puede comercializar por separado. Éste se debía realizar completamente mediante catálisis heterogénea, con lo que no hay que realizar una costosa separación de catalizador para evitar impurezas de procesos posteriores, sometidos a catálisis homogénea. Finalmente, el proceso se debe poder realizar en lo posible en la fase líquida para poder ser compatible con tecnologías establecidas para el aprovechamiento de buteno y octeno.

55 Este problema se soluciona mediante una puesta en práctica simultánea de dos reacciones, concretamente una primera síntesis, en particular de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, y una segunda síntesis de C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>. Ambas reacciones se separan

físicamente y, por consiguiente, se realizan en diferentes reactores, o al menos en diferentes zonas, separadas físicamente, de un reactor.

Una forma especial de realización de la invención consiste en llevar a cabo ambas síntesis en presencia de un disolvente inerte. Con ayuda del disolvente se puede influir concretamente en la selectividad de las reacciones en el sentido buteno, o bien octeno. En especial en la segunda síntesis, mediante ajuste selectivo de la concentración de eteno en el disolvente, o bien en el hexeno, se puede favorecer la reacción de  $C_2+C_6$  frente a la reacción de  $C_2+C_2$ .

El disolvente inerte empleado debe cumplir dos condiciones:

En primer lugar debe ser inerte. Esto significa que el mismo no participe en ninguna reacción química en las condiciones dominantes en el procedimiento (presión/temperatura en las reacciones y columnas). En especial, éste no debía reaccionar con eteno. Por lo tanto, el disolvente no se consume en el proceso. Naturalmente, no se podrá excluir que el disolvente reaccione en algún punto de algún modo. No obstante, estas reacciones transcurren tan lentamente en comparación con las reacciones deseadas, que no son significativas. En todo caso, la reacción lenta se puede hacer notar como envejecimiento del disolvente.

Por otra parte, el disolvente debía presentar un punto de ebullición que se establece entre los puntos de ebullición de los butenos y los correspondientes a los octenos. Por lo tanto, debía presentar un punto de ebullición más elevado que el buteno, de punto de ebullición máximo, en el proceso; pero más reducido que el del octeno presente en el proceso, con el punto de ebullición más reducido. En tanto el disolvente no presente un punto de ebullición singular, sino un intervalo de ebullición (por ejemplo por tratarse de una mezcla y de una sustancia pura en el caso del disolvente), el intervalo de ebullición del disolvente se debía situar entre el de butenos y el de octenos. Los puntos de ebullición comparados en este caso se entienden como temperaturas de ebullición a las mismas presiones.

Un disolvente que cumple ambas condiciones (posición de punto de ebullición, comportamiento inerte) es, a modo de ejemplo, el  $C_6$ -alcano n-hexano.

La ventaja del empleo de un disolvente con esta posición de punto de ebullición consiste en que se puede separar fácilmente a través de la cola de columna de la columna de buteno, mientras que, por ejemplo, un disolvente más ligero requiere una separación a través de la cabeza, que va acompañada de un mayor gasto de energía. Una parte del disolvente forma finalmente el hexeno, que se forma en el proceso como producto secundario y, por lo tanto, no se debe producir por separado. Ya que la posición de ebullición del disolvente corresponde esencialmente la del producto secundario hexeno, el producto secundario se puede separar y trasladar a la segunda reacción junto con el disolvente como producto de punto de ebullición media de la primera mezcla de reacción.

No obstante, el empleo del disolvente inerte hexeno no impide que en la primera síntesis se formen, además del buteno deseado, también hexenos, octeno y oligómeros superiores.

Otra particularidad del procedimiento según la invención consiste en que el hexeno formado en la primera síntesis por la vía de la  $C_2$ -trimerización se emplea como educto para la segunda síntesis. En ésta se hace reaccionar el mismo con eteno para dar octeno, el segundo producto objetivo. Por consiguiente, el producto secundario de la primera síntesis (hexeno), no deseado de hecho, se reutiliza para la formación del producto objetivo octeno. Además, el hexeno se conduce continuamente en circuito, y se emplea como disolvente para eteno. Esto posibilita concretamente llevar a cabo llevar a cabo en la fase líquida y someter a catálisis heterogénea ambas síntesis. Estos son otros aspectos esenciales del proceso de producción aquí presentado.

Concretamente es objeto de la invención un procedimiento para la producción combinada de buteno y octeno a partir de eteno, con los pasos a) a i):

- a) Puesta a disposición de un disolvente, cuyo punto de ebullición, o bien intervalo de ebullición, se sitúa por encima de los puntos de ebullición de butenos y por debajo de los puntos de ebullición de octenos; y en cuyo caso se trata de un disolvente inerte o de hexeno por separado o de hexeno mezclado con pentano o hexano o heptano, o de una mezcla de pentano, hexano, heptano;
- b) Puesta a disposición de una primera mezcla de empleo que contiene al menos el disolvente y eteno disueltos en el mismo;
- c) Puesta a disposición de una segunda mezcla de empleo que contiene al menos hexeno, el disolvente, así como eteno disueltos en el disolvente y/o en hexeno;
- d) Traslado de la primera mezcla de empleo a una primera síntesis y de la segunda mezcla de empleo a una segunda síntesis, estando separadas físicamente la primera y la segunda síntesis;

- e) En la primera síntesis oligomerización de al menos una parte del eteno contenido en la primera mezcla de empleo en presencia de un primer catalizador heterogéneo y en presencia del disolvente, bajo obtención de una primera mezcla de reacción que comprende al menos el disolvente, buteno y hexeno;
- 5 f) Separación de una fracción de productos de bajo punto de ebullición que contiene buteno a partir de la primera mezcla de reacción, o bien a partir de una corriente de sustancias basada en la primera mezcla de reacción;
- g) Separación de un hexeno y la fracción de punto de ebullición medio que contiene el disolvente a partir de la primera mezcla de reacción, o bien a partir de una corriente de sustancias basada en la primera mezcla de reacción;
- 10 h) Empleo de al menos una parte de la fracción de punto de ebullición medio en el transcurso de la puesta a disposición de la segunda mezcla de empleo;
- i) En la segunda síntesis reacción de al menos una parte del eteno contenido en la segunda mezcla de empleo con al menos una parte del hexeno contenido en la segunda mezcla de empleo, en presencia de un segundo catalizador heterogéneo, y en presencia del disolvente, bajo obtención de una segunda mezcla de
- 15 reacción que comprende al menos octeno y el disolvente.

Ya que el eteno es muy reactivo, éste se puede hacer reaccionar completamente en la primera y en la segunda síntesis. Sin embargo, se recomienda interrumpir la primera y/o la segunda reacción antes de la conversión completa, de modo que en la mezcla de reacción, o bien en la segunda mezcla de reacción, permanezca eteno no consumido. El eteno no consumido se debe separar de la respectiva mezcla de reacción, y reutilizar para la puesta a

20 disposición de la primera y/o segunda mezcla de empleo.

El contexto de la conversión incompleta de eteno consiste en que el catalizador comienza rápidamente a isomerizar los 1-alquenos en cuanto el eteno se consume hasta un cierto grado. La isomerización transcurre parcialmente también con antelación, compitiendo, no obstante, los butenos formados a partir de eteno con el eteno por los centros catalíticamente activos. Por lo tanto, mediante una interrupción de la reacción antes del consumo completo de eteno se obtiene un contenido en 1-buteno más elevado. Según la invención, la primera síntesis se optimiza para la producción de 1-buteno. Adicionalmente,  $C_2$  se dimeriza para dar  $C_4$  de manera inevitable en la segunda síntesis, destinada a la producción de octeno. Se recomienda elaborar el buteno formado como producto secundario en la segunda síntesis, y de este modo contenido en la segunda mezcla de reacción, junto con el buteno contenido en la primera mezcla de reacción. Mediante esta medida se ahorran columnas de destilación. Si bien las columnas utilizadas conjuntamente se deben dimensionar con mayor tamaño, lo que aumenta los costes de inversión, el funcionamiento es entonces más conveniente, ya que se suprimen costes de mantenimiento y energía.

