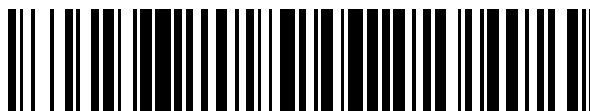


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 195**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/06** (2006.01)  
**C07C 2/08** (2006.01)  
**C07C 45/50** (2006.01)  
**C07C 4/02** (2006.01)  
**C07C 5/03** (2006.01)  
**C07C 5/48** (2006.01)  
**C07D 305/10** (2006.01)  
**C07C 2/10** (2006.01)  
**C07C 29/04** (2006.01)  
**C10G 50/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2014 PCT/EP2014/063374**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14207034**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2014 E 14732569 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3019457**

54 Título: **Oligomerización de corrientes C<sub>4</sub> con un contenido mínimo en 1-buteno**

30 Prioridad:

**27.06.2013 DE 102013212481**

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

**19.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEITZ, STEPHAN;  
GEILEN, FRANK;  
MASCHMEYER, DIETRICH y  
STOCHNIOL, GUIDO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 682 195 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Oligomerización de corrientes C<sub>4</sub> con un contenido mínimo en 1-buteno

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento según el preámbulo de la reivindicación 1. Un procedimiento de este tipo se conoce como "proceso OCTOL".

10 Por oligomerización se entiende la reacción de hidrocarburos consigo mismos, generándose de manera correspondiente hidrocarburos de cadena más larga. Pueden oligomerizarse en particular olefinas (= alquenos), es decir hidrocarburos alifáticos que presentan al menos un doble enlace de carbono en la molécula. Así, por ejemplo, mediante la oligomerización de dos olefinas con tres átomos de carbono (dimerización) puede construirse una olefina con seis átomos de carbono. Por el contrario, si tres olefinas se unen con tres átomos de carbono entre sí (trimerización), se genera una olefina con nueve átomos de carbono. Si se someten butenos – es decir olefinas con cuatro átomos de carbono – a una oligomerización, se generan a este respecto esencialmente olefinas con ocho  
15 átomos de carbono (en lo sucesivo olefinas C<sub>8</sub>, denominadas por lo demás también a menudo "dibutenos"), olefinas con doce átomos de carbono (olefinas C<sub>12</sub>, "tributenos") así como en menor medida olefinas con más de doce átomos de carbono (olefinas C<sub>12+</sub>).

20 La invención se refiere exclusivamente a la oligomerización de olefinas C<sub>4</sub>, en la que mediante dimerización y trimerización se generan predominantemente olefinas C<sub>8</sub> y C<sub>12</sub>.

A las olefinas C<sub>4</sub> pertenecen las cuatro sustancias isoméricas 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e isobuteno. A este respecto, 1-buteno y los dos 2-butenos pertenecen al grupo de los butenos lineales, mientras que el isobuteno representa una olefina ramificada. Las olefinas C<sub>4</sub> lineales 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno se agrupan  
25 también como "n-butenos".

Una revisión actual de las propiedades químicas y físicas de los butenos así como de su procesamiento técnico y valorización la ofrecen:

- 30 • F. Geilen, G. Stochniol, S. Peitz y E. Schulte-Koerne: Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (2013)

Los butenos se producen durante el craqueo de fracciones de petróleo en un craqueador de vapor o en un craqueador catalítico fluido (FCC). Sin embargo, a este respecto los butenos no se obtienen de manera pura sino como el denominado "corte C<sub>4</sub>". Esto es una mezcla de diferente composición según la procedencia de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono, que además de olefinas C<sub>4</sub> también contiene hidrocarburos C<sub>4</sub> saturados (alcanos). Por lo demás pueden estar contenidas trazas de hidrocarburos con más o menos de cuatro átomos de carbono (por ejemplo, pero no exclusivamente, propano y/o pentenos) y otras sustancias auxiliares orgánicas o inorgánicas. Una fuente alternativa para butenos son, por ejemplo, procesos químicos, tal como la  
40 deshidrogenación de butanos, así como la conversión fermentativa o pirólítica de las materias primas renovables.

Los alcanos son hidrocarburos, en los que los átomos de carbono están unidos entre sí exclusivamente a través de enlaces sencillos y que debido a este enlace sencillo son claramente menos reactivos que las olefinas correspondientes. Por tanto, los alcanos apenas se utilizan, a diferencia de las olefinas, como sustancia de partida para reacciones químicas, sino que sirven en la mayoría de los casos como combustible o propelentes. A los alcanos C<sub>4</sub> pertenecen n-butano e isobutano. Los butanos están contenidos en la mayoría de los cortes C<sub>4</sub> disponibles industrialmente y se comportan de manera inerte en la oligomerización.  
45

