

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 843**

51 Int. Cl.:

C07C 29/16 (2006.01)

C07C 2/24 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015 E 15168100 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2947064**

54 Título: **Producción de oxoalcoholes de alto valor cualitativo a partir de fuentes de materias primas inestables**

30 Prioridad:

20.05.2014 DE 102014209536

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

26.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GEILEN, FRANK;
DYBALLA, KATRIN MARIE;
HESS, DIETER;
PEITZ, STEPHAN;
FRANKE, ROBERT;
FRIDAG, DIRK;
MASCHMEYER, DIETRICH;
REEKER, HELENE y
STOCHNIOL, GUIDO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 660 843 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 de oxoalcoholes de alto valor cualitativo a partir de fuentes de materias primas inestables

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de una mezcla de alcoholes, en el que se somete una mezcla de empleo que contiene olefinas, cuya composición se modifica durante el tiempo, a una oligomerización bajo obtención de un oligómero, y al menos una parte de los oligómeros de olefina contenidos en el producto de oligomerización se cetonizan en una hidroformilación en presencia de un sistema catalizador homogéneo, con monóxido de carbono e hidrógeno en aldehídos, de los cuales al menos una parte se hacen reaccionar mediante hidrogenación subsiguiente en la mezcla de alcoholes.

10 La hidroformilación – también llamada reacción oxo – posibilita transformar olefinas (alquenos) con gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) en aldehídos. Correspondientemente, los aldehídos obtenidos presentan entonces un átomo de carbono más que las olefinas empleadas. Mediante hidrogenación subsiguiente de los aldehídos se producen alcoholes, que se llaman también “oxoalcoholes” debido a su génesis.

15 En principio, todas las olefinas son accesibles a la hidroformilación, pero en la práctica se emplean casi siempre como substrato aquellas olefinas que presentan dos a 20 átomos de carbono. Ya que los alcoholes obtenibles mediante hidroformilación e hidrogenación se pueden emplear de múltiples maneras – por ejemplo como plastificante para PVC, como detergentes en agentes de lavado y como sustancias odoríferas –, la hidroformilación se practica a escala industrial.

Se encuentra una buena sinopsis sobre el estado general de la hidroformilación de olefinas en

20 B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996

y en

R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012 (112), páginas 5675-5732, DOI:10.1021/cr3001803.

25 Un ejemplo de un oxoalcohol bastante solicitado a nivel mundial es isononanol, abreviado INA. El isononanol es una mezcla de alcoholes nonílicos isómeros, como por ejemplo n-nonanol y nonanoles ramificados una y/o varias veces, como, en especial, metilnonanol. INA lleva el nº CAS 27458-94-2 y se emplea esencialmente en la producción de plastificantes.

El oxoalcohol C₉ INA se obtiene mediante hidroformilación de C₈-olefinas, como por ejemplo 1-octeno, para dar los correspondientes aldehídos C₉ y su hidrogenación subsiguiente.

30 En la literatura de patentes se encuentran descripciones de procedimiento detalladas para la producción de INA: los documentos DE102008007080A1 y EP2220017B1 dan a conocer procedimientos basados en Co para la producción de INA. Por el documento EP1674441 B1 es conocido un procedimiento de INA en dos etapas, en el que una reacción oxo catalizada por Rh sigue a una hidroformilación cocatalizada.

35 Criterios importantes para la diferenciación de procedimientos técnicos de hidroformilación son, además del substrato empleado, el sistema catalizador, la división de fases en el reactor, y la técnica para la descarga de productos de reacción del reactor. Otro aspecto relevante técnicamente es el número de etapas de reacción llevadas a cabo.

40 Industrialmente se emplean sistemas catalizadores basados en cobalto o rodio, complejándose estos últimos con ligandos orgánicos de fósforo, como ligandos fosfina, fosfito, amidita de fósforo o fosfonita, con fósforo trivalente en cada caso. Estos sistemas catalizadores se presentan disueltos de manera homogénea en la mezcla de reacción.

El tipo de sistema catalizador y las condiciones de reacción óptimas para la hidroformilación son dependientes de la reactividad de la olefina empleada. La diferente reactividad de olefinas C₈ isoméricas se describe en:

B. L. Haymore, A. van Hasselt, R. Beck, Annals of the New York Acad. Sci., 415, 1983, páginas 159-175

45 Los productos de hidroformilación son determinados por la estructura de las olefinas de empleo, el sistema catalizador y las condiciones de reacción. Si se desean alcoholes como productos sucesivos de oxoaldehídos para la producción de detergentes y plastificantes, mediante la reacción oxo se deben producir alcoholes lo más lineales

posible. Los productos sintetizados a partir de éstos presentan propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo bajas viscosidades de los plastificantes resultantes.

5 La estructura de las olefinas de empleo dependen en gran medida de su procedencia. De este modo, para la producción de alcohólos C_9 entran en consideración olefinas C_8 : en el más sencillo de los casos se emplea 1-octeno, que se puede sintetizar, por ejemplo, mediante oligomerización de etileno (véase más abajo) o, además de otras olefinas, mediante un proceso de Fischer-Tropsch. El 1-octeno obtenido de otro modo va siempre acompañado de un gran número de olefinas C_8 isoméricas estructuralmente. En este contexto no se hidroformila una única olefina, sino que se utiliza una mezcla de empleo, que comprende una variedad de olefinas isoméricas.

10 Mediante la oligomerización de olefinas C_2 o C_4 se puede obtener una mezcla de olefinas C_8 con un número definido de isómeros.

15 Se entiende por oligomerización la reacción de hidrocarburos consigo mismos, produciéndose hidrocarburos de longitud de cadena correspondiente. A modo de ejemplo, mediante la oligomerización de dos olefinas con tres átomos de carbono (dimerización) se puede construir una olefina con seis átomos de carbono. 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.

20 Si se someten butenos – éstos son las denominadas olefinas C_4 con cuatro átomos de carbono – a una oligomerización, en este caso se producen esencialmente olefinas con ocho átomos de carbono (frecuentemente llamadas "dibutenos"), olefinas con doce átomos de carbono (olefinas C_{12} , "tributenos"), así como, en una menor extensión, olefinas con más de doce átomos de carbono (olefinas C_{12+}). Desde el punto de vista técnico se diferencia entre los denominados di-n-butenos, es decir, olefinas C_8 isoméricas, que se producen a partir de mezclas de 1-buteno y/o 2-butenos, y los denominados diisobutenos, que se obtienen mediante dimerización de isobuteno y presentan un grado de ramificación más elevado.

25 Los di-n-butenos, es decir, mezclas de olefinas C_8 que se producen mediante oligomerización de butenos lineales, son claramente más apropiados para la producción de oxoalcoholes altamente lineales que los diisobutenos, ya que su grado de ramificación es mucho menor.

30 Son aún menos ramificadas las mezclas de olefinas C_8 que se obtienen mediante oligomerización de la olefina C_2 eteno. En el craqueo de nafta se produce eteno, pero éste se requiere en grandes cantidades para la producción de polietileno y, por lo tanto, es una materia prima relativamente costosa. Por lo tanto, la producción de olefinas C_8 a partir de eteno no es siempre rentable, aunque a partir de la misma se puedan producir oxoalcoholes de valor elevado.

35 Son claramente más económicas que eteno las mezclas de olefinas C_4 que se producen igualmente en el craqueo de nafta (la denominada fracción de craqueo C_4). La producción de alcoholes C_9 a partir de estas materias primas en la vía de la oligomerización y la subsiguiente hidroformilación e hidrogenación es interesante desde el punto de vista económico, en tanto que se consigue producir isononanol suficientemente lineal a partir de una mezcla de productos C_4 económica, de baja calidad.

Un procedimiento practicado industrialmente para la oligomerización de olefinas C_4 es el denominado "proceso OCTOL". La descripción detallada del mismo se encuentra en la literatura ajena a patentes, a modo de ejemplo en:

- B. Scholz: The HÜLS OCTOL Process: Heterogeneously catalyzed dimerization of n-butenes and other olefins. Encuentro de DGMK en Karlsruhe, publicado en Erdöl, Erdgas, Kohle, abril 1989, páginas 21 y 22.
- 40 • R.H. Friedlander, D.J. Ward, F. Obenaus, F. Nierlich, J. Neumeister: Make plasticizer olefins via n-butene dimerization. Hydrocarbon Processing, febrero 1986, páginas 31 a 33.
- F. Nierlich: Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing, febrero 1992, páginas 45 a 46.

45 Dentro de la literatura de patentes, a modo de ejemplo el documento DE102008007081A1 describe una oligomerización basada en el proceso OCTOL. El documento EP1029839A1 aborda el fraccionamiento de olefinas C_8 producidas en el proceso OCTOL.

El proceso OCTOL se lleva a cabo generalmente en varias etapas con ayuda de una cascada de reactores, que comprende un número de zonas de reacción, o bien reactores conectados en serie, correspondiente al número de etapas. Entre las zonas de reacción aisladas está prevista respectivamente una columna de destilación, que separa y esclusa los oligómeros, producidos previamente a partir del producto de oligomerización, de los butenos no

transformados. Los butenos no transformados se devuelven parcialmente a la oligomerización previa, y se alimentan por otra parte a la oligomerización subsiguiente.

5 Otro procedimiento de varias etapas para la oligomerización de olefinas C₄ es conocido por el documento WO99/25668, o bien por el documento DE10015002A1. En este caso se practica una dilución de las corrientes de olefinas dispuestas a través de butanos recirculados, para simplificar la evacuación de calor de la reacción exotérmica a través de la descarga del reactor.

Según de qué modo se unan las moléculas de n-buteno aisladas en el transcurso de la oligomerización, se obtiene un producto de oligomerización con diferente grado de ramificación. El grado de ramificación se describe mediante el índice iso, que indica el número medio de grupos metilo por molécula C₈ en la mezcla de isómeros.

10 El índice iso para dibuteno se define en la fórmula (1):

$$\text{Índice iso} = (\text{fracción ponderal de metilhepteno} + 2 * \text{fracción ponderal de dimetilhexeno}) / 100 \quad (1)$$

De este modo, n-octenos contribuyen con 0, metilheptenos contribuyen con 1, y dimetilhexenos contribuyen con 2 al índice iso de una mezcla de productos constituida por olefinas C₈. Cuanto menor es el índice iso, tanto menor ramificación presenta la estructura de las moléculas dentro de la mezcla.

15 El grado de ramificación de la mezcla de partida olefínica, que se emplea para la producción del alcohol plastificante, desempeña ahora un papel decisivo para las propiedades del plastificante: cuanto más elevada es la linealidad de la mezcla de olefinas C₈, tanto mejores son las propiedades del alcohol plastificante C₉ producido a partir de las mismas. Por consiguiente, en la obtención de dibuteno como producto de partida para alcoholes plastificantes se desea controlar la oligomerización de modo que se obtenga una mezcla de productos C₈ cuyo índice iso sea lo menor posible.

De este modo, por ejemplo en el documento EP1029839A1, el fraccionamiento de productos de oligomerización se configura de modo que la mezcla de productos C₈ separada presente un índice iso lo menor posible.

25 Sin embargo, en el documento WO99/25668A1 se obtiene un índice iso reducido recirculándose tales cantidades de butano separadas de producto de oligomerización y buteno no transformado en la oligomerización, que el contenido máximo en oligómeros en la mezcla de reacción transformada no sobrepasa un 25 % en peso en ningún punto de la cascada de reactores.

30 Ambos procedimientos utilizan respectivamente un "refinado II", que presenta una fracción elevada de 1-buteno, como mezcla de partida para la oligomerización. Generalmente se entiende por "refinado II" una mezcla de butano/buteno que se obtiene a partir de fracciones C₄, que se obtienen a partir de instalaciones de craqueo con vapor, y a partir de las cuales se separaron ya butadieno e isobuteno. De este modo, el refinado II típico contiene alrededor de un 50 % en peso de 1-buteno.

35 Se observa que una fracción de 1-buteno elevada en la mezcla de hidrocarburos dispuesta repercute favorablemente sobre la linealidad del producto de oligomerización. Por lo tanto no es de extrañar que el WO99/25668A1 produzca mezclas de productos C₈, cuyo índice iso es menor que 1, partiendo de la materia prima refinado II.

40 También Nierlich, en su ensayo "oligómeros para una gasolina mejor" citado anteriormente, pone de relieve que el refinado II es más apropiado como substancia de partida para una oligomerización que el refinado III. El "refinado III" se obtiene mediante eliminación de 1-buteno a partir del refinado II, por lo cual su contenido en 1-buteno es claramente más reducido que el del refinado II. Ya que 1-buteno constituye igualmente un importante producto objetivo de la química de productos C₄, que se emplea, entre otras, en la producción de determinados materiales sintéticos de densidad reducida basados en polietileno (los denominados Linear Low Density Polyethylene, LLDPE), existe un gran interés industrial en el aislamiento de 1-buteno a partir de corrientes de refinado II. Esto conduce en medida creciente a que se disponga solo de corrientes de refinado III para otros empleos químicos, como por ejemplo la oligomerización.

45 También debido a la escasez de materias primas que se ha producido entretanto, el refinado II producido por vía petroquímica ya no se encuentra disponible generalmente en grandes cantidades ni en condiciones convenientes. De este modo, fuentes de materias primas alternativas proporcionan mezclas de C₄-olefinas que, en parte, ya no contienen casi 1-buteno, sino 2-buteno de manera predominante.

50 En este caso se debe citar sobre todo la fracción C₄ de FCC procedente de instalaciones de craqueo catalítico fluido. Otras fuentes de productos C₄ pobres en 1-buteno son procesos químicos, como la deshidrogenación de butanos, así como la transformación fermentativa o pirolítica de materias primas regenerativas.

En contrapartida a la fracción de craqueo C_4 clásica, estas mezclas de productos C_4 alternativas presentan no solo una fracción reducida de 1-buteno, sino que también están sujetas a fluctuaciones temporales respecto a su composición:

- 5 De este modo, la corriente de productos C_4 de una fuente inestable se puede entender generalmente como una suma de corrientes másicas individuales de sustancias puras, modificándose las respectivas corrientes másicas de sustancias dentro de determinados intervalos de corriente másica de sustancias, con una determinada velocidad de modificación. La tabla 1 muestra la especificación dinámica de una corriente de compuestos C_4 que se modifica con el tiempo respecto a su composición.

Tabla 1: especificación dinámica de una corriente de compuestos C_4 inestable

Substancia	Corriente másica de sustancias	Velocidad de modificación
Isobuteno:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0.05 g/s ² a 0.05 g/s ²
1-buteno:	0 kg/s a 6 kg/s	- 0.30 g/s ² a 0.30 g/s ²
2-buten (cis + trans):	1 kg/s a 13 kg/s	- 0.30 g/s ² a 0.30 g/s ²
Isobutano:	0 kg/s a 3 kg/s	- 0.15 g/s ² a 0.15 g/s ²
n-butano:	1 kg/s a 7 kg/s	- 0.30 g/s ² a 0.30 g/s ²
Otras sustancias:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0.05 g/s ² a 0.05 g/s ²

- 10 De este modo, una corriente según especificación podría proporcionar 1 kg de 1-buteno por segundo, pudiéndose modificar este valor con una velocidad de 0.25 g/s². Esto significa que, en el intervalo de 100000 segundos (=28 horas), la corriente másica parcial de 1-buteno aumenta hasta 3.5 kg/s. Por el contrario, también cumple las especificaciones una reducción del contenido en 1-buteno con una velocidad de modificación de -0.1 g/s², de modo que una corriente de 1-buteno de 1 kg/s se agota completamente en el intervalo de menos de tres horas (esto es, en 10 000 segundos), de modo que la corriente de productos C_4 está repentinamente exenta de 1-buteno. Ya que todos los componentes están sujetos a oscilaciones temporales, también se pueden producir fluctuaciones de la corriente másica total. Estas oscilaciones se acotan mediante los límites del intervalo de funcionamiento de la respectiva instalación.

- 20 La producción de oxoalcoholes de alto valor cualitativo a partir de tales fuentes de materias primas inestables es el fondo, técnicamente complejo, de esta invención. A pesar de las dificultades técnicas, existe un gran interés económico en un proceso correspondiente, ya que, debido a la creciente escasez de corrientes de materias primas que contienen productos C_4 , en el futuro habrá que emplear corrientes menores procedentes de muchas fuentes diferentes reunidas, para poder abastecer suficientemente instalaciones a escala mundial de elaboración de productos C_4 . En ocasiones, estas corrientes tienen composiciones muy diferentes, que pueden oscilar también según la época del año. Esto conduce a un abastecimiento de materias primas claramente más inestable que el abastecimiento, habitual hasta la fecha, con productos de craqueo C_4 a partir de uno o menos craqueadores de nafta.

- 30 Tanto en el campo de la oligomerización, como también en el de la hidroformilación, existen los primeros intentos de tratar una calidad de educto inestable:

En el documento WO 99/25668 A1 se describe que se puede influir sobre la distribución de isómeros de esqueleto del producto C_8 mediante recirculación de una parte de la carga del reactor en la reacción.

- 35 La solicitud de patente alemana DE 102013212481.3, aún no publicada en el momento de la solicitud, muestra que también se puede obtener otro producto con distribución de isómeros relativamente buena a partir de corrientes de productos C_4 de bajo valor, pobres en 1-buteno. Ambas fuentes bibliográficas coinciden al presentar que, para la generación de un plastificante correspondiente a las expectativas del usuario, solo se pueden emplear corrientes de dibuteno con grado de ramificación reducido como producto de partida para la hidroformilación. La valoración del grado de ramificación se efectúa por medio del índice iso según la fórmula (1). Cuanto menor es el índice iso, tanto menor ramificación presenta la estructura de las moléculas dentro de la mezcla. El documento DE 102013212481.3 presenta que, para la elaboración subsiguiente a alcoholes plastificantes, solo son empleables preferentemente

mezclas de olefinas C₈ con un índice iso menor que 1,10. De modo especialmente preferente, solo se emplean mezclas con un índice iso menor que 1,05.