25

30

La separación del buteno contenido en la primera mezcla de reacción y el disolvente se efectúa convencionalmente con una disposición de columnas de destilación, que descomponen sucesivamente en átomos de carbono las fracciones respecto a su número. Alternativamente se puede efectuar la elaboración destilativa con columnas de extracción laterales. La separación destilativa se efectúa directamente a partir de la primera mezcla de reacción, o a partir de una corriente de sustancias basada en la misma. En este último caso se trata de una mezcla constituida por una corriente de sustancias interna del proceso ulterior y la primera mezcla de reacción, o de un resto de la primera mezcla de reacción, después de que se separó ya una fracción de ésta, como por ejemplo  $C_2$ .

35

No será posible transformar el hexeno completamente en la segunda síntesis. El motivo consiste en que el hexeno no solo se utiliza como educto, sino también parcialmente como disolvente para eteno, para mantenerlo en la fase líquida. Por lo tanto, existe una oferta excesiva de hexeno en la segunda síntesis, lo que conduce a que el hexeno no transformado se encuentre en la segunda mezcla de reacción. Siguiendo el aspecto del régimen de circulación de disolvente con hexeno según la invención, éste se debía separar de la segunda mezcla de reacción y recircular al menos parcialmente a la segunda síntesis. La separación de hexeno y de disolvente de la segunda mezcla de reacción se puede efectuar recortándose éste con la primera mezcla de reacción, de modo que la separación de la fracción de hexeno y disolvente de la segunda mezcla de reacción se efectúa junto con la separación de hexeno y disolvente de la primera mezcla de reacción, mediante lo cual se obtiene de nuevo el efecto sinérgico de ahorro de columnas.

40

45

Por una parte es importante que el eteno se presente lo más sensiblemente posible disuelto en el disolvente, ya que una fase gaseosa de eteno no disuelto reduce la intensidad del proceso en ambas síntesis por catálisis heterogénea. Las burbujas de gas de etileno en el disolvente líquido aumentan el volumen de la mezcla de empleo, lo que hace necesario a su vez un mayor volumen de catalizador y reactor. También la dinámica de circulación en el lecho de catalizador se puede dominar en menor medida debido al eteno no disuelto. Además, un contacto directo del eteno gaseoso no diluido con el catalizador puede conducir a una polimerización fuertemente exotérmica presente; por lo tanto, el catalizador debía estar humectado con líquido lo más constantemente posible. Por otro lado, una alta velocidad lineal en combinación con una fase de efervescencia con carga de líquido suficientemente elevada (puls flow regime) puede asegurar que la fase líquida se sature adicionalmente con mayor rapidez mediante un trabajo en la zona de circulación de líquido turbulenta, como se sabe a partir de experiencias con hidrogenaciones (por ejemplo el documento EP 0319208A1).

50

55

Por lo tanto, alternativamente existe la posibilidad de llevar a cabo la reacción en la fase efervescente con carga de líquido suficientemente elevada, es decir, en la entrada del reactor con una parte de eteno en la fase gaseosa, es decir, como burbujas gaseosas de eteno en el disolvente C<sub>5</sub> a C<sub>7</sub> líquido, que sirven para la rápida saturación subsiguiente de la fase líquida en el trascurso ulterior de la reacción.

5 El primer producto objetivo del proceso según la invención es 1-buteno. Entre todos los butenos, éste tiene la mayor reactividad y linealidad, y por lo tanto es un componente de síntesis solicitado, que se debe obtener en la mayor pureza de isómeros posible. Esto es posible mediante una destilación, en la que se obtiene 1-buteno contenido en el buteno separado, separándose por destilación el 2-buteno contenido en el buteno separado. La separación por  
10 destilación de los isómeros es rentable debido a la posición de los puntos de ebullición. En este caso se obtiene 1-buteno a través de la cabeza, mientras que cis-2-buteno y trans-2-buteno permanecen en la cola.

Esta separación se impulsa mediante una extracción continua de 2-buteno de la cola de la columna de destilación. Ambos 2-butenos obtenidos en la misma, menos atractivos, se pueden enriquecer mediante una isomerización, en la que el 2-buteno contenido en el buteno separado se isomeriza al menos parcialmente para dar 1-buteno; bajo obtención de un isómero, que se recircula en la destilación en la que se obtiene 1-buteno. En este contexto,  
15 isomerización significa que el equilibrio termodinámico en una mezcla de 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno se desplaza a favor de 1-buteno. La isomerización de 2-buteno a 1-buteno se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP0718036A1. Por lo tanto, la isomerización es capaz de aumentar el rendimiento en 1-buteno. Adicionalmente, ésta permite un ahorro de energía, ya que la destilación, en cuya cabeza se obtiene 1-buteno, se debe llevar a cabo en condiciones menos severas, ya que el 1-buteno puede permanecer en la cola. Por lo demás,  
20 la isomerización se debe dimensionar demasiado grande, ya que en la cola de destilación, en la que se obtiene 1-buteno, se excluye 2-buteno del proceso.

Una segunda posibilidad de utilización de 2-buteno a partir de la cola de la columna para la separación de 1-buteno consiste en la puesta en práctica de una deshidratación oxidativa para dar butadieno. La reacción a butadieno no se debe efectuar completamente. El butadieno, más exactamente 1,3-butadieno, se emplea en grandes cantidades  
25 para la producción de caucho sintético y, por lo tanto, se puede comercializar convenientemente. Antes de la deshidrogenación oxidativa se puede realizar aún una isomerización de 2-buteno a 1-buteno. La tecnología requerida para la producción de butadieno mediante deshidrogenación oxidativa de n-buteno tras isomerización previa se explica detalladamente en la solicitud de patente alemana 102013226370.8, aún sin publicar en el momento de la solicitud.

30 Finalmente, el 2-buteno de la cola de la columna destinada a la separación de 1-buteno se puede hacer reaccionar aún para dar octeno al menos parcialmente, bajo obtención de una tercera mezcla de reacción, que se puede elaborar junto con una primera mezcla de reacción. En el caso de la propia reacción se trata de una oligomerización, que se puede llevar a cabo correspondientemente al proceso OCTOL®, aunque esto no es necesario. No obstante,  
35 la puesta en práctica correspondiente al proceso OCTOL® es preferente, ya que ésta proporciona dibuteno de valor elevado. La elaboración del oligómero obtenido de este modo a partir de la tercera síntesis se efectúa junto con el oligómero de la C<sub>2</sub>-oligomerización, ya que de este modo se ahorran columnas.

La primera síntesis se debía efectuar a una temperatura entre 20 °C y 150 °C y a una presión entre 1\*10<sup>5</sup> Pa y 50\*10<sup>5</sup> Pa, seleccionándose las condiciones de proceso de modo que el disolvente se presente en forma líquida.

40 La proporción de eteno en la primera mezcla de empleo se sitúa preferentemente entre un 1 % en peso y un 50 % en peso. En interés de la intensidad del proceso, en este caso se debían ajustar entre sí la proporción de eteno en la primera mezcla de empleo y las condiciones de reacción de la primera síntesis, de modo que en la primera síntesis el disolvente se presentara en la fase líquida.

El eteno puede estar completamente disuelto en el disolvente, de modo que la reacción tenga lugar por completo en la fase líquida. Por consiguiente, la concentración de eteno en el disolvente y las condiciones de reacción se deben  
45 seleccionar de modo que el eteno permanezca siempre disuelto.

Alternativamente, la reacción se puede llevar a cabo también en la fase efervescente. Esto significa que el disolvente se presenta en forma líquida con eteno disuelto en el mismo, pero una parte de eteno se presenta también en la fase gaseosa, y con ello se lleva a cabo una reacción gas/líquido. Por consiguiente, la concentración de eteno en el disolvente y las condiciones de reacción se deben seleccionar de modo que el eteno esté parcialmente disuelto, y se  
50 presente parcialmente en la fase gaseosa.

La primera síntesis se lleva a cabo preferentemente con una conversión entre un 50 % y un 100 %, una selectividad respecto a C<sub>4</sub> de un 50 % a un 95 %, y una selectividad respecto a C<sub>8</sub> de un 0 % a un 20 %.