5 En el caso de empleo de complejos de rodio como catalizador para la hidroformilación, el ligando es codeterminante de la composición de producto de los aldehídos. Los complejos de rodicarbonilo no modificados catalizan la hidroformilación de olefinas con dobles enlaces terminales e internos, pudiendo las olefinas ser también ramificadas, para dar aldehídos con un grado de ramificación elevado. La proporción de olefina hidroformilada en posición terminal es casi siempre menor en comparación con el producto catalizado con cobalto.

10 Con un sistema catalizador modificado con ligando, constituido por rodio y triorganofosfina, por ejemplo trifenilfosfina, se hidroformilan solo olefinas con doble enlace terminal con selectividad elevada. Apenas se presenta una isomerización del doble enlace ni la hidroformilación de los dobles enlaces terminales.

La hidroformilación de olefinas con dobles enlaces terminales en sistemas catalizadores, que contienen ligandos bisfosfito complicados desde el punto de vista estérico, se efectúa con buena selectividad, pero no con actividad satisfactoria, en el caso de olefinas de cadena larga. Véase a tal efecto:

15 P. W. N. M. van Leeuwen, in Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000.

Por el contrario, los complejos de monofosfito de rodio en composiciones catalíticamente activas son apropiados para la hidroformilación de olefinas ramificadas de cadena larga con dobles enlaces terminales.

Desde los años 70 se describe el empleo de los denominados "fosfitos voluminosos" en la hidroformilación:

H. Tricas, O. Diebolt, P. W. N. M. van Leeuwen, Journal of Catalysis, 2013 (298), páginas 198-205

20 Éstos se distinguen por una buena actividad, pero la selectividad n/i para compuestos hidroformilados es mejorable.

Además del empleo de ligandos puros, en la literatura se describe también el empleo de mezclas de ligandos.

25 En el documento US 20120253080 se describe el empleo de monofosfitos con bisfosfitos. El empleo se efectúa como el denominado "ligando de monitorización". Los bisfosfitos tienen una constante de formación de complejos claramente más elevada que los monofosfitos, y forman de este modo complejos catalizadores más estables, pero menos activos. No obstante, esta combinación tiene el inconveniente de que los bisfosfitos presentan ciertamente una excelente selectividad, pero su actividad es mejorable en el caso de olefinas de cadena larga, ya que, en un proceso a escala industrial, además de la selectividad para dar el producto deseado, también juega un papel elemental el rendimiento espacio-tiempo, o bien la actividad del sistema catalizador. Además, en la mayor parte de los casos, los bisfosfitos son claramente más caros en su obtención, a modo de ejemplo, que los monofosfitos.

30 En el documento EP1099678B1 se describe el empleo combinado de fosfonitas con bisfosfitos. No obstante, en este caso es desfavorable que ambos tipos de ligando son muy costosos en su obtención y, por consiguiente, un proceso a escala industrial apenas puede ser rentable. Además, la adición de ligandos bisfosfito influye notablemente sobre el rendimiento de la reacción, ya que estos ligandos son menos activos en el caso de empleo, por ejemplo, de dibuteno como sustrato. Otro problema consiste en que las fosfonitas son además mucho más inestables que otros
35 ligandos orgánicos de fósforo.

40 Según procedimiento seleccionado, la descarga de la hidroformilación de dibuteno contiene una mezcla de aldehídos C₉ isómeros (los denominados isononilaldehído, abreviados INAL), y los alcoholes C₉ isómeros (los denominados alcoholes isononílicos, abreviados INA). La mezcla se consigue siendo los catalizadores de hidroformilación también activos en la hidrogenación en un cierto grado, es decir, catalizando éstos la reacción de aldehídos con el hidrógeno contenido en el gas de síntesis para dar alcoholes. Ya que para la aplicación planteada solo se emplean los alcoholes isononílicos, la descarga de hidroformilación se somete a una hidrogenación para transformar los aldehídos contenidos en alcoholes. La hidrogenación catalítica de aldehídos para dar alcoholes se describe ampliamente en la literatura, ésta se puede desarrollar por catálisis tanto heterogénea como también homogénea. Proporcionan una sinopsis

45 J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, G. D. Frey, Alcohols Aliphatic in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2013

y

D. Sanfilippo, P. N. Rylander, Hydrogenation and Dehydrogenation in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2009.

El proceso de hidrogenación no tiene una influencia cuantificable sobre la distribución de isómeros, es decir, los isómeros de esqueleto del aldehído se encuentran de nuevo en la misma proporción en el alcohol.

5 Por el documento EP1430014B1 es sabido que la distribución de isómeros del alcohol isononílico influye directamente sobre las propiedades del plastificante producido a partir del mismo mediante esterificación. La esterificación con ácidos carboxílicos, en especial con ácido ftálico, es igualmente conocida. Técnicamente, la mezcla de alcoholes se esterifica con ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico. El producto empleado como plastificante es entonces el ftalato de diisononilo (DNIP). En principio, éste se puede producir también mediante transesterificación de un ftalato de dialquilo con alcohol isononílico, en este contexto se emplea sobre todo ftalato de dimetilo. El documento EP1430014B1 muestra que el paso de proceso de esterificación no tiene ninguna influencia sobre la calidad del plastificante, ésta viene determinada exclusivamente por las propiedades del alcohol C₉.

15 Para la dependencia de las propiedades técnicas de aplicación respecto a la estructura existen reglas cualitativas. A modo de ejemplo, Wilson discute las propiedades de ftalatos en dependencia del índice de carbono total, es decir, del peso molecular y del grado de ramificación, es decir, entre otras cosas de la composición de isómeros:

Alan S. Wilson, Plasticizers, The Institute of Materials, 1995, ISBN 0 901716 76 6, páginas 135-136.

Con el mismo peso molecular, por ejemplo una ramificación creciente ocasiona, entre otros, los efectos negativos de una viscosidad creciente, una presión de vapor ascendente, que va acompañada de una volatilidad más elevada, una menor acción plastificante, y una menor termo- y fotoestabilidad.

20 De otro modo, una ramificación elevada ocasiona también efectos positivos, es decir, una mayor compatibilidad con PVC, una menor migración, una mayor resistencia a la hidrólisis, una menor degradación biológica (durante la fase de empleo), y una resistencia eléctrica más elevada.

25 Queda claro inmediatamente que no existe el mejor plastificante, se debe adoptar un compromiso según aplicación. De este modo, si es prioritaria la acción plastificante, será preferente un plastificante con la menor ramificación posible. Por el contrario, si se desea producir revestimientos de cables con PVC, se recurrirá más bien a productos con ramificación algo más elevada, debido a la mayor acción de aislamiento eléctrico.

Por medio de algunos isómeros aislados producidos sintéticamente, Wadey et al. muestran muy claramente cómo las propiedades importantes dependen de la estructura de los ésteres:

30 Brian L. Wadey, Lucien Thil, Mo A. Khuddus, Hans Reich; The Nonyl Phthalate Ester and It's Use in flexible PVC, Journal of Vinyl Technology, 1990,12, páginas 208-211

En resumen, se puede verificar que las propiedades técnicas de aplicación dependen de la estructura del ftalato, ésta depende fundamentalmente de la estructura del alcohol, y a su vez ésta depende considerablemente de la estructura de la olefina básica. Adicionalmente, resulta complicado que estos compuestos se produzcan como mezclas de isómeros.

35 Una vez se ha desarrollado una receta, en la producción se debe asegurar que se obtenga un producto con propiedades constantes. A modo de ejemplo, en el caso de agentes engrasantes la viscosidad puede variar solo en límites estrechos para mantener la clase de viscosidad deseada. En el caso de plastificantes, a modo de ejemplo, la acción plastificante debe ser constante para no forzar al procesador de plastificante al ajuste constante de la receta, o no se debe sobrepasar un valor límite para la resistencia eléctrica. No obstante, un control de producción constante mediante controles técnicos de aplicación no es posible absolutamente en el tiempo, aparte de los costes que esto ocasionaría.

45 Si bien un mantenimiento de la constancia de la composición de isómeros de la mezcla de empleo podría solucionar el problema teóricamente, esto no se puede resistir en la práctica. Una instalación de craqueo no se acciona para proporcionar una corriente de productos C₄ de composición constante, sino para producir etileno, propileno, gasolina, u otros productos a gran escala. En la práctica, la composición de la corriente de productos C₄, que se dispone a partir de la instalación de craqueo, oscilará siempre según composición de su materia prima y según régimen. El problema se agudiza adicionalmente si se adquieren corrientes de productos C₄ a partir de diferentes instalaciones de craqueo, como es general ya actualmente en una producción en masa, y será el caso aún más en el futuro.

5 Por consiguiente, incluso debido a la materia prima dispuesta al comienzo, se llega forzosamente a modificaciones en la composición del producto, por lo tanto a modificaciones de la distribución de isómeros, y con éstas a modificaciones en las propiedades técnicas de aplicación. Como ya se ha discutido anteriormente, en los siguientes pasos oligomerización e hidroformilación se consideran otras modificaciones en las composición de productos, por ejemplo debido a variación de las condiciones de operación o envejecimiento del catalizador de oligomerización.

Por consiguiente, se puede comprobar que el problema de la calidad de producto constante no se ha analizado integralmente. Los pasos de proceso individuales se consideraron siempre unidades independientes. La calidad del plastificante producido según procedimientos clásicos oscila dentro de límites definidos, siendo esta fluctuación casual y dependiente de numerosas influencias externas.

10 La tarea que motiva esencialmente la invención es un procedimiento para la producción de oxoalcoholes a partir de fuentes de materias primas inestables, que permita generar una calidad de plastificante constante durante un largo intervalo de tiempo de producción. Además, el procedimiento debe considerar la demanda del mercado y posibilitar, en caso necesario, un rendimiento constante manteniendo la calidad del producto.

Estos problemas se solucionan

- 15 - mediante un control de la temperatura y/o de la conversión de oligomerización en dependencia de la composición presente del producto de oligomerización;
- y mediante el control de la composición del sistema catalizador y/o de la presión de hidroformilación, en dependencia de la composición presente de los aldehídos.

20 Ambos controles presuponen lógicamente que la composición del producto de oligomerización y la composición de los aldehídos se determinan.

Estas medidas se aplican a un procedimiento convencional para la producción continua de una mezcla de alcoholes de la especie citada inicialmente.

25 Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento según la reivindicación 1 para la producción continua de una mezcla de alcoholes, en el que una mezcla de empleo que contiene olefinas, cuya composición se modifica con el tiempo, se somete a una oligomerización bajo obtención de un producto de oligomerización, y al menos una parte de los oligómeros de olefina contenidos en el producto de oligomerización se cetonizan en una hidroformilación en presencia de un sistema catalizador homogéneo, con monóxido de carbono e hidrógeno en aldehídos, de los cuales al menos una parte se hacen reaccionar mediante hidrogenación subsiguiente en la mezcla de alcoholes, en la que se determinan la composición del producto de oligomerización y la composición de los aldehídos, en la que la temperatura y/o la conversión de oligomerización se controlan en dependencia de la composición presente del producto de oligomerización, y en la que la composición del sistema catalizador y/o la presión de hidroformilación se controlan en dependencia de la composición presente de los aldehídos.

35 Una idea básica de la presente invención consiste en compensar las fluctuaciones de sustancias de empleo, tanto en la oligomerización como también en la hidroformilación, y considerar en este caso efectos de retroacoplamiento existentes. Por consiguiente, se persigue un planteamiento de control sistémico, que comprenda ambas reacciones decisivas para la calidad de producto de oxoalcoholes y de los plastificantes producidos a partir de los mismos.

40 Ya que el control según la invención tiene lugar bajo consideración de retroacoplamiento, en el sentido más estricto del lenguaje técnico alemán se presenta más una regulación que un control. No obstante, ya que no todos los lenguajes técnicos diferencian entre los conceptos "control" y "regulación", en este caso se emplea el concepto de "control" para evitar problemas de traducción.

Para posibilitar el control de los pasos de proceso individuales "oligomerización" e "hidroformilación", el proceso total se describe a través de algunas magnitudes de medida significativas. Como indicadores sirven la composición del producto de oligomerización y la composición de los aldehídos extraídos de la hidroformilación.

45 Sobre la base de estas dos magnitudes de medida se pueden controlar los procesos parciales oligomerización e hidroformilación, de modo que se pueden compensar fluctuaciones en la calidad de la materia prima y/o el envejecimiento de catalizadores, o se puede obtener, en caso necesario, una mayor cantidad de producción con el mismo empleo de materia prima.

50 Según la invención, el control de ambas reacciones se efectúa no solo a través de los parámetros de proceso presión y temperatura, sino también a través de la conversión de la reacción en el caso de oligomerización, y adicionalmente a través de la composición del sistema catalizador en el caso de hidroformilación. El procedimiento según la invención hace uso de magnitudes de ajuste no utilizadas hasta la fecha.

Se entiende por conversión de oligomerización la fracción másica porcentual de olefinas introducidas en la oligomerización, que se transforman en oligómeros de olefina. Se puede influir sobre la conversión mediante presión, temperatura, tiempo de residencia y carga de catalizador específica. Preferentemente se controla la conversión de oligomerización a través de la recirculación de producto. Más adelante volveremos sobre este tema.

5 Por modificación de la composición del sistema catalizador de hidroformilación se debe entender que no se emplea generalmente el mismo sistema catalizador homogéneo, sino que se varía la composición material del sistema catalizador. Concretamente, esto significa que la proporción de mezcla de ligandos, que se adicionan al metal central y forman de este modo un compuesto complejo catalíticamente activo, se varía en la operación continua. Más adelante volveremos también sobre este tema.

10 Como procedimiento industrial, la producción de oxoalcoholes según la invención se realiza continuamente. Esto significa que se introduce mezcla de empleo en el proceso 24 horas al día, 7 días de la semana, y a partir de la misma se producen oxoalcoholes. Considerando los tiempos de desconexión y revisión habituales se estiman al menos 8000 horas de operación al año.

15 Respecto al modo de operación continuo, los valores de medida composición del producto de oligomerización y composición de los aldehídos se debían determinar asimismo continuamente, de modo que la oligomerización y/o la hidroformilación se pueden controlar también de manera continua. La anchura de malla de las medidas se selecciona en función de la velocidad de modificación de la mezcla de empleo. Las primeras experiencias de operación muestran que es suficiente una medida de composiciones cada dos horas, sobre todo cuando las reacciones químicas controladas no reaccionan instantáneamente a modificaciones de sus magnitudes de ajuste. Si fuera de esperar una pérdida total de 1-buteno en el intervalo de menos de 3 horas, como en el escenario descrito anteriormente, naturalmente son necesarios intervalos de medida más limitados. No obstante, si las fluctuaciones se hacen más moderadas, puede ser suficiente llevar a cabo las medidas cada 12 o 24 horas. Por lo tanto, en este contexto se debe entender por una "determinación continua", es decir, una adaptación de los intervalos de medida a la velocidad de modificación esperada de la respectiva magnitud de medida. En tanto se hable de una composición presente, con ésta se indica la composición analizada al comienzo del intervalo de medida continuo.

25 El control de magnitudes de ajuste respecto a los valores de medida de la analítica se puede efectuar en principio por medio del personal de la instalación de producción. No obstante, en interés de un alto grado de automatización no se implementa el control en una técnica de control de procesos conocida en sí.

30 El análisis de la composición de aldehídos proporciona una serie de datos multidimensional. Ésta complica mucho el control de la hidroformilación. De modo más sencillo, y por consiguiente más efectivo, se puede controlar la reacción oxo calculándose en primer lugar una magnitud de regulación escalar a partir de la composición de aldehídos, y configurándose el control para mantener constantes estas magnitudes de regulación. Según este concepto, a partir de la serie de datos multidimensional, que reproduce la composición de aldehídos extraídos de la hidroformilación, se calcula en primer lugar una magnitud monodimensional (escalar) según una prescripción de cálculo matemática fija. Ésta sirve entonces como magnitud de regulación, para cuyo mantenimiento a un valor constante se adapta/n la presión y/o la composición de catalizador de hidroformilación, tan pronto la magnitud de regulación diverge de un valor teórico predeterminado. La regulación de presión y/o composición de catalizador se efectúa entonces con un regulador convencional con característica proporcional, integral, diferencial o PID.

40 Por lo demás, en este contexto no se debe entender por mantenimiento a un valor constante forzosamente una constancia matemática, sino, más bien, que la regulación de las magnitudes de regulación permite ciertas desviaciones de la magnitud teórica, ajustándose de modo apropiado la tolerancia del regulador. Por lo tanto, se debe entender por un valor de regulación constante el cumplimiento de un intervalo de valores de tolerancia alrededor de la verdadera magnitud teórica (constancia técnica de regulación).

45 Convenientemente, no solo la hidroformilación, sino también la oligomerización, se controla de este modo. Por consiguiente, la temperatura y/o la conversión de oligomerización se controla/n igualmente de modo que se mantenga constante la primera magnitud de regulación escalar calculada a partir de la composición de aldehídos. También en este caso, la regulación se puede efectuar con característica de P, I, D o PID.

50 El control combinado de oligomerización e hidroformilación respecto al mantenimiento a un valor constante de la primera magnitud de regulación que representa la composición de aldehídos, mejora la calidad de regulación del proceso total, y afianza de este modo la calidad del producto de oxoalcoholes obtenidos.

En especial si los oxoalcoholes producidos se configuran para ser elaborados ulteriormente para dar plastificantes, como primera magnitud de regulación escalar se recurre a una aproximación de la viscosidad de la mezcla de ésteres, que es obtenible mediante esterificación de la mezcla de alcoholes o mediante transesterificación con ayuda de la mezcla de alcoholes.

5 Los oxoalcoholes son empleables directamente como plastificante para materiales sintéticos solo de manera limitada. En especial PVC se puede plastificar mejor con una mezcla de ésteres, que se obtiene a partir del oxoalcohol. Esto se efectúa mediante reacción del alcohol con un ácido (esterificación) o mediante transesterificación de un éster existente en presencia del alcohol. Para la calidad de producto del plastificante obtenido es decisiva la viscosidad de la mezcla de ésteres. Se descubrió que la viscosidad del plastificante se puede determinar previamente con buena aproximación a partir de la composición de los aldehídos, ya que ni la hidrogenación de aldehídos para dar los alcoholes ni su reacción para dar los ésteres objetivo influyen sobre su viscosidad.