También en la segunda síntesis, las condiciones de reacción se deben seleccionar de modo que el hexeno, así como el eventual disolvente adicional, se presenten en la fase líquida. La proporción preferente de eteno en la segunda mezcla de empleo se sitúa entre un 0,1 % en peso y un 30 % en peso; la segunda síntesis se debía efectuar a una temperatura entre 20°C y 150°C, y a una presión entre  $1 \cdot 10^5$  Pa y  $50 \cdot 10^5$  Pa. La segunda síntesis se lleva a cabo preferentemente con una conversión entre un 90 % y un 100 %, una selectividad respecto a  $C_4$  de un 0 % a un 70 %, y una selectividad respecto a  $C_8$  de un 20 a un 80 %.

En principio, la segunda mezcla de empleo debía contener una mayor proporción ponderal en hexeno que en eteno, para establecer una oferta excesiva de hexeno.

La proporción de eteno en la segunda mezcla de empleo asciende preferentemente a menos de un 30 % en peso, de modo muy especialmente preferente a menos de un 20 % en peso. Mediante un exceso de  $C_6$  frente a  $C_2$  se favorece concretamente la reacción de  $C_6$  con  $C_2$  frente a la reacción de  $C_2$  con  $C_2$ .

Para poder llevar a cabo ambas reacciones en la fase líquida, o bien en la fase efervescente, ambas reacciones se realizan en un disolvente líquido en las condiciones de reacción.

En el caso del disolvente se trata preferentemente de al menos un hidrocarburo con cinco, seis o siete átomos de carbono. No se pueden emplear hidrocarburos con más de siete átomos de carbono, ya que éstos permanecen en la cola de la columna y se deben separar aisladamente del producto de valor octeno. Los hidrocarburos con menos de cinco átomos de carbono son asimismo menos apropiados como disolvente, ya que éstos salen a través de la cabeza en la destilación, y por lo tanto requieren un mayor gasto de energía. Por lo tanto, es un disolvente a emplear, cuya posición de punto de ebullición se sitúa entre el del primer producto objetivo 1-buteno y el del segundo producto objetivo 1-octeno. Éstos son los hidrocarburos con cinco, seis y siete átomos de carbono. también se pueden emplear mezclas de diferentes hidrocarburos entre sí, o con un número diferente de átomos de carbono. Por regla general, esto conduce a que la mezcla empleada como disolvente no presente un punto de ebullición singular, sino un intervalo de ebullición, que se sitúa correspondientemente entre ambos productos objetivo. La comparación de puntos de ebullición se entiende como comparación de temperaturas de ebullición a la misma presión.

Los correspondientes  $C_5$ - a  $C_7$ -alcanos se emplean preferentemente como disolvente. Concretamente a causa de sus enlaces saturados, los alcanos son bastante menos reactivos que los alquenos, y por lo tanto presentan comportamiento inerte en ambas reacciones. Ya que éstos no se modifican en la reacción, desde el punto de vista técnico del procedimiento es más sencillo mantener la circulación a través de ambas reacciones. Por lo tanto, como disolvente se emplea pentano, hexano o heptano, por separado o mezclados entre sí. También se pueden emplear los alcanos cíclicos ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano.

Correspondientemente, ambas mezclas de empleo se ponen a disposición en cada caso de modo que éstas contengan respectivamente al menos un alcano con cinco o seis o siete átomos de carbono.

Además de los  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ -alcanos, se puede emplear la  $C_6$ -olefina hexeno como disolvente, ya que tiene la posición de punto de ebullición deseada. En tanto se forme en suma exactamente el mismo hexeno que se transforma a través de ambas reacciones, la circulación es estable. En el balance total, el hexeno presenta un comportamiento casi inerte, aunque se transforme muy probablemente en los balances individuales en las respectivas reacciones. En tanto el balance de hexeno no sea equilibrado, se puede añadir hexeno desde el exterior, o descargar benceno hacia el exterior. En tal caso se recomienda aplicar un acumulador intermedio para hexeno, en el que se descarga una producción excesiva de hexeno, y del cual se extrae hexeno en el caso de una baja producción.

Por lo tanto, como disolvente se puede emplear hexeno por separado o mezclado con pentano o hexano o pentano, o mezclas de estos  $C_5$ - a  $C_7$ -alcanos. El empleo de hexeno por separado como disolvente representa un caso aislado de la presente invención, en el que se emplea un disolvente reactivo. Por el contrario, las  $C_5$  y  $C_7$  olefinas no son apropiadas como disolvente, ya que no presentan comportamiento inerte en las reacciones y, en su lugar, forman productos secundarios no deseados, que se deben separar a su vez de manera costosa.

Ha demostrado ser un disolvente óptimo una mezcla de hexano y hexeno: en presencia de hexano se consume menos hexeno, concretamente en la primera reacción, de modo que se puede mantener la circulación de disolvente. El hexeno puro a altas concentraciones es tan reactivo que reacciona consigo mismo de manera acrecentada para dar  $C_8+$  y, por lo tanto, consume más  $C_6$  que el dispuesto. La relación cuantitativa exacta de hexeno respecto a hexeno se debe tarar en relación con la conversión de hexeno y eteno para dar octeno (en la segunda reacción), y dependen esencialmente del catalizador empleado.

Una ventaja especial del procedimiento aquí presentado frente a la producción de octeno realizada a escala industrial consiste en que, en este caso, se emplea un catalizador heterogéneo que permanece en el reactor y no en



el producto. Por lo tanto, en el caso del catalizador se trata de un cuerpo sólido, que está incorporado preferentemente como lecho sólido en el respectivo reactor. Para la puesta en práctica de la primera y la segunda síntesis pueden estar previstos los mismos catalizadores, o catalizadores diferentes. Por lo tanto, el primer y el segundo catalizador pueden ser idénticos, aunque no tienen por qué serlo. No obstante, ambos catalizadores se deben disponer por separado físicamente, en el mejor de los casos en diferentes recipientes de reacción, pero al menos como diferentes capas en el mismo recipiente de reacción.

Como primer y/o segundo catalizador heterogéneo es apropiado concretamente un cuerpo sólido que contiene al menos dos componentes, comprendiendo el primer componente al menos un elemento seleccionado a partir de Ni, Cr, Fe, Ti, que se presenta en forma metálica y/u oxídica y/o hidrúrica, y comprendiendo el segundo componente al menos un óxido metálico seleccionado a partir de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ .

De modo especialmente preferente se puede emplear un catalizador que comprende como primer componente níquel, y como segundo componente sílice. Tal catalizador se da a conocer en el documento US2581228. Por medio de las figuras se explicarán posibles ejemplos de diseño de un proceso de acoplamiento, que comprende tanto la  $C_2$ -oligomerización, como también la reacción de etileno con hexeno en presencia de hexano como disolvente. A tal efecto, muestran:

La fig. 1: el concepto básico del procedimiento según la invención;

La fig. 2: variante con isomerización;

La fig. 3: variantes con deshidrogenación oxidativa;

La fig. 4: variante con  $C_4$ -oligomerización.

Todas las figuras son esquemáticas, y muestran únicamente los componentes esenciales de una correspondiente instalación para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

La figura 1 muestra el principio básico. Éste prevé dos síntesis 1, 2 realizadas paralelamente, que se llevan a cabo en reactores separados físicamente. En el caso de la primera síntesis 1 se trata de una oligomerización de eteno. Ésta sirve especialmente para la producción de buteno. La segunda síntesis 2 sirve para la producción de octeno a partir de eteno y hexeno.

El eteno  $C_2$  requerido para ambas síntesis 1, 2, procede de una o varias fuentes no representadas en este caso. La pureza del eteno  $C_2$  que afluye en forma líquida o gaseosa asciende a más de un 99,9 % en peso. Como sustancias acompañantes se pueden presentar menos de 10 ppm de oxígeno, menos de 5 ppm de monóxido de carbono, menos de 10 ppm de dióxido de carbono, y menos de 1000 ppm de otros hidrocarburos. No es necesaria una pureza más elevada, ya que las impurezas más frecuentes son alcanos inertes, como etano o metano, que no interfieren en sí mismos en la reacción, y solo modifican ligeramente los intervalos de ebullición y presión en el caso de proporciones más elevadas.

A cada síntesis 1, 2 se asigna respectivamente un mezclador 3, 4. El primer mezclador 3 sirve para poner a disposición una primera mezcla de empleo  $C_2$ ,  $C_6$ , SOLV para la primera síntesis 1. En el caso de la primera mezcla de empleo se trata de una mezcla líquida de hexeno/hexano  $C_6$ , SOLV con eteno  $C_2$  disuelto en la misma. La mezcla de hexeno/hexano  $C_6$ , SOLV procede de un reflujo de  $C_6$ , el eteno  $C_2$  procede en parte de la fuente y en parte de un reflujo de eteno. La composición de la primera mezcla de empleo se ajusta en el primer mezclador 3, de modo que sea líquida en las condiciones de reacción en la primera síntesis, y el eteno esté disuelto completamente en la mezcla de hexano/hexeno.

En la primera síntesis 1, el eteno se oligomeriza en presencia de un primer catalizador heterogéneo y en presencia de hexeno y de hexano. En este caso se producen butenos  $C_4$ , hexenos  $C_6$ , octenos  $C_8$  y olefinas superiores  $C_8+$ . Una parte del eteno  $C_2$  no se transforma. No se sabe si hexeno  $C_6$  se transforma. Esto es posible, pero no se puede determinar, ya que mediante trimerización de eteno se forma nuevo hexeno simultáneamente. Sin embargo, el control de procedimiento prevé que el hexeno aumente en la descarga en el balance de masas en la primera síntesis. Por lo tanto, también en la primera síntesis 1 se forma más hexeno neto del que se transforma. En total, la primera descarga de reacción comprende  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_8+$ , SOLV, es decir, eteno no transformado, buteno formado selectivamente, hexeno viejo y recién formado, octeno formado, y olefinas superiores formadas. Ya que el hexano SOLV presenta comportamiento inerte en la reacción, éste se encuentra también de nuevo en la primera mezcla de reacción.

La primera mezcla de reacción  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_8+$ , SOLV se elabora mediante destilación con ayuda de una serie de tres columnas 5, 6, 7. La primera columna 5 separa eteno  $C_2$  a través de la cabeza, de modo que las olefinas con más de dos átomos de carbono  $C_2+$  permanecen en la cola. El eteno  $C_2$  extraído a través de la cabeza de la

primera columna 5 se devuelve al primer mezclador 3 como reflujo de eteno.

5 La segunda columna 6 separa ahora a través de la cabeza los butenos C4 procedentes de la primera mezcla de reacción como fracción de bajo punto de ebullición. La fracción de bajo punto de ebullición contiene esencialmente 1-buteno 1B y cis/trans-2-buteno 2B. las olefinas con más de cuatro átomos de carbono C4+ se conducen de la cola de la segunda columna 6 a la tercera columna 7. En ésta se separan hexeno C6 y hexano SOLV a través de la cabeza como fracción de punto de ebullición medio, de modo que octeno C8 y las olefinas superiores C8+ permanecen en la cola.

10 La fracción de punto de ebullición medio de hexeno C6 y disolvente hexano SOLV separada en la tercera columna 7 se recicla a un distribuidor 8, que divide el reflujo de punto de ebullición medio entre el primer mezclador 3 y el segundo mezclador 4.

En el segundo mezclador 4 se disuelve eteno C2 fresco en la fracción de punto de ebullición medio reciclada, constituida por hexeno C6 y hexano SOLV, de modo que se produce una segunda mezcla de empleo C2, C6, SOLV. Al eteno fresco se puede añadir también eteno de reflujo de la primera columna 5 o de una columna de eteno dispuesta tras la segunda síntesis, aunque este no es el caso en la forma de realización representada en la fig. 1.

15 La composición de la segunda mezcla de empleo C2, C6, se ajusta en el segundo mezclador 4 de modo que sea líquida en las condiciones de reacción en la segunda síntesis 2, y el eteno esté completamente disuelto en la mezcla de hexeno/hexano.

20 En la segunda síntesis se hace reaccionar ahora eteno C2 y hexeno C6 para dar octeno C8 bajo catálisis heterogénea. Mediante la presencia de hexano inerte como disolvente SOLV, la reacción se optimiza en el sentido de octeno. Sin embargo, en la segunda síntesis 2 tienen lugar otras reacciones secundarias, puesto que en la segunda síntesis se producen también butenos C4 y olefinas superiores C8+. Por lo demás, también es imaginable que en la segunda síntesis se produzca octeno mediante tetramerización de eteno.

25 La segunda síntesis 2 se realiza de modo que la cantidad de hexeno, que se forma en la primera síntesis 1, se consume de nuevo en la segunda síntesis 2. De este modo se evita una formación de hexeno en la instalación. Para el caso de que en la segunda síntesis no se pueda transformar en octeno tanto hexeno como se forma en la primera síntesis, se debe excluir hexeno del sistema para que la instalación no se inunde con el mismo. El exclusado se puede efectuar, a modo de ejemplo, desde la cabeza de la tercera columna 7. No obstante, esto no es un objetivo y tampoco se representa, por lo tanto, en la figura 1.

30 Mediante adición de un disolvente inerte, como hexano, se puede evitar que se transforme en C8 y C8+ más hexeno que el recién formado, lo que conduciría a problemas en el mantenimiento de la circulación de disolvente. Al contrario que el hexeno, el disolvente inerte no se forma en el proceso, sino que se debe cargar desde fuera en el arranque. Si éste envejece, es decir, no presenta comportamiento inerte ideal, se debe reemplazar de vez en cuando.

35 La segunda mezcla de reacción C2, C4, C6, C8, C8+, SOLV extraída de la segunda síntesis comprende las mismas olefinas que la primera mezcla de reacción, pero en otra composición, asimismo está contenido el disolvente hexano SOLV. La segunda síntesis 2 forma fundamentalmente octeno, de modo que el contenido en C<sub>8</sub> de la segunda mezcla de reacción es más elevado que en la primera mezcla de reacción. Esta última tiene a su vez un contenido en C<sub>4</sub> más elevado.

40 Debido a la misma composición desde el punto de vista cualitativo, la segunda mezcla de reacción se puede elaborar junto con la primera mezcla de reacción. Ésta se puede introducir concomitantemente en la serie de columnas 5, 6, 7.

45 Sin embargo, es razonable separar previamente por destilación la segunda mezcla de reacción, primero gruesamente, en una fracción de productos de punto de ebullición bajo y medio C2, C4, C6 y una fracción de productos de punto de ebullición elevado C8, C8+, para lo cual está prevista una cuarta columna 9. Ya que la 2ª síntesis produce más octeno y olefinas superiores, la fracción de punto de ebullición elevado C8, C8+ es claramente mayor que la fracción de punto de ebullición bajo y medio C2, C4, C6. Por lo tanto, la cuarta columna 9 se puede accionar con gasto de energía relativamente reducido. Ya que los productos de punto de ebullición elevado C8, C8+ de la segunda síntesis no se deben excluir a través de la serie de columnas 5, 6, 7, las tres columnas 5, 6, 7 no requieren presentar tampoco dimensiones tan grandes. La impurificación de la fracción de productos de punto de ebullición bajo y medio C2, C4, C6, procedente de la cuarta columna, con la primera mezcla de reacción C2, C4, C6, C8, C8+, SOLV, se efectúa en un tercer mezclador 10, que está dispuesto antes de la primera columna 5.

La fracción de punto de ebullición elevado C8, C8+ de la cuarta columna 9 corresponde cualitativamente a la cola de la tercera columna 7. Por lo tanto, ambas corrientes se pueden reunir en un cuarto mezclador 11 y separar

conjuntamente por destilación en una quinta columna 12. De la cabeza de la quinta columna se extrae octeno C8 como segundo producto objetivo, en la cola quedan las olefinas superiores C8+, que se emplean por separado como producto secundario inevitable.

5 Retomemos el primer producto objetivo buteno C4, que se produce en la cabeza de la segunda columna 6 como fracción de bajo punto de ebullición.

10 El buteno C4 obtenido en la misma no es siempre isoméricamente puro, sino que constituye más bien una mezcla de isómeros 1B, 2B de 1-buteno y cis-2-buteno y trans-2-buteno. Por consiguiente, en el caso del producto de cabeza de la segunda columna se trata de n-buteno lineal. Es satisfactorio que éste no contenga isobuteno ramificado, ya que éste no se forma en la primera síntesis. De este modo, en este proceso basado en eteno se puede suprimir una costosa separación de isobuteno, que es necesaria en la obtención de n-buteno a partir de corrientes de C<sub>4</sub>.