10 Por el documento EP1430014B1 es sabido ciertamente que, a modo de ejemplo, la viscosidad η de una mezcla de ésteres de ácido ftálico, que es obtenible mediante esterificación de ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico con una mezcla de alcoholes alquílicos isómeros, se puede calcular con buena aproximación según la fórmula (2):

$$\ln(\eta) = \sum x_i \ln(\eta_i) \quad (2)$$

significando x_i la fracción molar del alcohol isomérico puro, y η_i el coeficiente de viscosidad del alcohol isomérico puro.

15 No obstante, según la invención, la aproximación de la viscosidad η de la mezcla de ésteres utilizada como primera magnitud de regulación escalar no se calcula a partir de los alcoholes, sino ya a partir de los aldehídos. A tal efecto se emplea igualmente la fórmula (2), pero x_i representa entonces la fracción molar del respectivo aldehído isomérico puro, y η_i representa la contribución de viscosidad del aldehído isomérico puro.

20 La ventaja del cálculo de viscosidad aproximada a partir de los aldehídos en lugar de a partir de los alcoholes consiste en que la magnitud a regular se calcula inmediatamente tras el proceso a regular, y no solo con retraso temporal adicional con la corriente tras la hidrogenación. De este modo, el comportamiento de respuesta del circuito de regulación es claramente mejor.

25 Los parámetros x_i necesarios para el cálculo de la primera magnitud de regulación escalar η según la fórmula (2), es decir, las fracciones molares de aldehídos isoméricos aislados de la mezcla de aldehídos, se obtienen mediante el análisis de la composición de la mezcla de aldehídos. Esto se puede efectuar de modo conocido mediante cromatografía de gases. Los coeficientes η_i , requeridos igualmente, representan las contribuciones de viscosidad del respectivo aldehído isomérico y, por lo tanto, son constantes naturales. Éstas se determinan experimentalmente una sola vez para los aldehídos presentes en el proceso. Las contribuciones de viscosidad η_i de los aldehídos, que se deben esperar en la hidroformilación de dibuteno, se representan en la tabla 2.

30 Tabla 2: contribuciones a la viscosidad de C₉-aldehídos isoméricos

Isómeros de isononilo	Contribución de la viscosidad η_i de los isómeros
n-nonanal	45,5
2-metiloctanal	72,2
2-etilheptanal	98,7
2-propilhexanal	98,7
4-metiloctanal	67,2
2,3-dimetilheptanal	108,4
3-etilheptanal	50,5
2-propil-3-metilpentanal	229,5
2-etil-4-metilhexanal	158,4
2,5-dimetilheptanal	120,2
6-metiloctanal	61,1

4,5-dimetilheptanal	94,4
2,3,4-trimetilhexanal	574,3
3-etil-4-metilhexanal	120,6
3,5,5-trimetilhexanal	111,8
Resto	(173,1)

La viscosidad es dependiente en gran medida de la temperatura de medida, y también del método de medida. Para las contribuciones de viscosidad individuales η_i , como para la viscosidad total de la mezcla de ésteres, se considera que éstas se indican bajo condiciones normales (293,15 K y 1013 mbar absolutos).

- 5 También para el control de la oligomerización se produce un valor de medida multidimensional, es decir, la composición del producto de oligomerización. También en este caso, en interés de la efectividad de la regulación es oportuno convertir este valor de medida multidimensional en una segunda magnitud de regulación escalar, y mantener ésta igualmente constante, como se describió más arriba de modo análogo para la hidroformilación.

- 10 Como segunda magnitud de regulación escalar requerida para el control de la oligomerización se recurre a una aproximación del índice iso de oligómeros de olefina. El índice iso es una medida del grado de ramificación del oligómero. Éste indica, en el caso de dibuteno, el número medio de grupos metilo por molécula de C_8 en la mezcla de isómeros. El índice iso para dibuteno se define según la fórmula (1).

- 15 Para el cálculo del índice iso como segunda magnitud de regulación escalar se requieren únicamente la proporción ponderal de metilheptenos y la proporción ponderal de dimetilhexenos en el producto de oligomerización. Éstas se pueden determinar de modo conocido, por ejemplo mediante cromatografía de gases hidrogenante.

Si no se alimenta el producto de oligomerización total a la hidroformilación, sino solo una parte de los oligómeros de olefina formados, preferentemente se determina solo el índice iso de los oligómeros de olefina a hidroformilar.

- 20 En principio, las medidas aquí descritas se pueden aplicar a cualquier proceso para la producción de oxoalcoholes a partir de olefinas, que transcurra a través de la ruta oligomerización, hidroformilación, hidrogenación. El número de átomos de carbono de las olefinas empleadas y el número de átomos de carbono de los oxoalcoholes resultante del mismo son irrelevantes. Se pueden producir mezclas de empleo a base de eteno, propeno, buteno o penteno, y oxoalcoholes con 3, 5, 7, 9, 11 y 13 átomos de carbono.

Los ejemplos se ocupan de un proceso basado en productos C_4 para la producción de INA. No obstante, los conocimientos mostrados son transferibles sin más a procesos basados en C_2 , C_3 o C_5 por el especialista.

- 25 Para el caso de empleo de buteno como materia prima se debe procurar que en la oligomerización se produzcan, además de las olefinas C_8 deseadas, también aquellas con doce, dieciséis y más átomos de carbono. Por lo tanto, para la producción de isononanol es necesario separar los dibutenos del producto de oligomerización. Por consiguiente, un perfeccionamiento de la invención consiste en utilizar como mezcla de empleo olefinas con cuatro átomos de carbono, que se oligomerizan en el transcurso de la oligomerización para dar oligómeros de olefina con ocho, doce y dieciséis átomos de carbono, y separar del oligómero e hidroformilar los oligómeros de olefina con ocho átomos de carbono para dar aldehídos con nueve átomos de carbono.
- 30

El procedimiento según la invención es extraordinariamente apropiado para generar oxoalcoholes de calidad constante a partir de corrientes de materia prima inestables. En tanto se realice un proceso basado en productos C_4 , se pueden elaborar perfectamente mezclas de empleo con especificación según la tabla 1.

- 35 Una corriente de productos C_4 tan inestable puede proceder de fuentes diferentes, y sobre todo económicas. También se puede emplear una fracción de productos C_4 reunida a partir de diferentes fuentes.

La oligomerización se efectúa de modo conocido y probado en un catalizador de níquel heterogéneo. A este respecto se remite a la literatura sobre el proceso OCTOL.

La oligomerización se puede llevar a cabo en varias etapas.

- 40 La oligomerización se realiza preferentemente en régimen de circulación, de tal manera que una proporción de los butenos no transformados, contenidos en el oligómero extraído de la oligomerización, se devuelven a la oligomerización. Es decir, el régimen de circulación abre la posibilidad de controlar la conversión de oligomerización

mediante modificación de la proporción de butenos recirculados. La controlabilidad de la conversión a través de la proporción de butenos recirculados se describe detalladamente en el documento WO 99/25668 A1, así como en la solicitud de patente alemana DE 102013212481.3, aún no publicada en el momento de la solicitud.

5 El control de la composición del sistema catalizador homogéneo de hidroformilación se efectúa empleándose un sistema catalizador que comprende rodio, así como potencialmente al menos dos ligandos monofosfito diferentes, cuya proporción de mezcla se controla activamente mediante adición con dosificación de uno de ambos ligandos monofosfito. Si se añade con dosificación uno de ambos ligandos, la proporción de mezcla se desplaza a su favor. En los límites del intervalo de mezcla se puede producir que un ligando esté contenido aún en la mezcla en trazas.

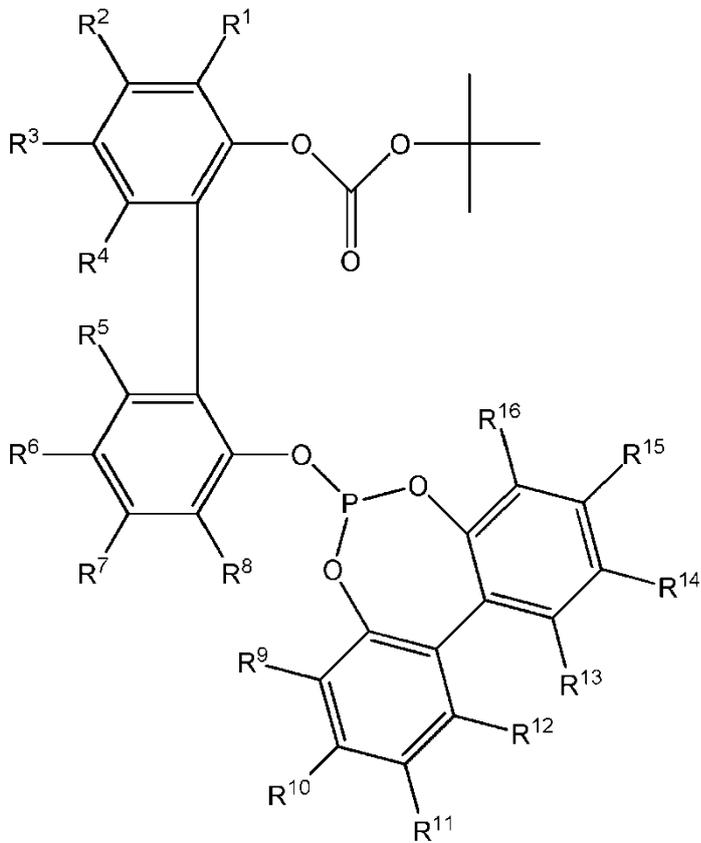
10 La formulación que comprende el sistema catalizador ligando "potencial" se debe entender en este caso de modo que los dos ligandos en cuestión estén presentes en la mezcla de reacción, y de este modo se encuentren disponibles básicamente para la formación del sistema catalizador. No obstante, esto no significa que todos los ligandos presentes en el sistema de reacción sean catalíticamente activos: concretamente, en la práctica se alimenta siempre un exceso de ligando al sistema de reacción, de modo que la cantidad total de ligando no se puede complejar en rodio y, por lo tanto no es catalíticamente activa. En último término, no se puede decir exactamente
15 qué ligando se compleja y, por lo tanto, se hace catalíticamente activo. No obstante, en el sentido de la invención es decisivo básicamente dar la posibilidad de ser parte activa del sistema catalizador a los ligandos añadidos. Por lo tanto, una sustancia presente en la mezcla de reacción, que es apta para formar un complejo catalíticamente activo con rodio, se denomina ligando potencial.

20 El desplazamiento de la proporción de mezcla del ligando potencialmente activo en el complejo catalizador se efectúa de modo que la proporción molar de la suma de todos los ligandos monofosfito respecto a rodio permanezca constante, considerando pérdidas de ligando y en el ámbito de posibilidades técnicas y exactitudes de medida. El fondo de esta condición consiste en que en cada hidroformilación catalizada con Rh se pierde ligando con el tiempo, ya sea por desactivación, descomposición o pérdida a través de la descarga de producto. Por lo tanto, para
25 mantener constante la concentración del sistema catalizador activo en la mezcla de reacción, se debe dosificar adicionalmente ligando de manera constante. Un perfeccionamiento preferente de la invención prevé entonces que, en el caso de empleo de un sistema catalizador con varios ligandos, no siempre se dosifican adicionalmente todos los ligandos en la misma proporción de mezcla (original), sino que uno de los ligandos se dosifica adicionalmente de modo preferente, para influir selectivamente sobre la composición del sistema catalizador y, de este modo, la hidroformilación total. Entonces se compensa prácticamente la pérdida de un ligando en menor medida que la del
30 otro.

Preferentemente se emplea un sistema catalizador que comprende exactamente dos ligandos en potencia. En este caso se emplea un primer ligando como "ligando básico", que se presenta en una gran concentración y realiza esencialmente la catálisis. Como ligando básico se emplea, a modo de ejemplo, un monofosfito económico. El
35 segundo ligando se emplea entretanto como "ligando de control" para controlar la selectividad de hidroformilación mediante adición con dosificación. El ligando de control debería presentar una selectividad claramente mayor que el ligando básico, para poder influir selectivamente sobre la selectividad de la reacción oxo. Por consiguiente, el ligando de control será claramente más caro que el ligando básico, por lo cual se emplea en la práctica solo en baja concentración, en comparación con el ligando básico. A diferencia de los ligandos bisfosfito de "monitorización" habituales en el estado de la técnica, el ligando de control según la invención debía poseer una actividad al menos
40 casi comparable a la del ligando básico.

Concretamente se aconseja compensar siempre por completo las pérdidas de ligando básico a esperar, y compensar las pérdidas de ligando de control opcionalmente por completo, en parte o en exceso, según en qué sentido se deba controlar la selectividad de hidroformilación.

45 En tanto se utilice un sistema catalizador exactamente con dos ligandos, como primer ligando monofosfito, es decir, como ligando básico, se recomienda un compuesto según la fórmula estructural II. Como segundo ligando monofosfito (ligando de control) se puede seleccionar entonces un compuesto según una de las siguientes fórmulas estructurales Ia, Ib, o III:



1a

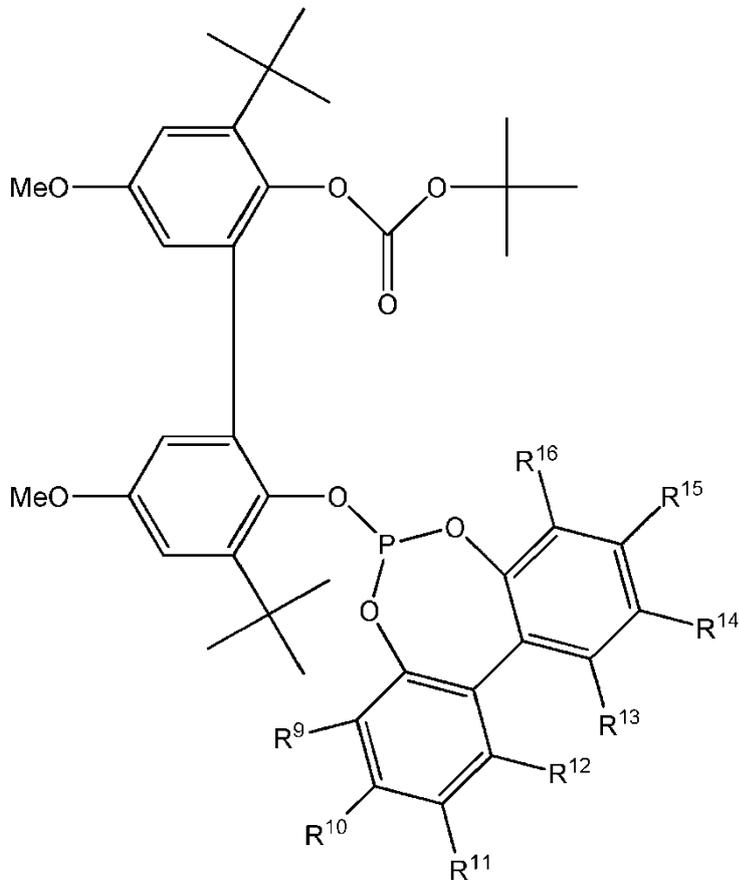
seleccionándose en la

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

- 5 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, halógeno, COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

seleccionándose R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

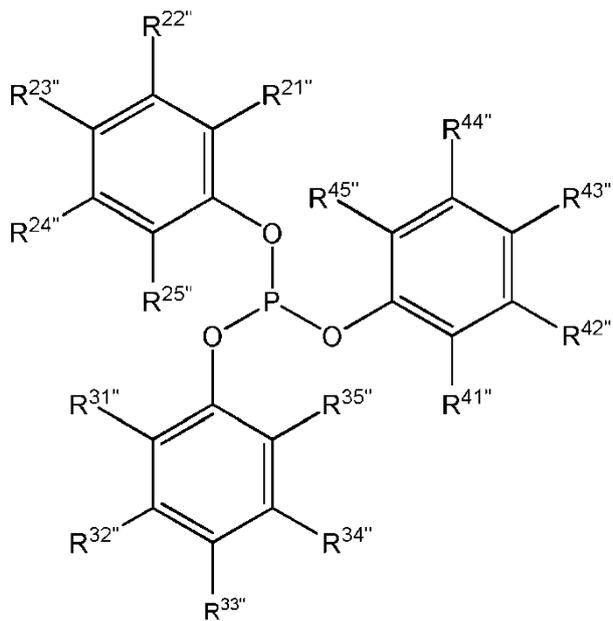
- 10 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.



Ib

seleccionándose en Ib

- 5 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.



II

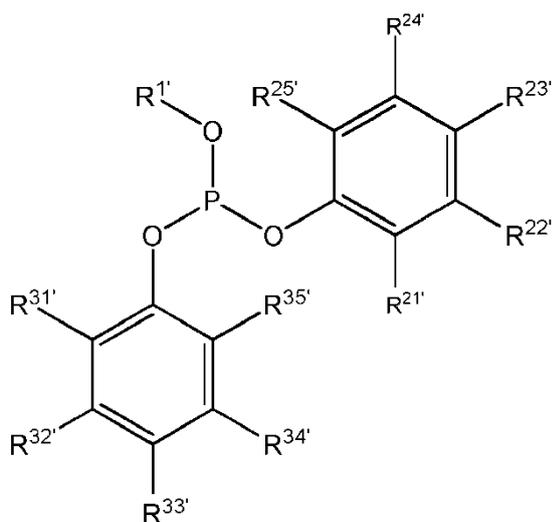
seleccionándose en II

$R^{21''}$, $R^{22''}$, $R^{23''}$, $R^{24''}$, $R^{25''}$, $R^{31''}$, $R^{32''}$, $R^{33''}$, $R^{34''}$, $R^{35''}$, $R^{41''}$, $R^{42''}$, $R^{43''}$, $R^{44''}$, $R^{45''}$, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

5 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

Con preferencia, en II se seleccionan $R^{21''}$, $R^{22''}$, $R^{23''}$, $R^{24''}$, $R^{25''}$, $R^{31''}$, $R^{32''}$, $R^{33''}$, $R^{34''}$, $R^{35''}$, $R^{41''}$, $R^{42''}$, $R^{43''}$, $R^{44''}$, $R^{45''}$, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo.



10 seleccionándose en III

III

$R^{1'}$ a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, y

$R^{21'}$, $R^{22'}$, $R^{23'}$, $R^{24'}$, $R^{25'}$, $R^{31'}$, $R^{32'}$, $R^{33'}$, $R^{34'}$, $R^{35'}$, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

15 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH.

Con preferencia, en III se seleccionan $R^{21'}$, $R^{22'}$, $R^{23'}$, $R^{24'}$, $R^{25'}$, $R^{31'}$, $R^{32'}$, $R^{33'}$, $R^{34'}$, $R^{35'}$, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

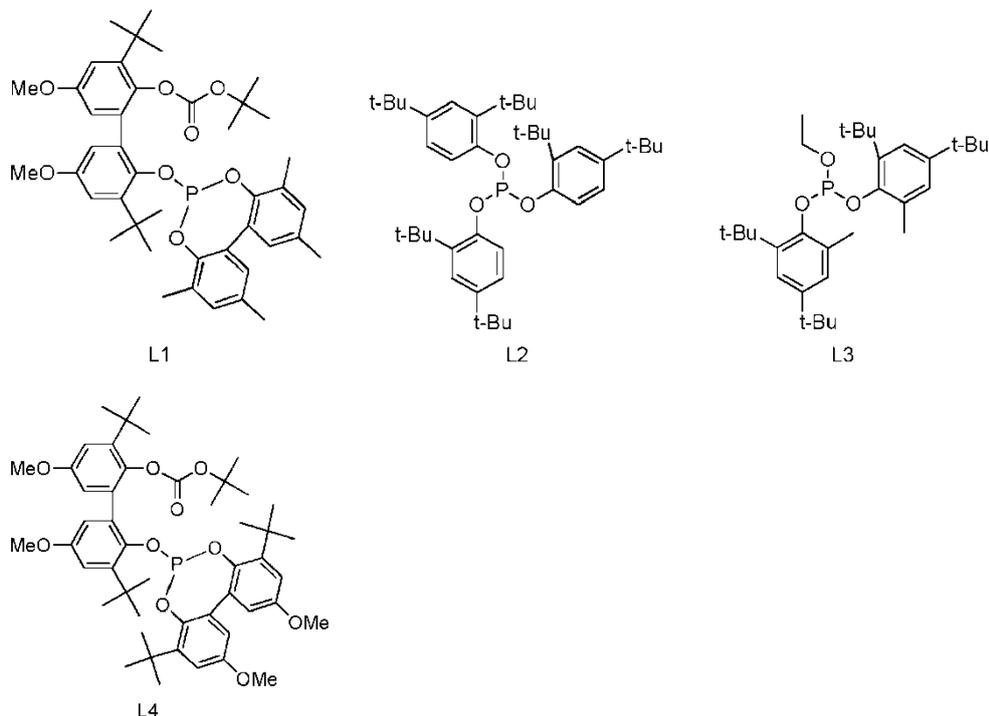
-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo.

20 Todas las fórmulas estructurales sustancias que entran en el ámbito de las fórmulas estructurales Ia, Ib, II y III parecen actuar análogamente respecto a su comportamiento catalítico, de modo que son apropiadas como ligandos en el sentido de la invención.

Los ensayos demuestran que las siguientes combinaciones de sustancias concretas son apropiadas como ligandos para el sistema catalizador de hidroformilación controlable:

- 25 a) sustancia L2 como primer ligando monofosfito (ligando básico) y sustancia L3 como segundo ligando monofosfito (ligando de control);
 b) sustancia L2 como primer ligando monofosfito (ligando básico) y sustancia L1 como segundo ligando monofosfito (ligando de control);
 30 c) sustancia L2 como primer ligando monofosfito (ligando básico) y sustancia L4 como segundo ligando monofosfito (ligando de control);

definiéndose L1, L2, L3 y L4 de la siguiente manera:



- 5 (L2) fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butilfenilo);
- (L1) carbonato de *terc*-butil-(3,3'-di-*terc*-butil-5,5'-dimetoxi-2'-((2,4,8,10-tetrametildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-2-ilo);
- (L3) fosfito de bis-(4,6-di-*terc*-butil-2-metilfenil)etilo;
- 10 (L4) carbonato de *terc*-butil-(3,3'-di-*terc*-butil-2'-((4,8-di-*terc*-butil-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo)

Como muestran los experimentos, los ligandos de control L1, L3 y L4 pueden influir en gran medida sobre la selectividad n/i que parte del ligando básico L2.

Se ha destacado como especialmente conveniente para el control una mezcla constituida por ligando básico L2 y ligando de control L1 o L4.

- 15 El procedimiento según la invención tiene por objetivo la producción de oxoalcoholes, que están configurados para la elaboración ulterior a ésteres plastificantes. Ya que la calidad de estos productos finales depende en gran medida de la calidad de oxoalcoholes, los fabricantes de plastificantes sacan un gran provecho de las ventajas de este procedimiento.

- 20 Por lo tanto, también se describe un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres, en especial para su empleo como plastificante para cloruro de polivinilo (PVC), en el que se emplea una mezcla de alcoholes producida según la invención.

El desarrollo de proceso en principio y su regulación se explican ahora por medio de la Figura 1.

Muestra

- 25 La Figura 1: representación esquemática simplificada de una línea de producción para la puesta en práctica de un procedimiento según la invención bajo consideración especial de las corrientes de sustancias y del circuito de regulación.

Desde la izquierda se suministra una mezcla de empleo de productos C₄ a partir de una fuente inestable no representada. Ésta contiene esencialmente hidrocarburos con cuatro átomos de carbono, esto es, butanos saturados y butanos insaturados. La composición de la mezcla de empleo de productos C₄ oscila en gran medida, por ejemplo como se presenta en la tabla 1.

- 5 En una oligomerización [1] se oligomerizan los butenos, de modo que a partir de éstos se producen esencialmente olefinas C₈, C₁₂ y C₁₆. A partir de este producto de oligomerización se separan los dibutenos C₈ (no representados), y se conducen a una hidroformilación [2].

En ésta se hidroformila el dibuteno C₈ con monóxido de carbono CO e hidrógeno H₂ para dar una mezcla de aldehídos con nueve átomos de carbono INAL.

- 10 Los aldehídos INAL se hidrogenan a continuación en una hidrogenación [3] con hidrógeno H₂ para dar los correspondientes alcoholes INA.

- 15 En la práctica, una parte de la hidrogenación se desarrolla como reacción secundaria ya en el reactor de hidroformilación, puesto que los aldehídos recién formados en la hidroformilación [2] reaccionan adicionalmente de inmediato con el hidrógeno H₂ presente para dar los correspondientes alcoholes. No obstante, el hecho de que la mezcla de aldehídos INAL extraída de la hidroformilación [2] contenga ya algo de INA es irrelevante para el control del proceso.

- 20 A continuación se hace reaccionar INA con ácido ftálico, o bien anhídrido de ácido ftálico PSA, en una esterificación [4] para dar la mezcla de ésteres ftalato de diisonilo DINP, que se emplea como plastificante para cloruro de polivinilo. La esterificación [4] se efectúa en un proceso discontinuo, y no es parte del procedimiento continuo para la producción de oxalcoholes.

- 25 Para compensar la composición fluctuante de la mezcla de empleo C₄ y para llegar a una mezcla de alcoholes INA con una calidad de producto poco inestable, según la invención está previsto un control del proceso de producción. El objetivo es producir especialmente una mezcla de ésteres DINP con una viscosidad que fluctua en un intervalo de especificación limitado. Ya que la viscosidad de la mezcla de ésteres DINP se determina por medio de la viscosidad de la mezcla de aldehídos INAL, el concepto de regulación tiene por objetivo mantener la viscosidad de aldehídos INAL lo más constante posible en un valor predeterminado.

A tal efecto está previsto respectivamente un regulador R1, o bien R2, tanto para la oligomerización [1], como también para la hidroformilación [2].

- 30 Para la regulación R2 de la hidroformilación [2] se analiza continuamente la composición comp de la mezcla de aldehídos INAL. Esto se efectúa mediante cromatografía de gases. El cromatógrafo de gases proporciona las fracciones molares de aldehídos isoméricos aislados en INAL en un ordenador calc2, que calcula a partir de éstas, con ayuda de la fórmula (2) y las contribuciones de viscosidad depositadas en el ordenador, una primera magnitud de regulación escalar visc, que corresponde a una aproximación de la viscosidad de la mezcla de ésteres DINP en condiciones normales. Si se consigue mantener constante visc en un intervalo de valores definido, también la
35 mezcla de ésteres DINP presentará una viscosidad casi constante. El valor teórico se determina por medio de la especificación de viscosidad del producto plastificante DINP deseado. Este valor se predetermina en el regulador R2 como valor teórico. Cabe señalar que, en el caso del valor teórico más exactamente, se trata de un intervalo teórico dentro del cual la viscosidad puede oscilar sin que se deban tomar medidas de regulación. Este intervalo teórico se puede situar, a modo de ejemplo, en 90 a 95 mPas, pero puede adoptar también valores completamente diferentes
40 dependiendo de los requerimientos del cliente en el producto plastificante.

Si el valor efectivo de la primera magnitud de regulación escalar visc difiere del valor teórico, o bien abandona el intervalo teórico, el regulador R2 interviene en la hidroformilación [2] para producir de nuevo la viscosidad teórica, o bien devolver la viscosidad al intervalo de especificación.

- 45 La intervención se efectúa mediante modificación de la presión p de hidroformilación [2], o mediante modificación del sistema catalizador cat de hidroformilación [2], o a través de ambas simultáneamente.

La presión de hidroformilación se ejerce a través del gas de síntesis. Por lo tanto, la regulación de presión es una regulación de la presión del gas de síntesis.

Si la viscosidad aumenta por encima del valor teórico, ésto se puede contrarrestar mediante regulación, reduciéndose el gas de síntesis y/o añadiéndose con dosificación el ligando de control.

En este caso, el ajuste de la magnitud de regulación depende del ligando de control empleado. Para los posibles ligandos de control carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-2'-((2,4,8,10-tetrametildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-2-ilo) (L1), en mezclas con el ligando básico fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) (L2), se determinaron y se representaron en el ejemplo 1 las dependencias calculadas experimentalmente.

5

Para la ilustración anticipense en este caso los parámetros de regulación determinados a modo de ejemplo:

En el caso de empleo de ambos ligandos potenciales, un aumento de la proporción del ligando de control L1 en 10 puntos de porcentaje conduce a una reducción de la viscosidad calculada en 0,87 mPas en el caso de sustancia de empleo constante y condiciones de reacción constantes en la hidroformilación.

10 La dependencia de la magnitud característica de viscosidad visc respecto a la proporción de mezcla de los ligandos empleados se debe determinar experimentalmente una sola vez para cada mezcla de ligandos.

De este modo, en el ejemplo 2 se da a conocer una derivación análoga para el empleo de una mezcla de fosfito de bis-(4,6-di-terc-butil-2-metilfenil)etilo (L3) y L2. En éste se debe aumentar la fracción de L3 en la mezcla, a modo de ejemplo, en aproximadamente 20 puntos de porcentaje para obtener un aumento de la viscosidad calculada en 1 mPas. Los valores se consideran correspondientemente si la viscosidad debería descender por debajo del valor teórico.

15

Según la invención, la regulación de hidroformilación se puede efectuar también a través de la presión de reacción (absoluta). En el ejemplo 3 se da a conocer cómo la dependencia de la magnitud de regulación visc se puede deducir de la presión.

20 También en este caso se debe considerar que la dependencia respecto a la presión puede depender del sistema catalizador empleado (sistema ligando respectivo), por lo cual ésta se debe determinar experimentalmente una sola vez en el caso individual en cuestión. Para los ligandos L1 resulta que un aumento de la presión en aproximadamente 6 bar aumenta la magnitud de regulación visc en 0,5 mPas. Para una reducción se considera una analogía.

25 Mediante el diseño técnico de proceso de las instalaciones, la posible variación de la presión está limitada naturalmente, por lo cual el control se efectúa preferentemente a través de la mezcla de ligandos.

El control del sistema de hidroformilación se ilustra en el ejemplo 4.

La regulación de la cantidad de ligando de control añadida con dosificación, o bien de la variación de presión, se efectúa con característica PID.

30 La regulación de la oligomerización [1] se efectúa a través de un regulador R1, igualmente con característica PID. Ésta sirve para el mantenimiento a un valor constante de una segunda magnitud de regulación escalar iso en el intervalo de un valor teórico ajustado previamente.

En el caso de la segunda magnitud de regulación escalar se trata del índice iso de dibuteno C_8 separado del producto de oligomerización, multiplicado por el número 100. El factor 100 no tiene ninguna influencia sobre la regulación, sino que facilita la lectura y el ajuste. Para la determinación del índice iso se analiza continuamente el dibuteno C_8 respecto a su composición por medio de cromatografía de gases hidrogenante. A partir de la proporción ponderal de metilheptenos y la proporción ponderal de dimetilhexenos, un ordenador calc1, con la fórmula (1), calcula el índice iso de dibuteno C_8 , y la magnitud de regulación escalar mediante multiplicación de este valor por 100.

35

Para mantener constante el índice iso del dibuteno producido en un intervalo óptimo para la hidroformilación, el regulador R1 interviene en la oligomerización [1], ajustando éste su temperatura T y/o su conversión conv. El aumento y la reducción de la temperatura de reacción T se puede efectuar mediante ajuste de la cantidad de agua de refrigeración del reactor de oligomerización. Del mismo modo, el aumento y la reducción de la temperatura T se puede efectuar mediante ajuste de la temperatura del cambiador de calor alimentado. El control de la conversión conv se efectúa mediante modificación de la cantidad de recirculación de butenos no transformados en la oligomerización realizada en régimen de circulación.

40

45

La determinación de las dependencias de regulación se llevó a cabo igualmente de manera experimental, y el procedimiento se da a conocer en el ejemplo 5. En éste es evidente que las dependencias entre el índice iso, la

conversión y los parámetros de control temperatura y proporción de reflujo, son algo más complejas. Las dependencias derivadas del ejemplo se representan en ambas fórmulas (3) y (4):

$$\begin{aligned} iso = & 113,814 - 0,360474 \cdot T - 4,36236 \cdot R - 0,0618174 \cdot w(1-B) + 0,00518875 \cdot T^2 + \\ & 0,0364209 \cdot w^2(1-B) - 0,00545420 \cdot T \cdot w(1-B) + 0,174800 \cdot R^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} conv = & -181,465 + 7,52134 \cdot T + 237,263 \cdot R - 1,70002 \cdot w(1-B) - 0,0510611 \cdot T^2 - 4,39695 \cdot \\ 5 \quad & T \cdot R + 0,0272597 \cdot T \cdot w(1-B) + 1,08140 \cdot R \cdot w(1-B) \end{aligned} \quad (4)$$

10 siendo iso y conv las magnitudes de regulación indicadas en la Figura 1. T representa la temperatura (en grados Celsius) del portador de calor, con la que se tempera el reactor de oligomerización, R indica la cantidad de recirculación de butenos no transformados (en los presentes ejemplos experimentales indicada en kg/h), y w(1-B) indica la proporción másica de 1-buteno en la corriente de hidrocarburos C4 empleada.

A partir de estas dependencias, con ayuda de un ordenador se puede implementar una regulación, que reacciona a variaciones de las respectivas magnitudes.

15 Si el índice iso es demasiado elevado, en esta forma de realización de la invención se debía reducir la temperatura de la reacción de oligomerización. La pérdida de conversión que acompaña a ésta se puede compensar mediante un aumento apropiado de la cantidad de recirculación.

20 Si entretanto el índice iso es tan reducido que un aumento de temperatura en el sentido de la especificación a cumplir es defendible sin mayor problema, se puede aumentar la temperatura de oligomerización. Esto tiene como consecuencia generalmente un aumento de la conversión, que también es deseable habitualmente. No obstante, mediante reducción de la proporción de recirculación, la conversión se puede reducir también para impedir una superproducción no deseada. En el ejemplo 6 se indica un ejemplo de tal regulación.

En la forma de realización de la invención representada en la Figura 1, en el ajuste de temperatura y/o conversión de oligomerización [1] el regulador R1 considera, además del segundo valor de regulación escalar iso, también el primer valor de regulación escalar visc, que se obtiene tras la hidroformilación [2]:

25 Ya que el índice iso tiene indirectamente una influencia decisiva sobre la viscosidad del plastificante, para el control de la viscosidad en el sistema de reacción de oligomerización se consideran las mismas formas de regulación que para la regulación del propio índice iso. Sin embargo, para el control de la oligomerización por medio de la viscosidad se requiere una única determinación experimental de las dependencias. A tal efecto se combinan los resultados de los ejemplos 1 y 5. En este caso muéstrase de manera ejemplar la dependencia para una combinación de oligomerización e hidroformilación, en la que se forma el sistema ligando de hidroformilación a partir de L1 y L2:

$$\begin{aligned} visc = & \{-4,1003453 \cdot \ln[x(L1)] + 65,201179\} \cdot \{[113,814 - 0,360474 \cdot T - 4,36236 \cdot R - \\ & 0,0618174 \cdot w(1-B) + 0,00518875 \cdot T^2 + 0,0364209 \cdot w^2(1-B) - 0,00545420 \cdot T \cdot w(1-B) + \\ 30 \quad & 0,174800 \cdot R^2]/100\} + \{3,4837009 \cdot \ln[x(L1)] + 21,154949\} \end{aligned} \quad (5)$$

35 siendo visc la magnitud de regulación indicada en la Figura 1. T representa la temperatura (en grados Celsius) del portador de calor, con el que se tempera el reactor de oligomerización, R indica la cantidad de recirculación de buteno no transformado en la oligomerización (en este caso en kg/h), y w(1-B) indica la proporción másica de 1-buteno en la corriente de hidrocarburos C4 empleada para la oligomerización. Finalmente, x(L1) representa la fracción molar de ligandos de control L1 en la mezcla de ligandos de L1 y L2 (en % en moles). ln representa el logaritmo natural.

40 Si la viscosidad del plastificante es superior al valor teórico, en la forma preferente de realización de la invención se debía reducir la temperatura de reacción de oligomerización. La pérdida de conversión que acompaña al descenso de temperatura se puede compensar mediante un aumento apropiado de la cantidad de recirculación.