La rentabilidad del proceso se puede aumentar elaborándose adicionalmente la mezcla de butenos C4 de la cabeza de la segunda columna 6 en el sentido de 1-buteno. Las figuras 2, 3 y 4 respectivamente hacen una propuesta a tal efecto.

15 La característica común de estas tres variantes es una sexta columna 13, que está destinada a la separación destilativa de 1-buteno 1B y 2-buteno 2B. El 1-buteno 1B tiene un punto de ebullición menor que el cis-2-buteno y el trans-2-buteno y, por lo tanto, se puede extraer de la cabeza de la sexta columna 13 en forma altamente pura.

Para el empleo de 2-buteno 2B en la cola de la sexta columna 13 existen ahora tres posibilidades:

20 En la primera variante según la figura 2, el 2-buteno se somete a una isomerización 14, que transforma el 2-buteno parcialmente en 1-buteno. Tras la isomerización 14 se presenta de nuevo una mezcla de isómeros 1B, 2B constituida por 1-buteno y 2-buteno, que se mezcla con el producto de cabeza de la segunda columna 6, y se alimenta de nuevo a la sexta columna 13. Por motivos termodinámicos, la isomerización de 2-buteno nunca puede ser completa. Por lo tanto, es necesario excluir continuamente 2-buteno 2B de la cola de la sexta columna 13.

25 Alternativamente, el 2-buteno 2B de la cola de la sexta columna 13 se puede someter a una deshidratación oxidativa 15. Esto se muestra en la figura 3. En la deshidratación oxidativa 15, el 2-buteno se transforma en 1,3-butadieno BD, un producto químico con un mayor valor añadido que 2-buteno. A la deshidrogenación oxidativa puede preceder también una isomerización de 2-buteno a 1-buteno, ya que el 1-buteno reacciona para dar butadieno más rápidamente que el 2-buteno. La isomerización facultativa no se representa en la figura 3.

30 Finalmente, según la figura 4, el 2-buteno 2B se puede alimentar desde la cola de la sexta columna 13 a una tercera síntesis, en la que se oligomeriza parcialmente para dar octeno. Esto tiene lugar preferentemente en un proceso OCTOL®, que forma, además de dibuteno, olefinas con doce y más átomos de carbono C12, C12+. La tercera mezcla de reacción C4, C8, C12, C12+ obtenida de este modo se mezcla con la cola C2+ de la primera columna 5 en un sexto mezclador 17, y se alimenta a la segunda columna 6. Por consiguiente, la elaboración de la tercera mezcla de reacción se efectúa junto con la primera y la segunda mezcla de reacción.

35 A las tres variantes de elaboración de la fracción de bajo punto de ebullición C4 que contiene buteno, mostradas en las figuras 2, 3 y 4, es común que ésta no se carga con el disolvente SOLV, ya que éste presenta un punto de ebullición más elevado que los butenos y, por lo tanto, permanece en la cola de la columna 6, de cuya cabeza se separan los butenos como fracción de bajo punto de ebullición C4. De este modo, por una parte se reduce la demanda de energía para la columna 6, y por otra parte no se carga con material inerte la elaboración de C4, de modo que las instalaciones se pueden reducir.

40

La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos.

#### Ejemplo 1

Oligomerización de eteno en n-hexano enfocada a 1-buteno (primera reacción)

45 Se cargaron 15,5 g de un catalizador heterogéneo basado en níquel y sílice-alúmina (véase el documento US 2581228) en un reactor tubular temperado externamente con aceite, de 1 m de longitud y 6 mm de diámetro interno. A continuación se condujo una mezcla constituida por un 17 % en masa de eteno, un 77 % en masa de n-hexano y un 6 % en masa de patrón interno n-heptano, con una corriente cuantitativa total de 100 g/h a una temperatura de 70°C (WHSV = 6,4/h). La presión se mantuvo constante en 30 bar. Tras un tiempo de 60 h se había alcanzado un estado en el que la conversión ya no se modificaba. Los resultados se reúnen en la tabla 1. Para el análisis ulterior se inyectó la fracción de producto en un cromatógrafo de gases hidrogenante. Las composiciones de la fracción de

50

C8 hidrogenada se reúnen igualmente en la tabla 1.

Ejemplo 2

Oligomerización de eteno en n-hexeno enfocada a 1-buteno (primera reacción)

5 Análogamente al ejemplo 1 se cargaron 15,5 g del mismo catalizador en un reactor tubular temperado externamente con aceite, de 1 m de longitud y 6 mm de diámetro interno. A continuación se condujo una mezcla constituida por un 20 % en masa de eteno, un 73 % en masa de n-hexeno y un 7 % en masa de patrón interno n-heptano, con una corriente cuantitativa total de 105 g/h a una temperatura de 70°C (WHSV = 6,8/h). La presión se mantuvo constante en 30 bar. Tras un tiempo de 73 h se había alcanzado un estado en el que la conversión ya no se modificaba. Los resultados, así como la composición de la fracción de C8 hidrogenada, se reúnen en la tabla 1.

10 Ejemplo 3

Oligomerización de eteno en una mezcla de n-hexeno/n-hexano enfocada a 1-buteno (primera reacción)

15 Análogamente al ejemplo 1 se cargaron 4,1 g del mismo catalizador en un reactor tubular temperado externamente con aceite, de 1 m de longitud y 6 mm de diámetro interno. A continuación se condujo una mezcla constituida por un 17 % en masa de eteno, un 45 % en masa de n-hexeno y un 38 % en masa de n-hexano, con una corriente cuantitativa total de 100 g/h a una temperatura de 70°C (WHSV = 24,2/h). La presión se mantuvo constante en 30 bar. Tras un tiempo de 72 h se había alcanzado un estado en el que la conversión ya no se modificaba. Los resultados, así como las composiciones de la fracción de C<sub>8</sub> hidrogenada, se reúnen en la tabla 1.

Ejemplo 4

Oligomerización de eteno en una mezcla de n-hexeno/n-hexano enfocada a octeno (segunda reacción)

20 Análogamente al ejemplo 3 se cargaron 15,5 g de un catalizador con una mezcla constituida por un 5 % en masa de eteno, un 53 % en masa de n-hexeno, un 30 % en masa de n-hexano y un 12 % en masa de patrón interno n-heptano, con una corriente cuantitativa total de 100 g/h a una temperatura de 70°C (WHSV = 6,4/h). La presión se mantuvo constante en 30 bar. Tras un tiempo de 72 h se había alcanzado un estado en el que la conversión ya no se modificaba. Los resultados, así como las composiciones de la fracción de C8 hidrogenada, se reúnen en la tabla 1.

25

Tabla 1: resultados de los ejemplos 1 a 4

Ejemplo	Conversión	C4	C6	C8	C8+	1-Buteno	2-Buteno	Sel. nO	Sel. MH	Sel. DMH
1	99%	68%	21%	8%	3%	19%	81%	41%	51%	7% <sup>a</sup>
2	98%	58%	8% <sup>e</sup>	25%	9%	45%	55%	30%	68%	2% <sup>b</sup>
3	92%	71%	-2% <sup>e</sup>	23%	8%	33%	67%	30%	68%	2% <sup>c</sup>
4	99%	51%	15% <sup>e</sup>	29%	7%	31%	69%	31%	66%	1% <sup>d</sup>

En la tabla 1, las notas a pie de página significan: a - d) el isoíndice de la mezcla de C8 asciende a 0,65 para a), a 0,72 para b) y c), y a 0,68 para d); e) C6 resulta de hexeno recién formado menos hexeno consumido.

30 La abreviatura Sel. representa selectividad. nO representa n-octeno, MH representa metilhexeno, y DMH representa dimetilhexeno.

Conclusión

La reacción en n-hexano puro (ejemplo 1) da lugar a una selectividad de C4 elevada y una selectividad C8 reducida. Simultáneamente, el 1-buteno se isomeriza de manera intensificada, o bien se hace reaccionar ulteriormente bajo

estas condiciones, de modo que la selectividad de 1-buteno es relativamente baja. Además es llamativo que se forme bastante C6. Éste se puede utilizar en su mayor parte mediante reacción subsiguiente dar C8 a través de condiciones de reacción en n-hexeno puro (ejemplo 2), descendiendo simultáneamente, no obstante, la selectividad de C4, y aumentando la fracción de C8+ mediante oligomerización de C6.