Entretanto, se puede aumentar la temperatura de oligomerización si la viscosidad del plastificante es tan reducida que se puede defender sin más un aumento de la temperatura en el sentido de la especificación a cumplir. Generalmente, esto tiene por consecuencia un aumento de la conversión, que también es deseable habitualmente.

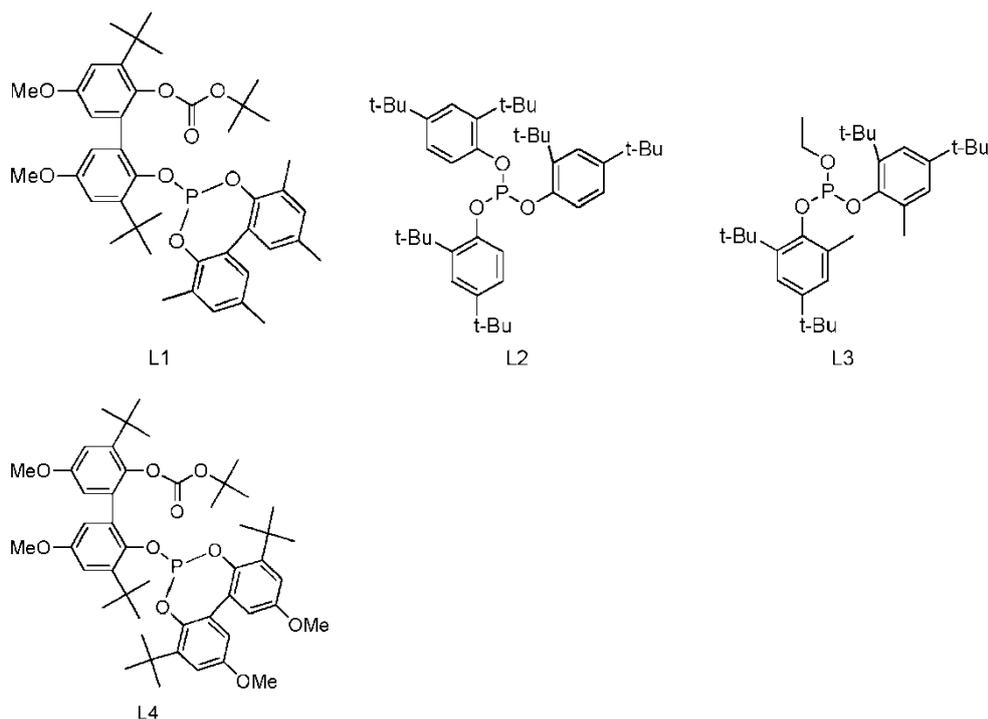
Un ejemplo del control de oligomerización con ayuda de la magnitud de regulación visc y el control común de hidroformilación y oligomerización como proceso total se describe como ejemplo 7.

Ejemplos

Prescripción de trabajo para los ejemplos 1 a 3

- 5 En un autoclave de 100 ml de la firma Parr Instruments se hidroformilaron 6 g de mezcla de octenos de la tabla 1 a 130-140°C, 30 o 50 bar de presión de gas de síntesis ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ (Vol-%)). A una concentración de catalizador de 40 ppm de Rh, referida a la mezcla de reacción total, se dispusieron como precursor de catalizador 0,005 g de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ a una concentración de 100 ppm de Rh, correspondientes a 0,0123 g de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. Como disolvente se emplearon respectivamente 40 a 46 g de tolueno. El ligando L1, o bien el ligando L2, o bien el ligando L3, o bien el ligando L4, o bien la mezcla de ligandos constituida por los ligandos L1 y L2, o bien por los ligandos L2 y L3, o bien por los ligandos L2 y L4, se empleó en exceso molar de 20 veces respecto a rodio (proporción fósforo total respecto a rodio). Adicionalmente, como patrón de GC se añadieron aproximadamente 0,5 g de tetraisopropilbenceno (TIPB). Se añadieron con dosificación aproximadamente 6 g de educto una vez alcanzada la temperatura de reacción prevista.
- 10
- 15 Durante la reacción se mantuvo la presión constante a través de una regulación de gas de síntesis con caudalómetro. El índice de revoluciones del agitador ascendía a 1200 min^{-1} . Se tomaron muestras de la mezcla de reacción después de 180 minutos.

En los ensayos de catálisis se emplean las abreviaturas L1 a L4 para los ligandos:



La obtención de los ligandos L1, L3 y L4 se describe en la siguiente parte experimental. El ligando L2 (TDTBPP, o bien Alkanox 240) se encuentra disponible comercialmente.

Prescripciones generales de trabajo para la obtención de ligandos

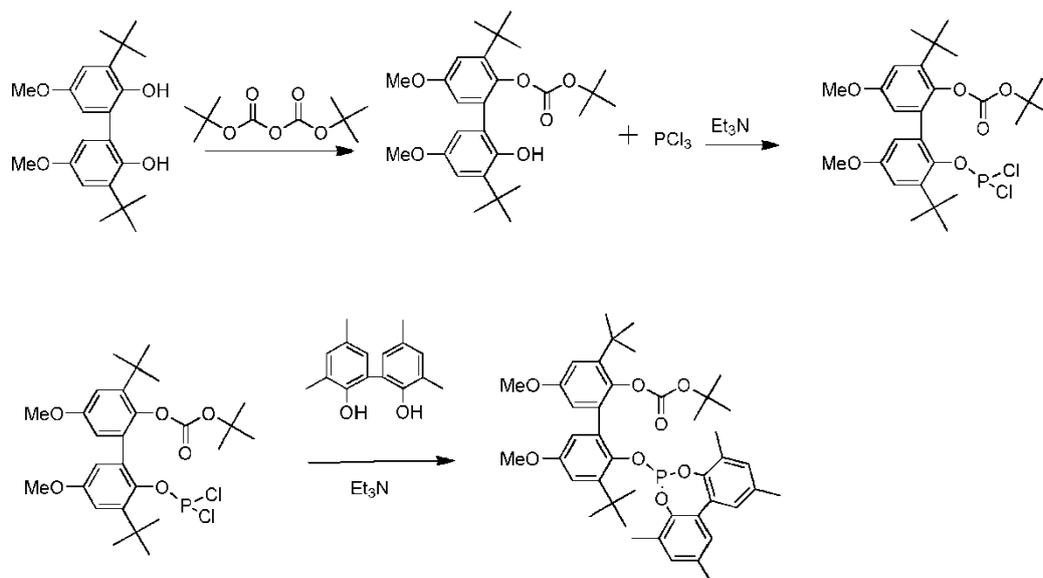
- 25 Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con técnica Schlenk estándar bajo gas de protección. Los disolventes se desecaron antes de empleo a través de agentes desecantes apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego, Christina Chai, Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009).

- 30 Todos los trabajos preparativos se efectuaron en recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó por medio de espectroscopía NMR. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de ^{31}P -NMR se efectuó según: $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow y Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-

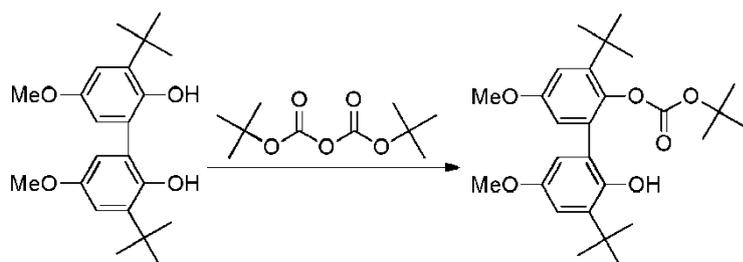
1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, *Pure Appl. Chem.*, 2008, 80, 59-84).

El registro de espectros de resonancia nuclear se efectuó por medio de un Bruker Avance 300, o bien Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases se efectuó en Agilent GC 7890A.

5 Esquema de reacción:

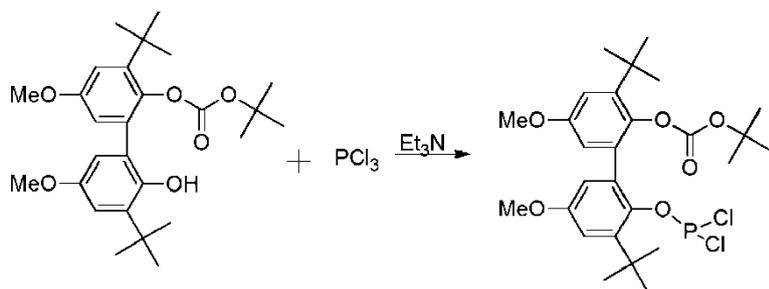


10 Introducción del grupo BOC:



En un matraz Schlenk de 2 L se disuelven 400 mmoles (143,8 g) de 3,3'-di-tert-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol y 40 mmol (4,8 g) de N,N-dimetilaminopiridina (DMAP) en 900 mL de CH₂Cl₂. A continuación se añadieron a temperatura ambiente 400 mmoles (88 g) de dicarbonato de di-tert-butilo en 280 ml de CH₂Cl₂, se trasladaron a un embudo de goteo de 500 ml, y se gotearon en el intervalo de una hora a 32°C a la disolución de bisfenol/DMAP. La disolución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A la mañana siguiente se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo ligeramente ceráceo, rojizo, se mezcló con 800 ml de n-heptano y se agitó durante la noche. En este caso se obtuvo un residuo blanco, que se separó por filtración, se lavó adicionalmente dos veces con 50 ml de n-heptano, y después se secó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (161,6 g, 84%). ¹H-NMR (tolueno-d₈): 95% y otras impurezas.

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-tert-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]2-ilo) con tricloruro de fósforo:

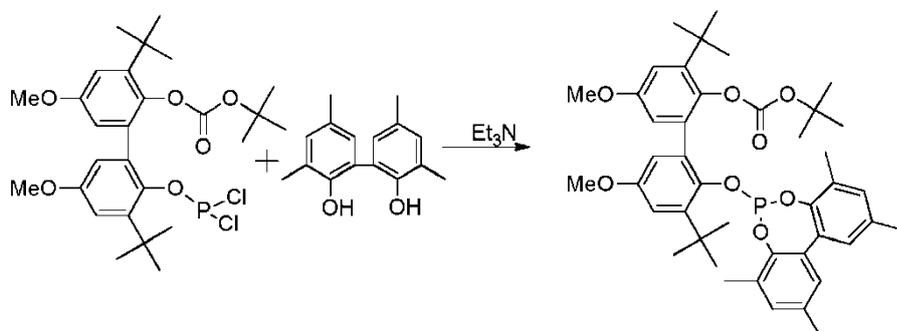


5 En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 12 g (0,026 moles) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo), bajo agitación, en 120 ml de tolueno anhidro y 12,8 ml (0,091 moles) de trietilamina.

10 En un segundo matraz Schlenk de 500 ml se agitaron en primer lugar 100 ml de tolueno anhidro con 8,1 ml (0,091 moles) de tricloruro de fósforo. A continuación se añadió gota a gota la disolución de tricloruro de fósforo a la disolución de carbonato-amina-tolueno producida previamente, en el intervalo de 30 minutos a temperatura ambiente. Tras adición completa se calentó durante 30 minutos a 80°C, y se enfrió durante la noche a temperatura ambiente.

A la mañana siguiente se filtró la mezcla, se lavó adicionalmente con 50 ml de tolueno anhidro, y el filtrado se concentró por evaporación hasta sequedad. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido (13,1 g, 89%). ³¹P-NMR (202,4 MHz, tolueno-d₈): 203,2 y 203,3 ppm (100%).

15 Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol (L1)



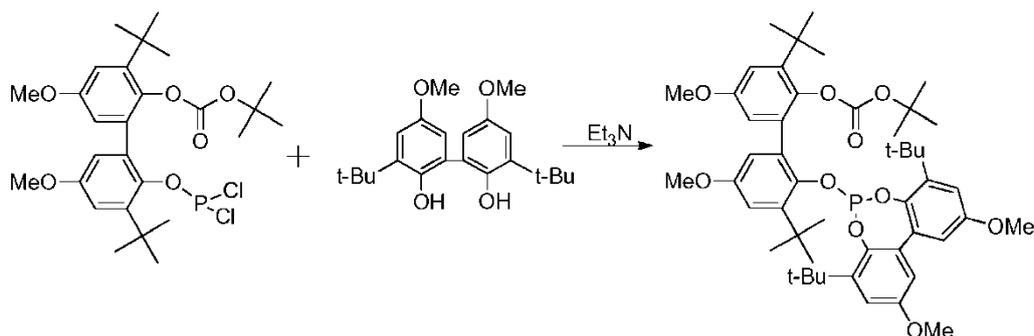
En un matraz Schlenk de 1 L asegurado se disolvieron 24,7 g (0,044 moles) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) en 400 ml de acetonitrilo.

20 En un segundo matraz Schlenk asegurado (1 L) se disolvieron bajo agitación 10,8 g (0,044 moles) de 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol en 200 ml de acetonitrilo y 13,1 ml (0,011 moles) de trietilamina anhidra. A continuación se añadió lentamente gota a gota la disolución de clorofosfito a la disolución de bisfenol-trietilamina, y se agitó durante la noche.

La carga se filtró seguidamente, y el residuo se lavó dos veces con 15 ml de acetonitrilo.

25 El filtrado se concentró por evaporación bajo presión reducida hasta que se formó un precipitado. Éste se filtró y se secó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (28,5 g, 87%). ³¹P-NMR (202,4 MHz, tolueno-d₈): 139,4 ppm (98,5%).

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxibifenol (L4)

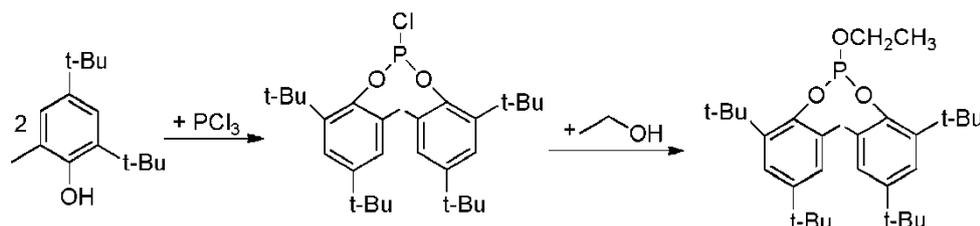


En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 7 g (0,0125 moles) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) en 100 ml de acetonitrilo desecado.

- 5 En un segundo matraz Schlenk asegurado (100 ml) se disolvieron 4,5 g (0,0125 moles) de 3,3-di-terc-butil-5,5-dimetoxibisfenol en 60 ml de acetonitrilo desecado y 4,2 ml (0,03 moles) de trietilamina desgasificada. A continuación se goteó lentamente la disolución de bisfenol-trietilamina a la disolución de clorofosfito a temperatura ambiente, y se agitó durante la noche a temperatura ambiente.

- 10 Una parte del disolvente se eliminó bajo presión reducida. El material sólido precipitado se filtró y se secó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (10,5 g, 96%). $^{31}\text{P-NMR}$ (202,4 MHz, tolueno- d_8): 140,9 (95,2%) y otras impurezas (otras impurezas = compuestos de P-H, compuestos oxidicos, clorofosfito aún no transformado completamente).

Obtención de fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo (L3)



- 15 En un matraz Schlenk de 250 ml con agitador magnético, tubo superpuesto, embudo de goteo y refrigerante de reflujo se dispusieron 22,5 g (0,1 moles) de 2,4-di-terc-butil-6-metilfenol (4,6-di-terc-butil-orto-cresol), y se calentó a 55°C para la fusión del fenol. Se añadieron a la fusión 0,13 ml (0,0015 moles) de dimetilformamida desecada, desgasificada. A continuación se añadieron gota a gota 5,7 ml (0,065 mmoles) de tricloruro de fósforo en el intervalo de 2 horas. Una vez concluida la adición se calentó la mezcla de reacción a 140°C en el intervalo de 3 horas, y se agitó 1 hora a esta temperatura. Después se agitó bajo vacío 1 hora a 130°C. Después se enfrió a 80°C durante la noche la fusión clara obtenida, de color naranja amarillento, (= cloridita de bis(2,4-di-terc-butil-6-metil)-fósforo), y se diluyó con 75 ml de gasolina desgasificada (80-110°C). Tras el enfriamiento de la disolución a -5°C se añadieron 9,1 ml (0,0665 moles) de trietilamina desgasificada en el intervalo de 15 minutos. A continuación se gotearon 4,4 mL (0,075 moles) de etanol desecado y desgasificado en el intervalo de 2 horas, no aumentando la temperatura por encima de 5°C. Esta mezcla se calentó lentamente a temperatura ambiente durante la noche.
- 20
- 25

A la mañana siguiente se separó por filtración el hidrocloreto de trietilamina precipitado y se concentró por evaporación el filtrado bajo presión reducida. Se produjo un residuo blanco, que se recrystalizó en 60 mL de etanol desgasificado. El producto se pudo obtener de este modo en un rendimiento del 73,9 % (19,03 g) como material sólido blanco, en una pureza del 98 % según LC-MS.

- 30 Ejemplo 1

- Este ejemplo da a conocer la determinación de la dependencia de la magnitud de regulación visc respecto a la proporción de mezcla de la mezcla de ligandos. Análogamente al documento EP 1430014 B1, ésta se calcula a partir de la distribución de isómeros de aldehídos producto de hidroformilación C_8 , y refleja una viscosidad aproximada de una mezcla de ftalato de di-iso-nonilo, que se puede obtener a partir de estos aldehídos mediante hidrogenación y subsiguiente esterificación de los alcoholes obtenidos de este modo con ácido ftálico.
- 35

Para la determinación de la dependencia se llevaron a cabo varios experimentos de hidroformilación según la prescripción de trabajo indicada anteriormente, empleándose di-n-buteno (DnB) con diferente grado de ramificación. Presión 50 bar, temperatura 140°C, tiempo de reacción 180 minutos. La tabla 3 muestra los resultados.

5

Tabla 3: cálculos respecto al ejemplo 1

Nº	Índice iso DnB	P/Rh ligando L1	P/Rh ligando L2	Proporción de L1 [% en moles]	visc [mPas]
1	1,038	19,9	0	100	82,6
2	1,038	4,9	14,9	25	88,6
3	1,038	0	19,8	0	89,5
4	1,110	20,0	0	100	86,6
5	1,110	1,9	17,1	10	93,2
6	1,110	0	19,9	0	95,6
7	1,151	20,3	0	100	87,4
8	1,151	5,1	15,3	25	93,0
9	1,151	2,0	18,1	10	94,3

Los resultados del ensayo se representan gráficamente en la Figura 2:

10 Figura 2: viscosidad, calculada a partir de la distribución de aldehídos de las descargas de hidroformilación, de un DINP como magnitud de regulación visc, aplicada sobre la fracción molar de ligando L1 en una mezcla de L1 y L2 para diversas calidades de olefina, especificadas a través del índice iso.

15 De la pendiente de las líneas de regresión representadas en la gráfica resulta la prescripción de regulación para la regulación de hidroformilación con ayuda de la mezcla de ligandos. Como se puede extraer de la Figura 2, las pendientes de las líneas en la oxidación de mezclas de di-n-buteno con diferente índice iso apenas se diferencian, por lo cual, en este caso, se puede emplear en buena aproximación el valor medio de las pendientes de las líneas para la regulación. Éste asciende a $a_1 = -0,087$ mPas/%. Es decir, en el caso de empleo de estos dos ligandos para la mezcla, un aumento de la proporción de ligandos de control L1 en 10 puntos de porcentaje conduce a una reducción de la viscosidad calculada en 0,87 mPas, en el caso de material de empleo constante y condiciones de reacción constantes en la hidroformilación. Si esta aproximación no es suficiente para la regulación, se debe describir matemáticamente la dependencia entre visc, la mezcla de ligandos y el índice iso del di-n-buteno empleado. A tal efecto se aplicaron de nuevo los datos en la Figura 3.

25 Figura 3: viscosidad, calculada a partir de la distribución de aldehídos de las descargas de hidroformilación, de un DINP como magnitud de regulación visc, aplicada sobre el índice iso de di-n-buteno empleado en diferentes proporciones de mezcla.

30 Para las líneas de regresión representadas se pueden calcular pendientes y secciones de eje, que se reunieron en la tabla 4:

Tabla 4: pendientes de la gráfica en la Figura 3

Proporción de L1 [% en moles]	Logaritmo natural de la proporción L1	Pendiente de las líneas de regresión	Intersección de las líneas de regresión
100	4,6051702	43,964551	37,186982
25	3,2188758	55,003774	31,124070
10	2,3025851	55,692318	30,685065
0,1	-2,3025851	74,062781	12,880316

5 Si se aplican las pendientes y secciones de eje sobre el logarismo natural de la proporción de L1, se puede llevar a cabo de nuevo una regresión lineal, como se representa en la Figura 4.

Figura 4: aplicación de pendientes y secciones de eje de las líneas de regresión de la Figura 3 sobre el logaritmo natural de la proporción de L1 en la mezcla de ligandos.

10 Para ambas aplicaciones se obtiene de nuevo respectivamente una pendiente y una sección de eje según la tabla 5:

Tabla 5: pendientes y secciones de eje de la gráfica en la Figura 4

	Pendiente de las líneas de regresión	Intersección de las líneas de regresión
Aplicación de las pendientes de la Fig. 3	-4,1003453	3,4837009
Aplicación de las secciones de eje de la Fig. 3	65,201179	21,154949

15 El solapamiento de las ecuaciones lineales conduce a la siguiente dependencia de la magnitud de regulación visc del índice iso del di-n-buteno empleado según la ecuación (6):

$$visc = \{-4,1003453 \cdot \ln[x(L1)] + 65,201179\} \cdot \left[\frac{iso}{100} \right] + \{3,4837009 \cdot \ln[x(L1)] + 21,154949\} \quad (6)$$

siendo x(L1) en este caso la fracción molar de ligando L1 en la mezcla. iso es la magnitud de regulación de oligomerización, que se calcula a partir del índice iso de dibuteno según la ecuación (7):

20 $iso = \text{índice iso} \cdot 100 \quad (7)$

Esta ecuación se puede emplear por un ordenador de control para la regulación del proceso.

Ejemplo 2

25 Ya que también son empleables técnicamente ligandos de control diferentes a L1, en este ejemplo se determina la dependencia en caso de empleo de una mezcla de fosfito de bis-(4,6-di-terc-butil-2-metilfenil)etilo (L3) y L2, así como una mezcla de L4 y L2. A tal efecto se llevaron a cabo de nuevo experimentos de hidroformilación, cuyos resultados esenciales se pueden extraer de la tabla 6:

Tabla 6: cálculos respecto al ejemplo 2

Nº	Índice iso DnB	P/Rh ligando L1	P/Rh ligando L2	P/Rh ligando L3	P/Rh ligando L4	Proporción de ligando de control [% en moles]	visc [mPas]
10	1,038	0	6,5	13,2	0	67 (L3)	86,1
11	1,038	0	10,0	10,0	0	50 (L3)	86,6
12	1,038	0	13,3	6,5	0	33 (L3)	87,3
13	1,038	0	16,1	4,0	0	20 (L3)	88,1
14	1,038	0	4,9	0	14,9	75 (L4)	87,3
15	1,038	0	9,9	0	10,0	50 (L4)	88,6
16	1,038	0	14,8	0	4,9	25 (L4)	89,4
17	1,038	0	18,0	0	2,1	10 (L4)	89,8

La valoración análoga de estos datos da por resultado que la proporción de L3 en la mezcla con L2, a modo de ejemplo, se puede aumentar en aproximadamente 11 puntos de porcentaje para obtener una reducción de la viscosidad calculada (respectivamente de la magnitud de regulación visc) en 0,5 mPas. La proporción de L4 en la mezcla con L2 se debe aumentar a 13 puntos de porcentaje para provocar una reducción de 0,5 mPas. Los valores son válidos correspondientemente si la viscosidad se debe aumentar.

Ejemplo 3

En otra forma de realización de la invención, la regulación de la hidroformilación se puede efectuar también a través de la presión de reacción absoluta. A tal efecto se llevó a cabo una serie de experimentos de hidroformilación a diferentes presiones de reacción. La temperatura y el tiempo de reacción eran análogos a los de los ejemplos 1 y 2. Los resultados esenciales se reúnen en la tabla 7.

Tabla 7: cálculos respecto al ejemplo 3

Nº	Índice iso DnB	Presión de reacción [bara]	visc [mPas]
18	1,038	50	79,4
19	1,038	100	85,8
20	1,038	150	89,2
21	1,038	200	93,2
22	1,038	235	95,4

La dependencia de la magnitud de regulación visc respecto a la presión de reacción se representa en la Figura 5.

Figura 5: viscosidad, calculada a partir de la distribución de aldehídos de las descargas de hidroformilación, de un DINP como magnitud de regulación visc, aplicada sobre la presión de reacción absoluta de la reacción de hidroformilación, que se llevó a cabo en presencia del ligando L1.

5 De la pendiente de las líneas de regresión representadas se puede deducir la dependencia respecto a la presión en aproximación suficiente. De este modo, una modificación de presión de 6 bar conduce a una modificación de la magnitud de control visc en 0,5 mPas.

Ejemplo 4

10 Este ejemplo ilustrará el control de un proceso de hidroformilación con ayuda de la magnitud de regulación visc. A tal efecto se llevó a cabo la hidroformilación de una sustancia de empleo de di-n-buteno. La temperatura de reacción se ajustó a 140°C, y la presión de reacción se ajustó a 50 bar. El tiempo de residencia en el reactor ascendía aproximadamente a 180 minutos. Mediante modificación de las fracciones másicas de ligando básico y de control en la mezcla de ligandos alimentada se pudo influir sobre la selectividad de la reacción y, de este modo, sobre la viscosidad de DINP calculada a partir de la descarga de aldehídos. Además se muestra cómo se comporta la selectividad de hidroformilación en el caso de fluctuaciones del índice iso del di-n-buteno empleado, y cómo, con ayuda de la magnitud de regulación visc, se puede generar un producto aldehídico, cuya composición permanece constante dentro de límites definidos. En la tabla 8 se reúnen puntos de operación importantes de la campaña de ensayo, que aclaran los efectos según la invención:

20 Tabla 8: campaña de ensayo del ejemplo 4

Nº	Modificación de sistema o paso de regulación	Índice iso DnB	Proporción de ligando de control [% en moles]	Rendimiento de aldehído y alcohol [%]	visc calculada a partir del producto de ensayo [mPas]	visc del modelo de control [mPas]
1		1,038	75	81,6	85,1	
	visc < 88 mPas → Reducción de fracción de L1 a un 2% → sólo dosificación adicional de L2					88,3 ± 1,5
2		1,038	10	87,7	88,2	
	visc en el intervalo teórico → Mantenimiento de la actual proporción de ligandos (10 % de L1) → Dosificación de mezcla 10 % de L1 y 90 % de L2					87,1 ± 1,5
	Modificaciones de alimentación en la oligomerización → aumento del índice iso a 1,151					
3		1,151	10	90,2	94,3	
	visc > 94 mPas → Aumento de L1 a un 25 % → Dodificación de 50 % de L1 y 50 % de L2					92,2 ± 1,5

Nº	Modificación de sistema o paso de regulación	Índice iso DnB	Proporción de ligando de control [% en moles]	Rendimiento de aldehído y alcohol [%]	visc calculada a partir del producto de ensayo [mPas]	visc del modelo de control [mPas]
4		1,151	25	88,7	93,0	
	visc en el intervalo teórico → Mantenimiento de la actual proporción de ligandos (25% de L1) → Dosificación de mezcla 25 % de L1 y 75 % de L2					92,2 ± 1,5

Prescripción de trabajo para los ejemplos 5 a 7

5 La oligomerización se reajustó en un reactor tubular accionado por vía sensiblemente isotérmica con las siguientes dimensiones: longitud 4,0 m, diámetro interno 32,8 mm. Los reactores estaban equipados con una camisa doble para el termostatzado. Como portador de calor sirvió el producto Marlotherm de la firma Sasol. La reacción se llevó a cabo a una presión absoluta de 30 bar en la fase líquida. Como sustancia de empleo se empleó una mezcla de hidrocarburos que contenía los siguientes componente aislados, que se completan para dar un 100 % en peso:

1-buteno 0-20 % en peso

2-buteno 55-75 % en peso

10 Isobuteno < 1 % en peso

Isobutano < 2 % en peso

n-butano > 24 % en peso

15 Como catalizador se empleó un material que se había producido según el ejemplo 1 del documento WO2011/000697A1, y tratado adicionalmente según el ejemplo 4 de la misma publicación, y que estaba en uso ya desde hace 2000 horas. De este modo se reajustó un estado de operación de oligomerización promedio.

20 Tras la etapa de reacción, los oligómeros se separaron de los butanos y butenos no transformados, y se analizaron respecto a su composición. A tal efecto, para la identificación de los isómeros de esqueleto de octeno se empleó una analítica por GC hidrogenante, en la que las olefinas oligoméricas se hidrogenan en primer lugar para dar alcanos. Los alcanos obtenidos de este modo se separan entonces por cromatografía de gases y se detectan. Se puede diferenciar entre tres isómeros C8 relevantes: n-octano (formado a partir de n-octenos), metilheptano (formado a partir de metilheptenos) y dimetilhexano (formado a partir de dimetilhexenos). A partir de estos valores se calculó el índice iso, y a partir de éste se calculó a su vez la magnitud de regulación iso.

Una parte de la corriente que contiene butanos y butenos no transformados se devolvió al reactor previo. La parte de esta mezcla no recirculada se eliminó.

25 Para representar el proceso total considerado, la descarga de producto se recogió a intervalos (aproximadamente 500 g), y se sometió a una separación por destilación para separar la fracción de productos C₈ deseada de los butenos y butanos remanentes de menor punto de ebullición, no transformados, y los oligómeros de punto de ebullición más elevado, más pesados, y productos secundarios.

Ejemplo 5

30 Para el diseño de la regulación es necesaria una única determinación experimental de las dependencias entre la magnitud de regulación iso y los parámetros temperatura, o bien cantidad de recirculación. En el caso de la oligomerización, la determinación se llevó a cabo por medio de un plan de ensayo estadístico, que se había elaborado con ayuda del programa informático MiniTab. A base de este plan de ensayo se efectuaron las modificaciones de parámetros necesarias en la instalación de ensayo. Tras cada modificación se esperó hasta que la reacción se encontraba de nuevo en estado estacionario. Acto seguido se llevó a cabo el muestreo. El espacio paramétrico para el plan de ensayo se limitaba por las circunstancias técnicas de la instalación. De este modo, se pueden ajustar solo temperaturas entre 45 y 60°C, ya que a menores temperaturas la reacción se ralentiza demasiado, y a temperaturas más elevadas se puede producir una desactivación rápida del catalizador. La cantidad

ES 2 660 843 T3

de corriente de buteno/butano recirculable se puede variar de 0 a 400 gramos por hora. La composición de la corriente de materia prima se fijó arbitrariamente a un 0,6 hasta un 40 % en masa de 1-buteno, y las composiciones requeridas se mezclaron selectivamente.

El plan de ensayo y los resultados obtenidos se reúnen en la tabla 9.

Orden StdR	Orden de DIR	Tipo de punto	Bloque	Tra. [°C]	Reflujo [kg/h]	Conc. 1-buteno [% en masa]	conversión [%]	S(C8) [%]	Proporción nO	Proporción MH	Proporción DMH	índice iso
15	1		0	52.5	0.20	20.3	73.6	81.5	0.150	0.654	0.196	1.046
10	2		-1	60.0	0.20	20.3	83.4	79.0	0.150	0.645	0.204	1.054
1	3		1	48.0	0.08	8.6	61.4	81.5	0.146	0.648	0.206	1.059
20	4		0	52.5	0.20	20.3	73.6	81.5	0.150	0.654	0.196	1.046
3	5		1	48.0	0.32	8.6	67.8	84.3	0.145	0.656	0.199	1.054
14	6		-1	52.5	0.20	40.0	74.4	81.3	0.151	0.661	0.187	1.038
6	7		1	57.0	0.08	32.0	78.5	78.0	0.154	0.652	0.194	1.040
13	8		-1	52.5	0.20	0.6	73.6	81.5	0.143	0.628	0.229	1.085
8	9		1	57.0	0.32	32.0	81.5	81.3	0.150	0.657	0.192	1.042
18	10		0	52.5	0.20	20.3	73.6	81.5	0.150	0.654	0.196	1.046
12	11		-1	52.5	0.40	20.3	76.6	83.4	0.148	0.659	0.194	1.046
2	12		1	57.0	0.08	8.6	77.9	78.1	0.148	0.628	0.223	1.075
17	13		0	52.5	0.20	20.3	73.6	81.5	0.150	0.654	0.196	1.046
9	14		-1	45.0	0.20	20.3	59.4	84.2	0.146	0.663	0.191	1.045
4	15		1	57.0	0.32	8.6	81.3	81.3	0.146	0.642	0.211	1.065
16	16		0	52.5	0.20	20.3	73.6	81.5	0.150	0.654	0.196	1.046
19	17		0	52.5	0.20	20.3	73.6	81.5	0.150	0.654	0.196	1.046
7	18		1	48.0	0.32	32.0	68.7	84.1	0.148	0.665	0.187	1.040
5	19		1	48.0	0.08	32.0	49.9	83.7	0.147	0.667	0.186	1.039
11	20		-1	52.5	0.00	20.3	68.0	77.8	0.152	0.648	0.199	1.047

Orden StdR = orden estándar; orden de DIR = orden de paso; Temp. = temperatura; Conc. = concentración;
 S(C8) = selectividad para dar di-n-buteno

Tabla 9: plan de ensayo y resultados respecto al ejemplo 5

Los datos de ensayo obtenidos de este modo se valoraron según los métodos de diseño de ensayo estadístico (en inglés Design of Experiment). Ofrece una introducción detallada a los métodos del design of experiment, por ejemplo

Z. R. Lazic, Design of Experiments in Chemical Engineering, Wiley-VCH, 2004.)

5 A tal efecto se empleó igualmente el programa informático MiniTab, con cuya ayuda se calculó la denominada superficie activa a través de los diferentes parámetros. El programa da informaciones según la tabla 10 y 11:

Tabla 10: resultados para el índice iso

Término	Coficiente
Constante	113.814
Temperatura	-0.360474
Reflujo	-4.36236
Conc. Buteno	-0.00618174
Temperatura*temperatura	0.00518875
Conc. buteno*conc.buteno	0.00364209
Temperatura*conc.buteno	-0.00545420
Reflujo*conc. Buteno	0.174800

Tabla 11: resultados para la conversión

Término	Coficiente
Constante	-181.465
Temperatura	7.52134
Reflujo	237.263
Conc. Buteno	-1.70002
Temperatura*temperatura	-0.0510611
Temperatura*reflujo	-4.39695
Temperatura*conc.buteno	0.0272597
Reflujo*conc. Buteno	1.08140

Con ayuda de los términos y los coeficientes se puede formular una descripción de la superficie activa por medio de las siguientes dos ecuaciones (3) y (4):

$$iso = 113,814 - 0,360474 \cdot T - 4,36236 \cdot R - 0,0618174 \cdot w(1-B) + 0,00518875 \cdot T^2 + 0,0364209 \cdot w^2(1-B) - 0,00545420 \cdot T \cdot w(1-B) + 0,174800 \cdot R^2 \quad (3)$$

$$5 \quad conv = -181,465 + 7,52134 \cdot T + 237,263 \cdot R - 1,70002 \cdot w(1-B) - 0,0510611 \cdot T^2 - 4,39695 \cdot T \cdot R + 0,0272597 \cdot T \cdot w(1-B) + 1,08140 \cdot R \cdot w(1-B) \quad (4)$$

10 siendo iso y conv las magnitudes de regulación indicadas en la Figura 1. T representa la temperatura (en grados Celsius) del portador de calor con el que se tempera el reactor de oligomerización, R indica la cantidad de recirculación de butenos no transformados (en base a los experimentos indicada en kg/h), y w(1-B) indica la proporción másica de 1-buteno en la corriente de hidrocarburos C₄ empleada.