- 5 Mediante dilución por medio de n-hexano se puede reducir la reactividad de n-hexeno, de modo que el consumo de C6 se pueda controlar selectivamente, y de este modo se pueda mantener la circulación más convenientemente. En este caso, la formación de C8 y C8+ es algo menor. Además, mediante reducción del tiempo de residencia (WHSV 24 en lugar de 6) se puede aumentar la selectividad en C4 y 1-buteno (ejemplo 3). En las mismas proporciones hexeno/hexano, un menor contenido en eteno (ejemplo 4 en comparación con el ejemplo 3) conduce a una  
10 formación reducida de C4 (un 51% frente a un 71%) y a una formación intensificada de C8 (un 29% frente a un 23%), coincidiendo con la síntesis 2.

En todos los casos, la mezcla C8 presenta un isoíndice claramente más conveniente que el alcanzable actualmente a través de la oligomerización de buteno (0.65-0.72 frente a > 0.9).

- 15 En el caso de una dilución de n-hexeno con n-hexano, en estas condiciones de reacción, en la síntesis 1 (ejemplo 3) se forma en suma algo más hexeno que el recién formado, mientras que en la síntesis 2 (ejemplo 4) se forma más hexeno que el consumido; de este modo, en el balance total de este ejemplo resulta una cierta corriente de C6 de purga, que se debe eliminar de la circulación. En este caso, en la síntesis 1 (ejemplo 3) se forma preferentemente 1-buteno, tal como se deseaba, mientras que en la síntesis 2 (ejemplo 4) se produce relativamente más C8.

Finalmente se reúnen aspectos y ventajas esenciales de la invención:

- 20 El procedimiento por catálisis heterogénea aquí presentado sirve para la producción combinada de buteno y octeno a partir de eteno. Éste comprende la puesta en práctica simultánea de dos reacciones, esto es, una primera síntesis, especialmente de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, y una segunda síntesis de C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>. Ambas reacciones se realizan por separado físicamente. Ambas síntesis se llevan a cabo en presencia de un disolvente inerte, cuya posición de ebullición se sitúa entre la de butenos y la de octenos. En la primera síntesis, además del primer producto objetivo buteno, se  
25 forma también hexeno y octeno. El hexeno formado en la primera síntesis en el curso de la trimerización de C<sub>2</sub> se emplea como educto para la segunda síntesis. En ésta se hace reaccionar el mismo con eteno para dar octeno, el segundo producto objetivo. Por consiguiente, el producto secundario de la primera síntesis, hexeno, de hecho no deseado, se utiliza ulteriormente para la formación de octeno. Finalmente, el disolvente se conduce en circuito de manera continua. Esto posibilita llevar a cabo ambas síntesis en la fase líquida, y controlar la selectividad de las  
30 reacciones. Ya que la posición de ebullición del disolvente corresponde esencialmente a la del producto secundario hexeno, el producto secundario se puede separar de la primera mezcla de reacción como fracción de punto de ebullición medio junto con el disolvente, y trasladar a la segunda reacción.

Lista de signos de referencia

- |    |    |                            |
|----|----|----------------------------|
|    | 1  | Primera síntesis           |
| 35 | 2  | Segunda síntesis           |
|    | 3  | Primer mezclador           |
|    | 4  | Segundo mezclador          |
|    | 5  | Primera columna            |
|    | 6  | Segunda columna            |
| 40 | 7  | Tercera columna            |
|    | 8  | Distribuidor               |
|    | 9  | Cuarta columna             |
|    | 10 | Tercer mezclador           |
|    | 11 | Cuarto mezclador           |
| 45 | 12 | Quinta columna             |
|    | 13 | Sexta columna              |
|    | 14 | Isomerización              |
|    | 15 | Deshidrogenación oxidativa |
|    | 16 | Tercera síntesis           |
| 50 | 17 | Sexto mezclador            |

## ES 2 652 549 T3

	C2	Eteno
	C4	Buteno (fracción de bajo punto de ebullición, cabeza de la segunda columna)
	C6	Hexeno
	C8	Octeno
5	C8+	Olefinas superiores
	C2, C6, SOLV	Primera, o bien segunda mezcla de empleo
	C2, C4, C6, C8, C8+, SOLV	Primera, o bien segunda descarga de reacción
	C2+	Cola de la primera columna
	C4+	Cola de la segunda columna
10	C6, SOLV	Fracción de punto de ebullición medio, o bien cabeza de la tercera columna
	C8, C8+	Fracción de punto de ebullición elevado, o bien cola de la tercera columna
	C2, C4, C6, SOLV	Fracción de punto de ebullición bajo y medio
	1B	1-Buteno
	2B	2-Buteno (cis y trans)
15	1B, 2B	Mezcla de isómeros
	BD	Butadieno
	C4, C8, C12, C12+	Tercera mezcla de reacción
	SOLV	Disolvente (hexano)

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción combinada de buteno y octeno a partir de eteno, con los siguientes pasos:
- a) Puesta a disposición de un disolvente, cuyo punto de ebullición, o bien intervalo de ebullición, se sitúa por encima de los puntos de ebullición de butenos y por debajo de los puntos de ebullición de octenos; y en cuyo caso se trata de un disolvente inerte o de hexeno por separado o de hexeno mezclado con pentano o hexano o heptano, o de una mezcla de pentano, hexano, heptano;
  - b) Puesta a disposición de una primera mezcla de empleo que contiene al menos el disolvente y eteno disuelto en el mismo;
  - c) Puesta a disposición de una segunda mezcla de empleo que contiene al menos hexeno, el disolvente, así como eteno disuelto en el disolvente y/o en hexeno;
  - d) Traslado de la primera mezcla de empleo a una primera síntesis y de la segunda mezcla de empleo a una segunda síntesis, estando separadas físicamente la primera y la segunda síntesis;
  - e) En la primera síntesis oligomerización de al menos una parte del eteno contenido en la primera mezcla de empleo en presencia de un primer catalizador heterogéneo y en presencia del disolvente, bajo obtención de una primera mezcla de reacción que comprende al menos el disolvente, buteno y hexeno;
  - f) Separación de una fracción de productos de bajo punto de ebullición que contiene buteno a partir de la primera mezcla de reacción, o bien a partir de una corriente de sustancias basada en la primera mezcla de reacción;
  - g) Separación de un hexeno y la fracción de punto de ebullición medio que contiene el disolvente a partir de la primera mezcla de reacción, o bien a partir de una corriente de sustancias basada en la primera mezcla de reacción;
  - h) Empleo de al menos una parte de la fracción de punto de ebullición medio en el transcurso de la puesta a disposición de la segunda mezcla de empleo;
  - i) En la segunda síntesis reacción de al menos una parte del eteno contenido en la segunda mezcla de empleo con al menos una parte del hexeno contenido en la segunda mezcla de empleo, en presencia de un segundo catalizador heterogéneo, y en presencia del disolvente, bajo obtención de una segunda mezcla de reacción que comprende al menos octeno y el disolvente.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el eteno contenido en la primera mezcla de reacción y/o en la segunda mezcla de reacción se separa, y se emplea para la puesta a disposición de la primera y/o segunda mezcla de empleo.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el buteno contenido en la segunda mezcla de reacción se elabora junto con el buteno contenido en la primera mezcla de reacción.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el hexeno contenido en la segunda mezcla de reacción se recircula al menos parcialmente a la segunda síntesis.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, en el caso del disolvente, se trata de un hidrocarburo con cinco o seis o siete átomos de carbono, o de una mezcla de varios hidrocarburos, en especial por que, en el caso del disolvente, se trata de n-hexano.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de eteno en la primera mezcla de empleo se sitúa entre un 1 y un 50 % en peso, y por que la primera síntesis se efectúa a una temperatura entre 20 °C y 150 °C y a una presión entre  $1 \cdot 10^5$  Pa y  $50 \cdot 10^5$  Pa, seleccionándose la proporción de eteno en la primera mezcla de empleo y las condiciones de reacción de la primera síntesis de modo que el disolvente se presente en la fase líquida.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la proporción de eteno en la primera mezcla de empleo y las condiciones de reacción de la primera síntesis se seleccionan de modo que, en la primera síntesis, el eteno esté completamente disuelto en el disolvente presente en la fase líquida.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la proporción de eteno en la primera mezcla de empleo y las condiciones de reacción de la primera síntesis se seleccionan de modo que, en la primera síntesis, el eteno se presente parcialmente en una fase gaseosa, y esté parcialmente disuelto en el disolvente presente en la fase líquida.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de eteno en la segunda mezcla de empleo se sitúa entre un 0,1 y un 30 % en peso, y por que la segunda síntesis se efectúa a una temperatura entre 20 °C y 150 °C y a una presión entre  $1 \cdot 10^5$  Pa y  $50 \cdot 10^5$  Pa, seleccionándose la proporción de eteno en la segunda mezcla de empleo y las condiciones de reacción de la segunda síntesis de modo que el hexeno y el disolvente se presenten en la fase líquida, y el eteno esté completamente disuelto en la misma.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la segunda mezcla de empleo contiene una proporción ponderal de hexeno mayor que la de eteno.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la proporción de eteno en la segunda mezcla de empleo asciende a menos de un 30 % en peso, de modo muy especialmente preferente a menos de un 20 % en peso.