Ejemplo 6

15 Este ejemplo describirá una regulación de la oligomerización por medio de las magnitudes iso y conv. Los ensayos se llevaron a cabo en la misma instalación que el ejemplo 5. Ya que la instalación de ensayo que se encuentra disponible estaba equipada solo con reguladores manuales, en este caso se implementó la regulación de tal manera que, en primer lugar, se programaron los sistemas de ecuación para la regulación en un ordenador de control. En este ordenador se registraron también los resultados de análisis y otros datos de medida, en parte automáticamente, en parte manualmente (introducción mediante un trabajador). Se impusieron al ordenador determinadas medidas, por ejemplo que la conversión debía aumentar a al menos un 80 %, o que el índice iso del producto se debía situar entre 1,045 y 1,050. Basándose en estas medidas, el software de control ha generado una instrucción de regulación (por ejemplo aumento de temperatura a al menos 57°C), que se leyó entonces por un trabajador, y se programó en 20 los reguladores manuales de la instalación.

La tabla 12 muestra los resultados.

Nº	Modificación de sistema o paso de regulación	Contenido en 1-buteno en la alimentación [% en masa]	Temp. [°C]	Reflujo de butenos no transformados [kg/h]	Conversión de butenos [%]	Índice calculado a partir de producto	iso, o bien conv de la fórmula
1		24,7	50	0,2	69,6	1,042	3, o bien 4
							67,5
	Aumento de la conversión deseada → Aumento de la temperatura → magnitud objetivo conv > 80		Teórica				104,5
			>= 57				80,4
2		24,7	60	0,2	83,6	1,049	104,8
							84,4
	Reducción del índice iso en el caso de conversión > 80% de la deseada → Descenso de la temperatura, aumento del reflujo → magnitudes objetivo 80 < conv < 84, iso <= 104,5		Teórica	Teórico			104,3
			~55	>= 0,3			79,5

3		24,7	55	0,4	80,1	1,045	104,3
							81,4
	Mezcla de una corriente de productos C4 pobre en 1-buteno → descenso de la concentración de 1-buteno						
4		10,2	55	0,4	79,8	1,058	105,9
							78,3
	Reducción del índice iso → descenso de la temperatura, ajuste de reflujo → magnitud objetivo iso ≤ 105,0		Teórica	Teórico			105,0
			≤ 47	>= 0,4			71,6
5		10,2	45	0,4	68,9	1,050	104,9
							68,9

Tabla 12: resultados para el ejemplo 6

Ejemplo 7

El siguiente ejemplo mostrará que es especialmente ventajoso que los procesos parciales considerados oligomerización e hidroformilación no se observen por separado, sino como una unidad de proceso que se puede controlar conjuntamente con ayuda de algunas magnitudes, como iso y visc.

- 5 A tal efecto, la oligomerización se llevó a cabo como se describe anteriormente, y el producto di-n-buteno se liberó de impurezas de punto de ebullición más elevado y más reducido mediante destilación, y se puso a disposición para la hidroformilación. El dibuteno dispuesto se analizó como se describe anteriormente para la determinación del índice iso. Acto seguido se hidroformiló el dibuteno como se describe anteriormente, y los aldehídos producto
10 obtenidos se investigaron mediante cromatografía de gases para determinar la distribución de aldehídos a partir de la magnitud de regulación visc. Los datos de medida y análisis se recogieron en un ordenador de control y se valoraron con ayuda de las funciones de interacción descritas anteriormente. En base a determinados parámetros de marco (límites de parámetro de oligomerización e hidroformilación, así como mezclas de sustancias de empleo C₄ predeterminadas de manera arbitraria, y límites superiores e inferiores para la viscosidad DINP calculada), por parte del ordenador se generaron instrucciones de control para la hidroformilación y la oligomerización, que se ajustaron a
15 las instalaciones de ensayo por un trabajador. Tras ajuste de estados estacionarios se sometieron a ensayo las instalaciones. Por medio de los resultados se controló el éxito de la regulación y se realizó el siguiente paso de control. La tabla 13 muestra los resultados.

Nº	Modificación de sistema o especificaciones	Instrucción de control oligomerización	Contenido en 1-buteno en la alimentación [% en masa]	Temp. [°C]	Reflujo de butenos transformados [kg/h]	Conversión de butenos [%]	Índice iso del producto	iso, o bien conv de la fórmula 3, o bien 4	Instrucción de control hidroformilación	Proporción de ligando de control L1 [% en moles]	visc calculada a partir del producto de ensayo [mPas]	visc del modelo de control [mPas]
	Condiciones de entorno		0,6 - 40	45 - 60	0 - 0,4						90-92	
1			10,2	45	0,4	68,9	1,050			10	89,2	
		visc >= 90		Teórica	Teórico			107,1				
		conv >= 80		>=59	<= 0,2			81,3				
2			10,2	60	0,1	82,3	1,075			10	90,6	
	1-buteno 10,2→0,6%											
3			0,6	60	0,1	83,5	1,136			10	94,0	
		visc <= 92		Teórica	Teórico			109,4				→ 90,2
		conv >= 80		60	0,2-0,3							
4			0,6	60	0,2	84,1	1,113			10	93,2	
									visc <= 92	Teórica 25		Teórica <= 92
5			0,6	60	0,2	84,1	1,113			25	92,3	
		visc <= 90		Teórica	Teórico			107,8				
		conv ~ 80		55	0,4							→ 88,4
6			0,6	55	0,4	79,9	1,077			25	90,4	
	1-buteno 0,6→10,2%											

7			10,2	55	0,4	79,8	1,058		visc >= 90	25	89,3	<=92
										teórica		
										0,1		
8			10,2	55	0,4	79,8	1,058			0,1	91,2	
	1-buteno											
	10,2→24,7%											
9			24,7	55	0,4	80,1	1,045			0,1	90,3	

Tabla 13: resultados de ensayo respecto al ejemplo 7

Lista de signos de referencia

	C4	Mezcla de empleo
	[1]	Oligomerisierung
	C8	Dibuteno
5	[2]	Hidroformilación
	CO	Monóxido de carbono
	H2	Hidrógeno
	INAL	Mezcla de aldehídos
	[3]	Hidrogenación
10	INA	Mezcla de alcoholes (INA)
	[4]	Esterificación
	PSA	Anhídrido de ácido ftálico
	DINP	Mezcla de ésteres (ftalato de diisononilo)
	comp	Análisis de la composición
15	R1	Regulador de oligomerización
	calc1	Ordenador para la determinación del índice iso se controlan
	iso	Índice iso de dibuteno
	T	Temperatura de oligomerización
	conv	Conversión de oligomerización
20	R2	Regulador de hidroformilación
	calc2	Ordenador para la determinación de la viscosidad
	visc	Viscosidad aproximada de DINP
	p	Presión de hidroformilación
	cat	Composición de catalizador de hidroformilación

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción continua de una mezcla de alcoholes, en el que se somete una mezcla de empleo que contiene olefinas, cuya composición se modifica durante el tiempo, a una oligomerización bajo obtención de un oligómero, y al menos una parte de los oligómeros de olefina contenidos en el oligómero se cetonizan en una hidrofornilación en presencia de un sistema catalizador homogéneo, con monóxido de carbono e hidrógeno en aldehídos, de los cuales al menos una parte se hacen reaccionar mediante hidrogenación subsiguiente en la mezcla de alcoholes,
- 5
- caracterizado por que
- se determinan la composición del producto de oligomerización y la composición de los aldehídos,
- 10 la temperatura y/o la conversión de oligomerización se controlan en dependencia de la composición presente del producto de oligomerización,
- y por que la composición del sistema catalizador y/o la presión de hidrofornilación se controlan en dependencia de la composición presente de los aldehídos,
- 15 efectuándose al menos el control de hidrofornilación de modo que se mantiene constante una primera magnitud de regulación escalar calculada a partir de la composición de los aldehídos,
- tratándose, en el caso de la primera magnitud de regulación escalar, de una aproximación de la viscosidad de una mezcla de ésteres, que es obtenible mediante esterificación de la mezcla de alcoholes, o mediante transesterificación con ayuda de la mezcla de alcoholes,
- 20 efectuándose el control de oligomerización de modo que se mantiene constante una segunda magnitud de regulación escalar calculada a partir de la composición de los oligómeros de olefina,
- y tratándose, en el caso de la segunda magnitud de regulación escalar, de una aproximación del índice iso del producto de oligomerización.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
- caracterizado
- 25 por que la composición del producto de oligomerización y la composición de los aldehídos se determinan continuamente, y por que la oligomerización y/o la hidrofornilación se controlan continuamente.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2,
- caracterizado
- 30 por que también el control de la oligomerización se efectúa de modo que se mantiene constante la primera magnitud de regulación escalar calculada a partir de la composición de los aldehídos.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,
- caracterizado
- 35 por que la mezcla de empleo contiene olefinas con cuatro átomos de carbono, que se oligomerizan en el transcurso de la oligomerización para dar oligómeros de olefina con ocho, doce y dieciséis átomos de carbono, y por que los oligómeros de olefina con ocho átomos de carbono se separan y se hidrofornilan para dar aldehídos con nueve átomos de carbono.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4,
- caracterizado
- 40 por que la mezcla de empleo se compone de una combinación de las siguientes corrientes másicas de substancias, que se modifican dentro de los intervalos de corrientes másicas de substancias indicados, con una velocidad de modificación situada en el intervalo de velocidades de modificación indicado:

ES 2 660 843 T3

Substancia	Corriente másica de substancias	Velocidad de modificación
Isobuteno:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0.05 g/s ² a 0.05 g/s ²
1-buteno:	0 kg/s a 6 kg/s	- 0.30 g/s ² a 0.30 g/s ²
2-buten (cis + trans):	1 kg/s a 13 kg/s	- 0.30 g/s ² a 0.30 g/s ²
Isobutano:	0 kg/s a 3 kg/s	- 0.15 g/s ² a 0.15 g/s ²
n-butano:	1 kg/s a 7 kg/s	- 0.30 g/s ² a 0.30 g/s ²
Otras substancias:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0.05 g/s ² a 0.05 g/s ²

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

por que la oligomerización se efectúa en presencia de un catalizador de níquel heterogéneo.

5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, realizándose la oligomerización en régimen de circulación, de tal manera que una proporción del producto de oligomerización extraído de la oligomerización se devuelve a la oligomerización,

caracterizado

10 por que el control de la conversión de oligomerización se efectúa mediante modificación de la proporción de producto de oligomerización recirculado.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado

15 por que la hidroformilación se efectúa en presencia de un sistema catalizador homogéneo, que comprende rodio, así como potencialmente al menos dos ligandos monofosfito diferentes, efectuándose el control de la composición del sistema catalizador de hidroformilación mediante adición con dosificación de uno de ambos ligandos monofosfito en la hidroformilación.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8,

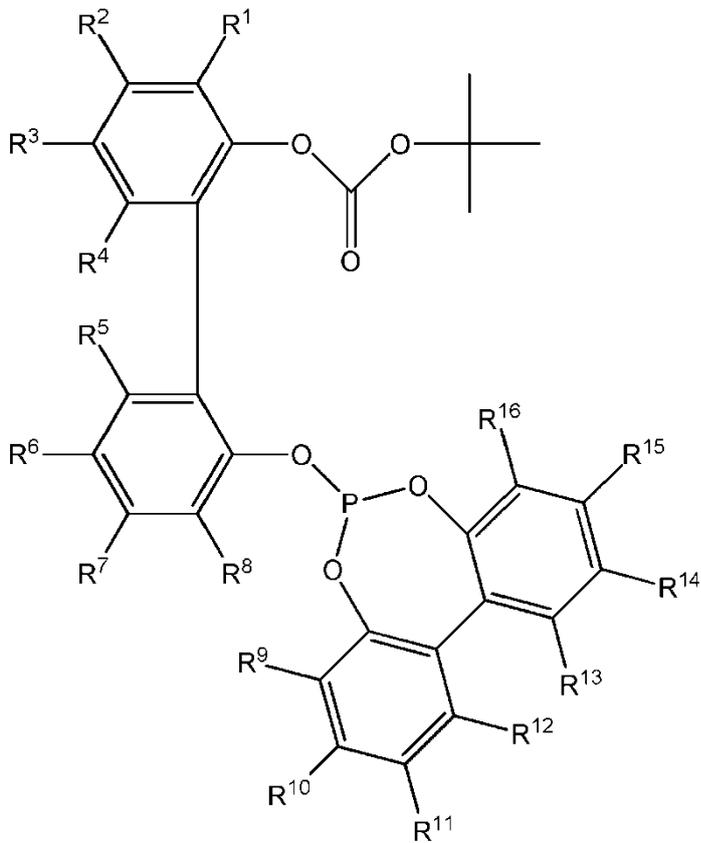
caracterizado

20 por que la adición con dosificación del ligando monofosfito se efectúa de modo que la proporción molar de la suma de todos los ligandos monofosfito respecto a rodio permanece constante, considerando pérdidas de ligando.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9,

caracterizado

25 por que el sistema catalizador homogéneo comprende exactamente dos ligandos monofosfito diferentes, tratándose, en el caso del primer ligando monofosfito, de un compuesto según la fórmula estructural II, y, en el caso del segundo ligando monofosfito, de un compuesto según la fórmula estructural Ia, Ib, o III:



1a

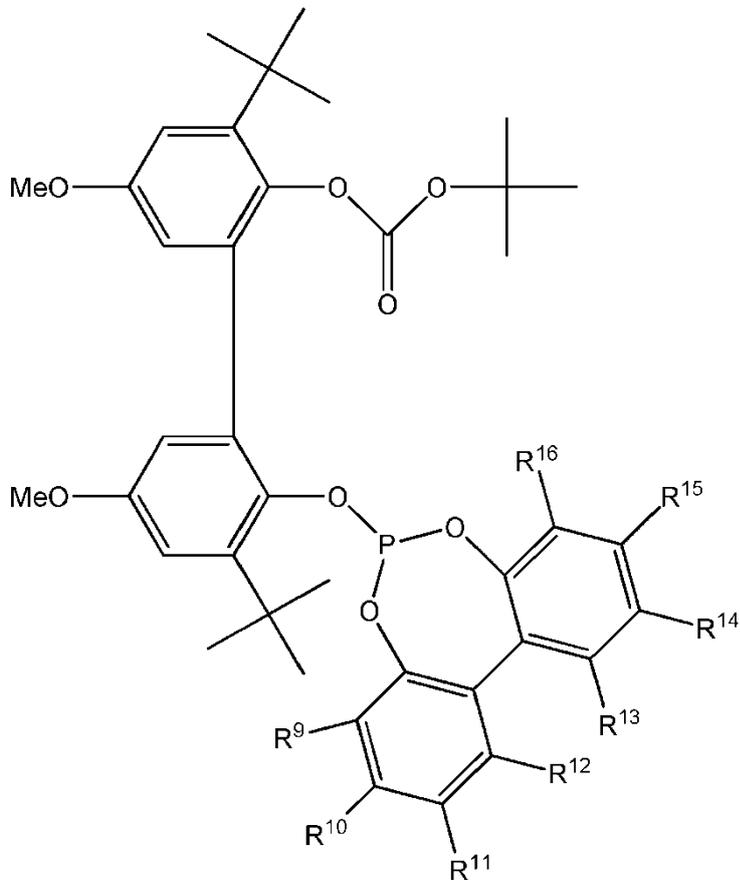
seleccionándose en la

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

- 5 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, halógeno, COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

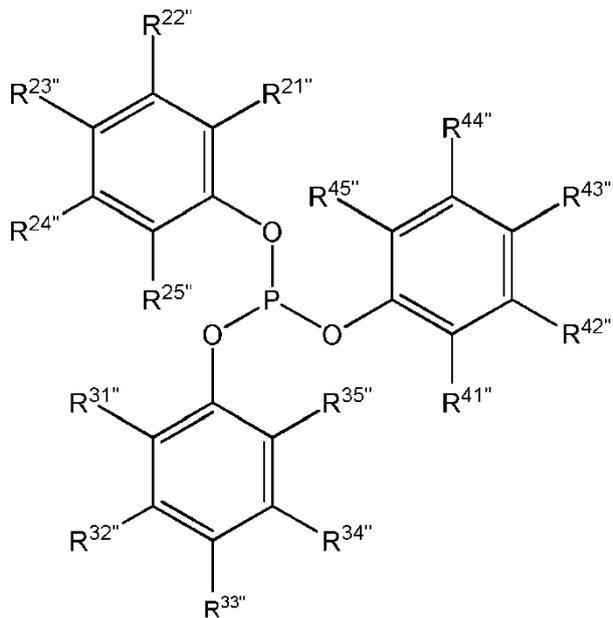
seleccionándose R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

- 10 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.



seleccionándose en Ib

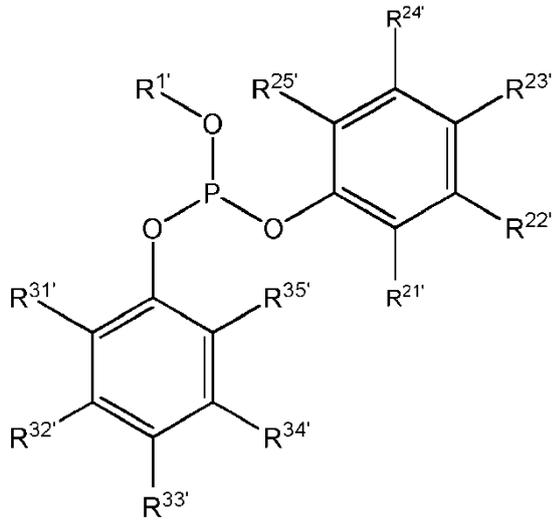
- 5 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.



seleccionándose en II

$R^{21''}$, $R^{22''}$, $R^{23''}$, $R^{24''}$, $R^{25''}$, $R^{31''}$, $R^{32''}$, $R^{33''}$, $R^{34''}$, $R^{35''}$, $R^{41''}$, $R^{42''}$, $R^{43''}$, $R^{44''}$, $R^{45''}$, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

- 5 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;



III

seleccionándose en III

R^1 a partir de:

- 10 -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, y

$R^{21'}$, $R^{22'}$, $R^{23'}$, $R^{24'}$, $R^{25'}$, $R^{31'}$, $R^{32'}$, $R^{33'}$, $R^{34'}$, $R^{35'}$, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH.