10 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como primer y/o segundo catalizador heterogéneo se emplea un cuerpo sólido, que contiene al menos dos componentes, comprendiendo el primer componente al menos un elemento seleccionado a partir de Ni, Cr, Fe, Ti, que se presenta en forma metálica y/u oxídica y/o hidrúrica, y comprendiendo el segundo componente al menos un óxido metálico seleccionado a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .



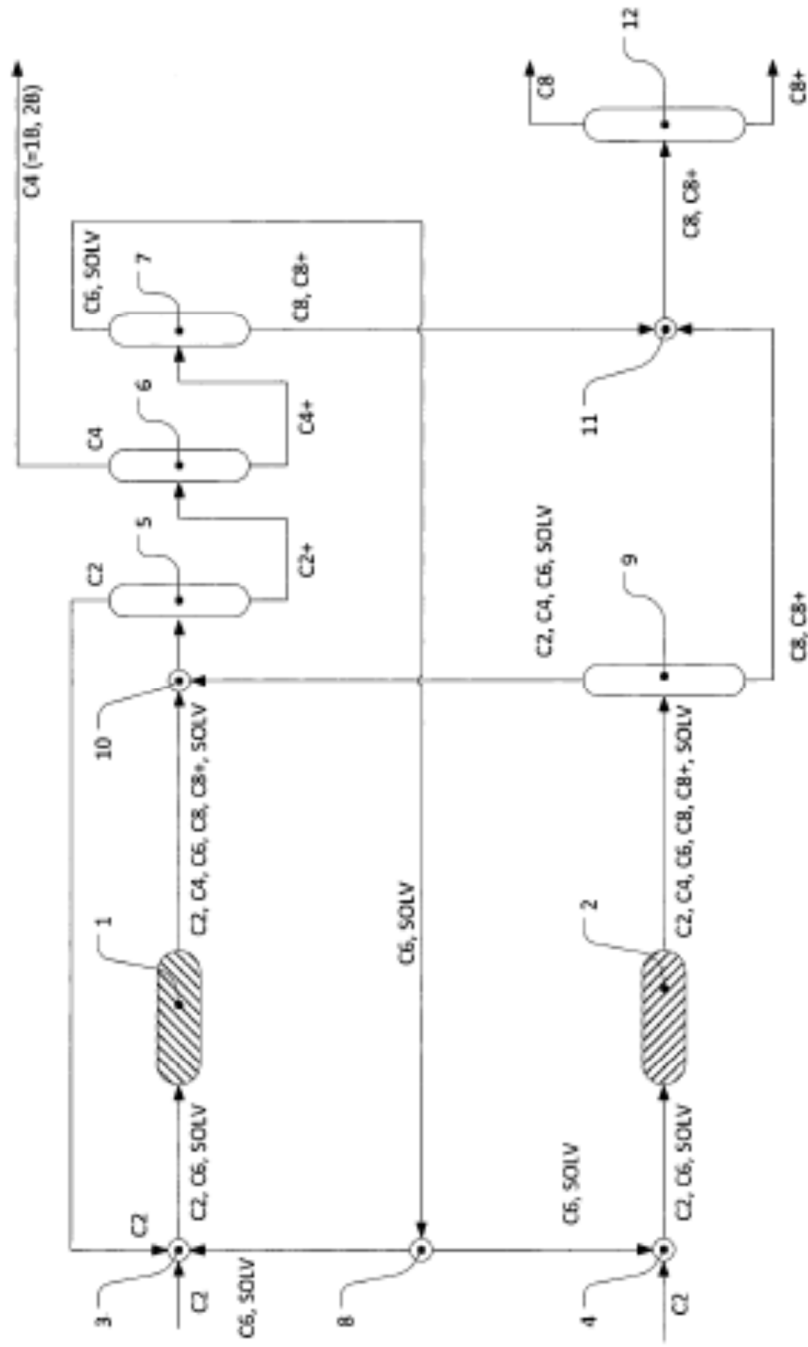


Fig. 1

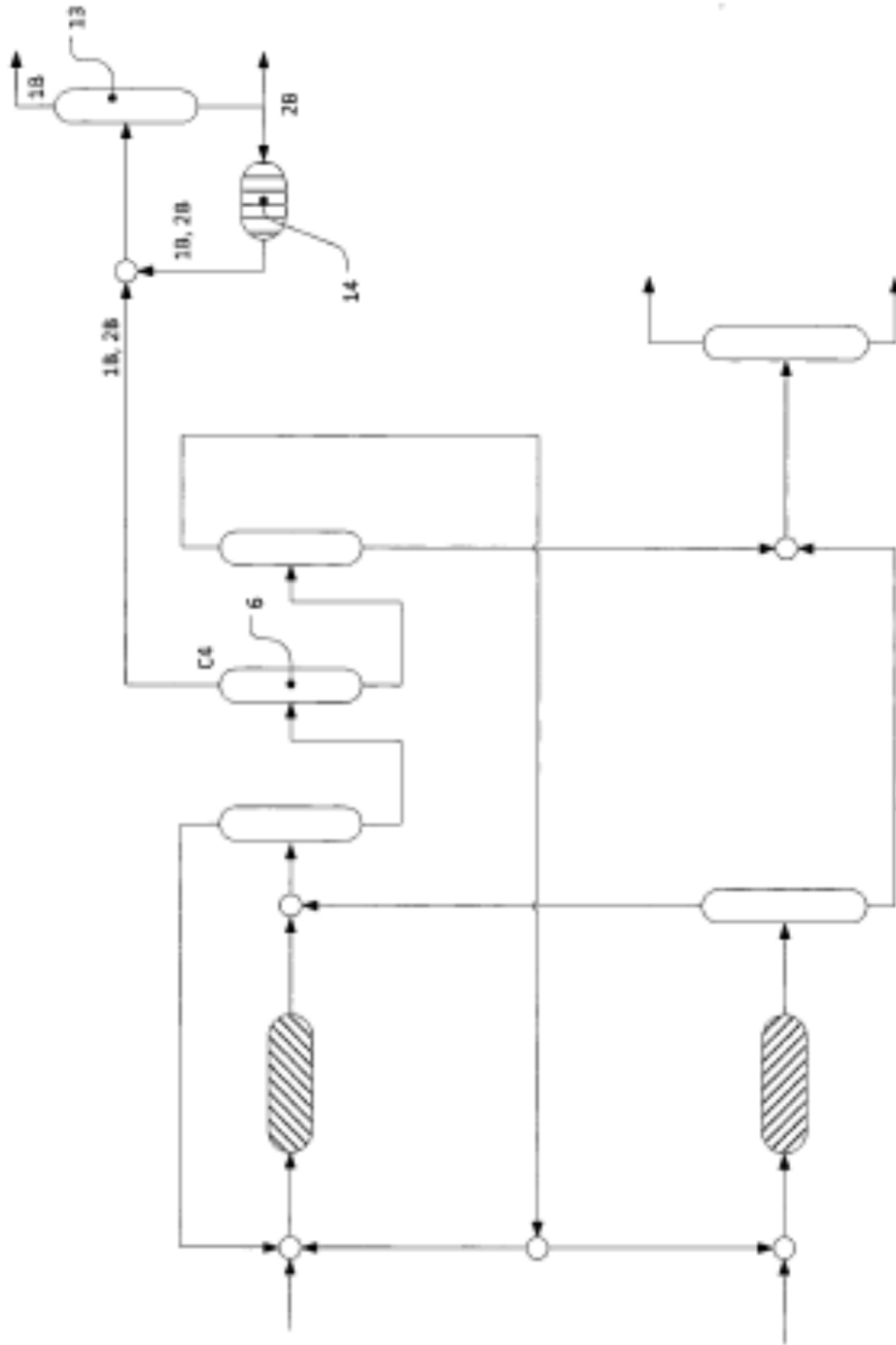


Fig. 2

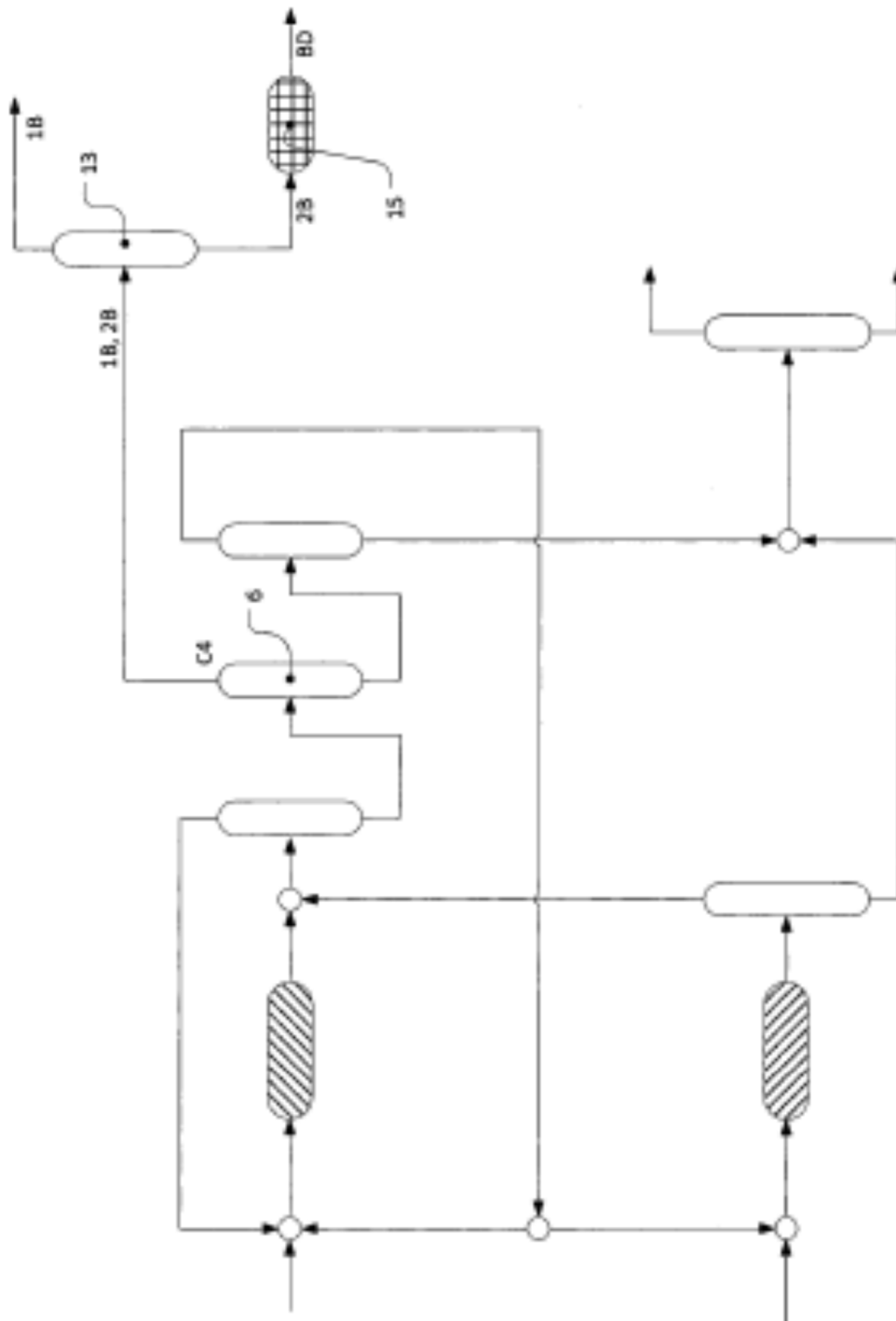


Fig. 3

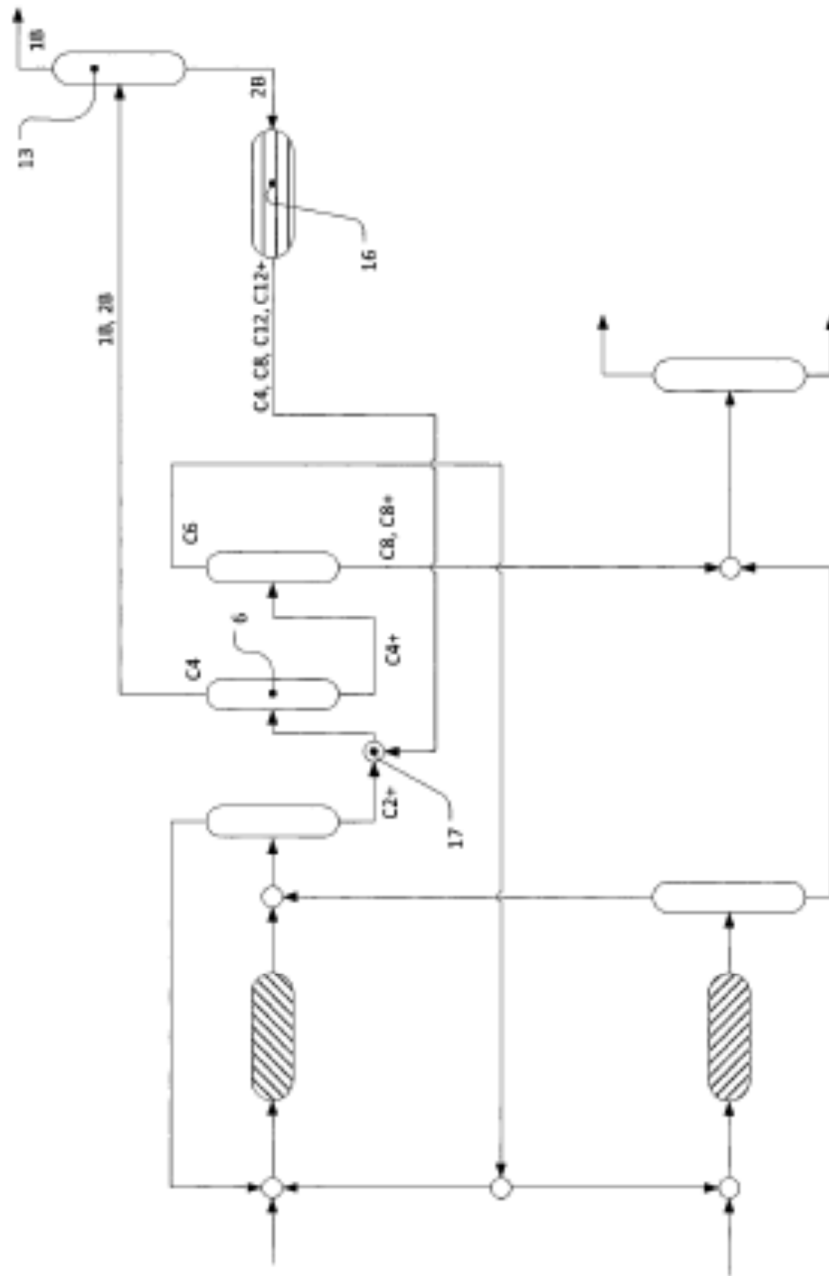


Fig. 4