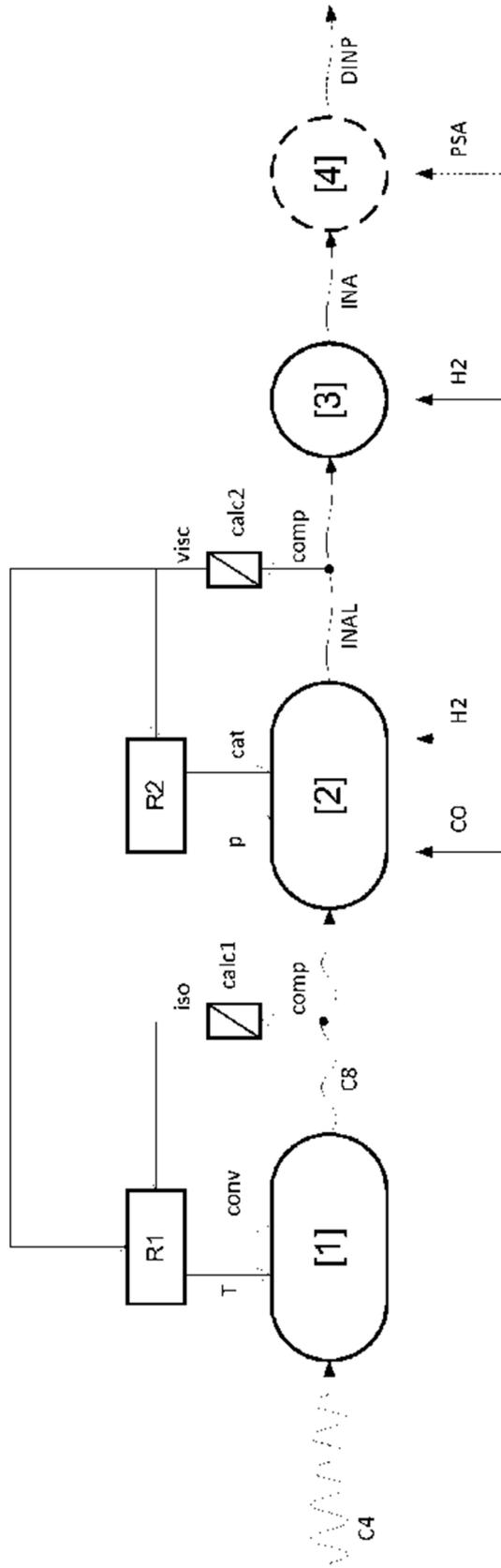


Fig. 1

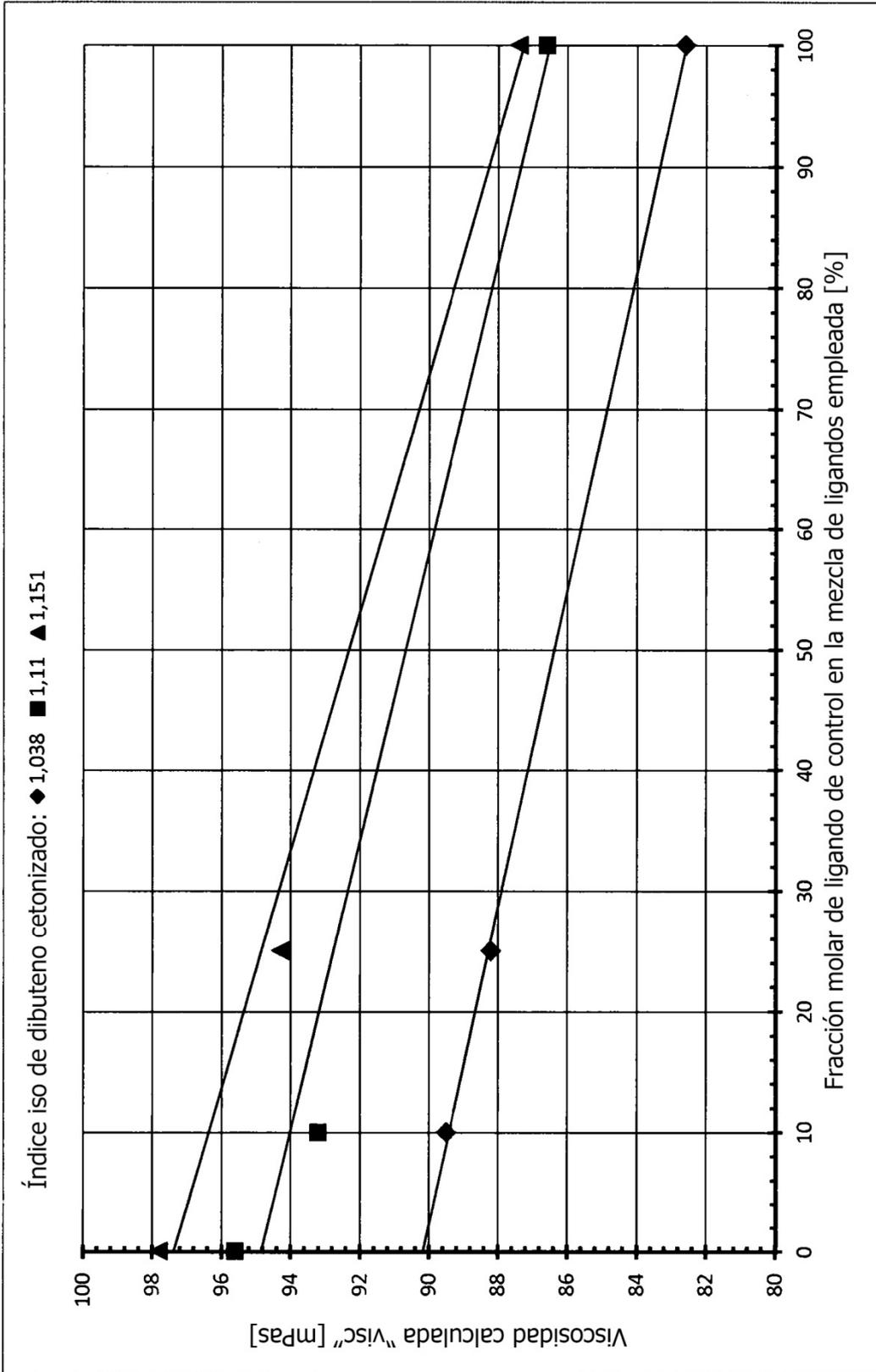
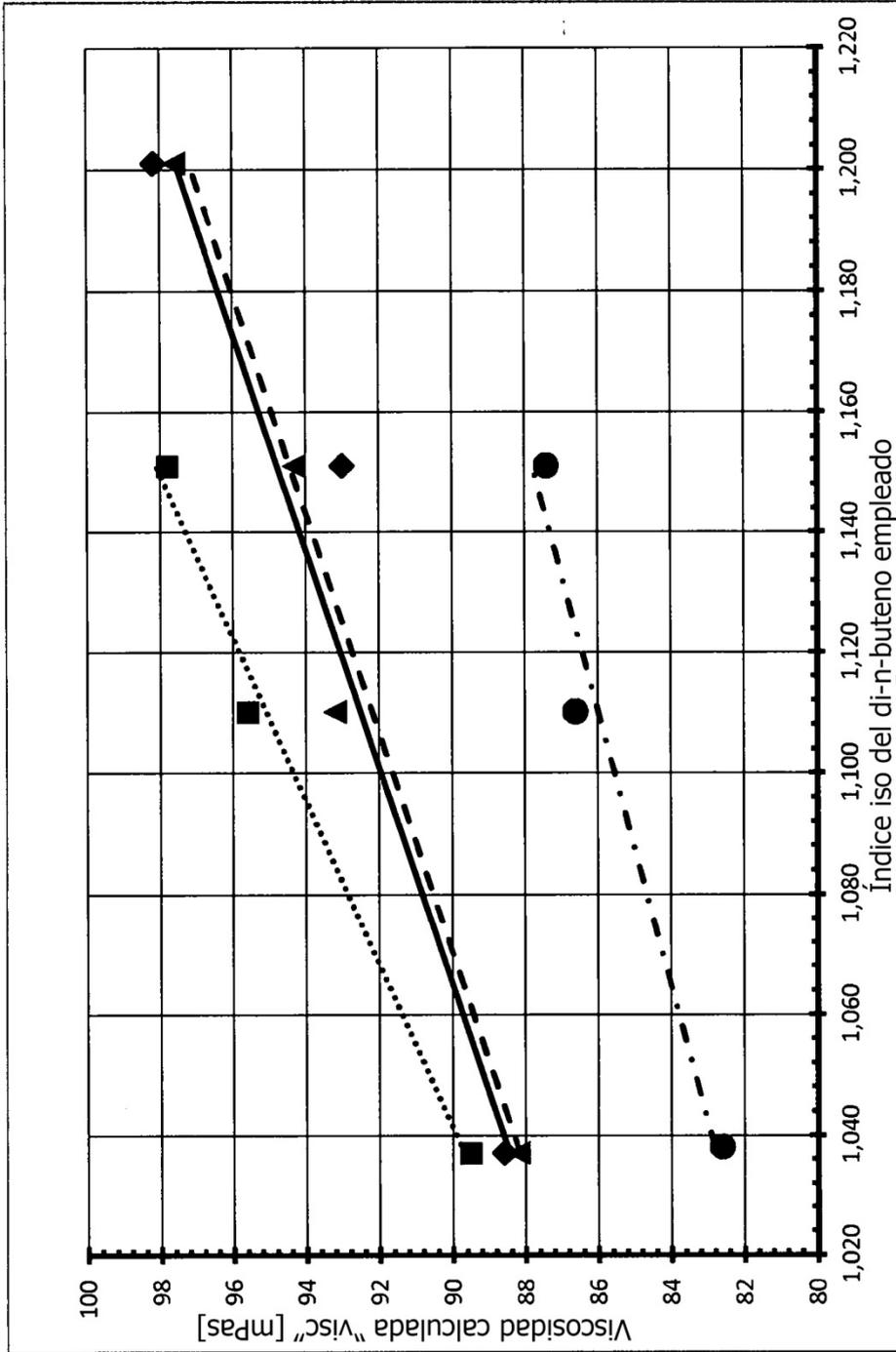
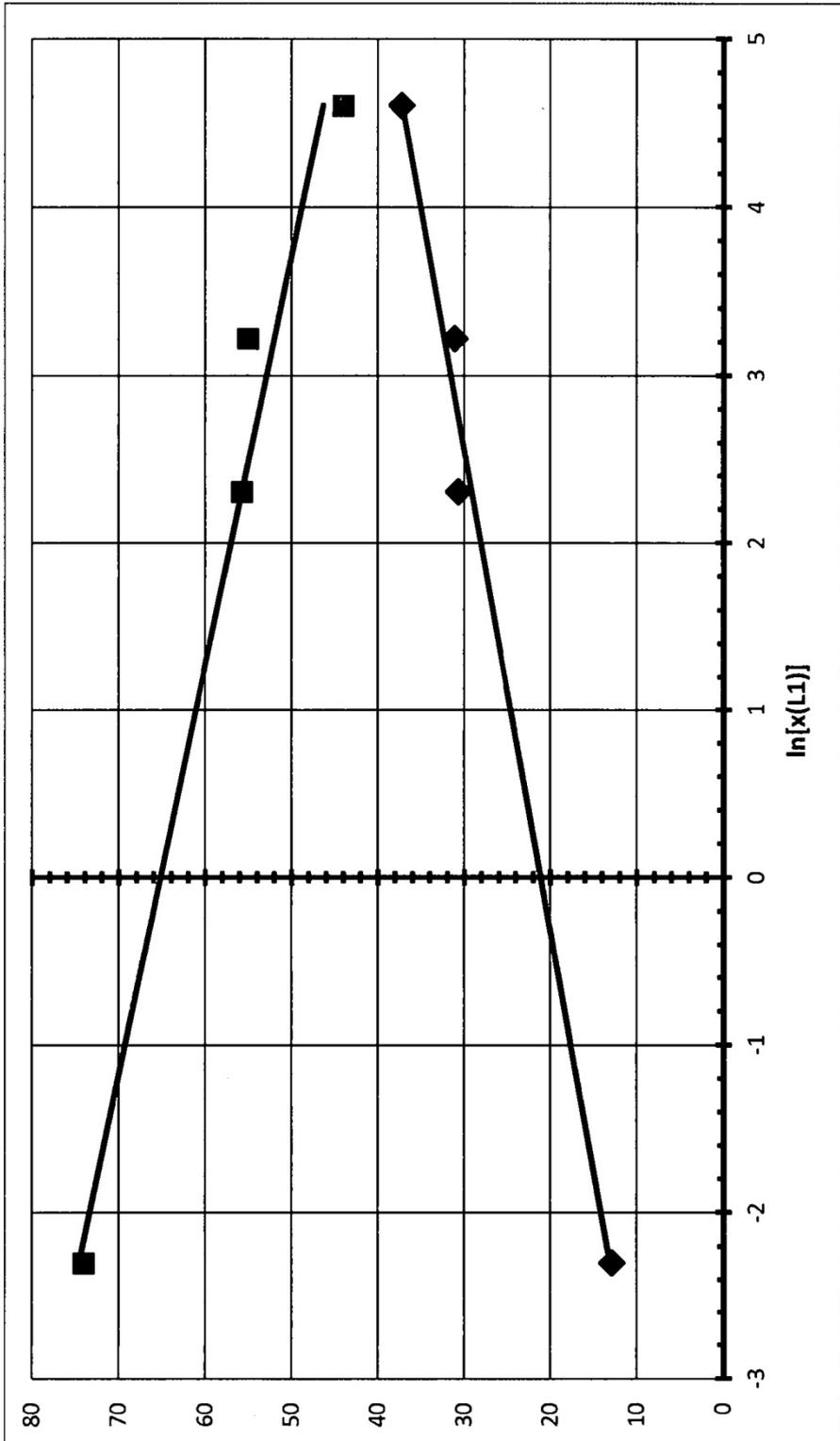


Fig. 2



● 100 % L1 ■ 100 % L2 ▲ 10 % L1 ◆ 25 % L1 ● 75 % L2

Fig. 3



■ Pendiente ◆ Sección de eje

Fig. 4

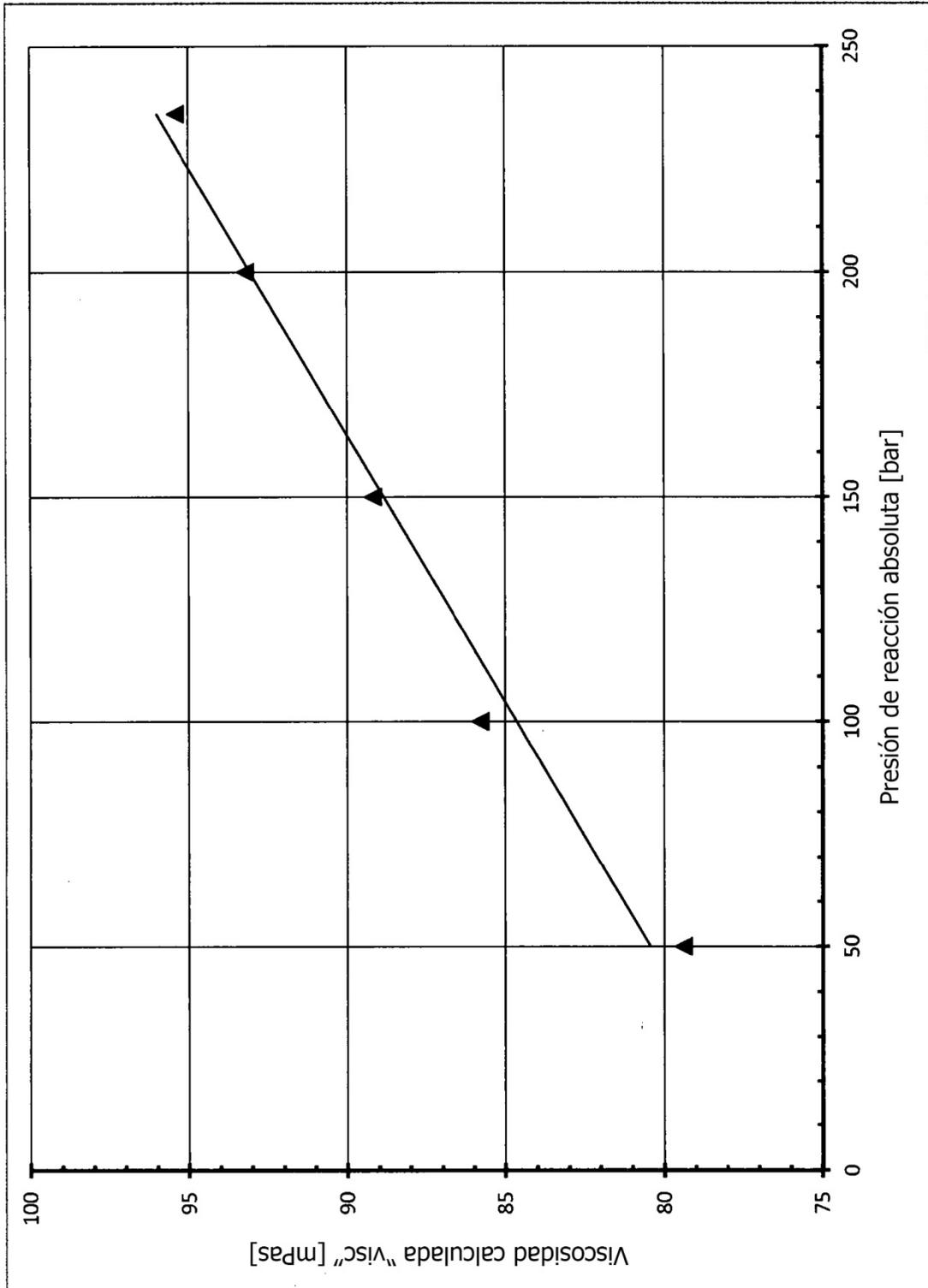


Fig. 5