La producción de olefina C<sub>8</sub> y de olefina C<sub>12</sub> a partir de los butenos contenidos en los cortes C<sub>4</sub> es económicamente atractiva y se lleva a cabo por ese motivo a escala industrial. Las olefinas C<sub>8</sub> obtenidas pueden hacerse reaccionar por medio de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno para dar aldehídos C<sub>9</sub>, que pueden procesarse adicionalmente mediante una hidrogenación posterior para dar alcoholes C<sub>9</sub>. Los alcoholes C<sub>9</sub> representan a su vez una sustancia de partida deseada para la producción de plastificantes para PVC. De manera análoga se procesan adicionalmente las olefinas C<sub>12</sub> que se generan durante la oligomerización de tres butenos mediante hidroformilación e hidrogenación para dar alcoholes C<sub>13</sub>. Los alcoholes C<sub>13</sub> son un producto intermedio para la producción de sustancias activas para el lavado. Dado que la demanda de olefinas con más de doce átomos de carbono es claramente menor que la de olefinas de ocho o doce átomos de carbono, la presente oligomerización de olefinas C<sub>4</sub> se lleva a cabo de tal manera que se generan esencialmente olefinas C<sub>8</sub> y olefinas C<sub>12</sub>.  
50

Un procedimiento llevado a la práctica industrialmente para la oligomerización de olefinas C<sub>4</sub> es el denominado "proceso OCTOL". La descripción detallada del mismo se encuentra en la bibliografía no de patentes, por ejemplo en:  
55

- 60 • B. Scholz: The HÜLS OCTOL Process: Heterogeneously catalyzed dimerization of n-butenes and other olefins. Convención de la DGMK en Karlsruhe, publicado en Erdöl, Ergas, Kohle, abril de 1989, páginas 21 y 22.  
65

• R.H. Friedlander, D.J. Ward, F. Obenaus, F. Nierlich, J. Neumeister: Make plasticizer olefins via n-butene dimerization. Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, páginas 31 a 33.

• F. Nierlich: Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing, febrero de 1992, páginas 45 a 46.

5 Dentro de la bibliografía de patentes, por ejemplo, el documento DE102008007081A1 describe una oligomerización que se basa en el proceso OCTOL. El documento EP1029839A1 describe un procedimiento para el fraccionamiento de las olefinas C<sub>8</sub> que se generan en el proceso OCTOL.

10 El proceso OCTOL se realiza por regla general en múltiples etapas con ayuda de una cascada de reactores, que comprende un número de zonas de reacción o reactores conectados unos detrás de otros correspondiente al número de etapas. Entre las zonas de reacción individuales está prevista en cada caso una columna de destilación, que separa los oligómeros del oligomerizado generados anteriormente de los butenos sin reaccionar y los descarga. Los butenos sin reaccionar se recirculan parcialmente a la oligomerización anterior y otra parte se suministra a la  
15 oligomerización siguiente. Por consiguiente, el proceso OCTOL comprende una secuencia de etapas por la que se pasa múltiples veces, que se compone de las cuatro etapas individuales:

a) proporcionar una mezcla de hidrocarburos que contiene buteno;

20 b) oligomerización;

c) separar los butenos sin reaccionar del oligomerizado;

d) recircular una parte de los butenos sin reaccionar a la oligomerización anterior o la otra parte a la  
25 oligomerización posterior.

Mediante la recirculación de los butenos sin reaccionar, en las primeras etapas predomina siempre un exceso de butenos, de modo que en las etapas de oligomerización individuales nunca se alcanza una conversión completa a olefinas C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub> y C<sub>12+</sub>. Solo todo el proceso OCTOL, realizado según la rentabilidad en de dos a seis etapas, puede  
30 conducir en total a una conversión prácticamente completa de los butenos utilizados.

Un procedimiento de múltiples etapas adicional para la oligomerización de olefinas C<sub>4</sub> se conoce por el documento WO99/25668 o por el documento DE10015002A1. En este caso se pone en práctica una dilución de las corrientes de olefina proporcionadas mediante butanos recirculados, para simplificar la evacuación de calor de la reacción exotérmica a través de la descarga del reactor.  
35

Según la manera en la que se unen las moléculas de n-buteno individuales en el transcurso de la oligomerización, se obtiene un oligomerizado con un diferente grado de ramificación. El grado de ramificación se describe mediante el isoíndice, que indica el número medio de grupos metilo por molécula C<sub>8</sub> en la mezcla de isómeros. El isoíndice para dibuteno se define tal como sigue:  
40

$$\text{Isoíndice} = (\text{porcentaje en peso de metilheptenos} + 2 \cdot \text{porcentaje en peso de dimetilhexenos}) / 100$$

Así, los n-octenos contribuyen con 0, los metilheptenos con 1 y los dimetilhexenos con 2 al isoíndice de una mezcla de productos de olefinas C<sub>8</sub>. Cuanto menor sea el isoíndice, menos ramificada es la estructura de las moléculas dentro de la mezcla.  
45

Para las propiedades del plastificante desempeña ahora un papel decisivo el grado de ramificación de la mezcla de partida olefínica, que se usa para la producción del alcohol plastificante: cuanto mayor sea la linealidad de la mezcla de olefinas C<sub>8</sub>, mejor serán las propiedades del alcohol plastificante C<sub>9</sub> producido a partir de la misma. Por consiguiente, en la producción de dibuteno como producto de partida para alcoholes plastificantes se pretende realizar la oligomerización de tal manera que se obtenga una mezcla de productos C<sub>8</sub>, cuyo isoíndice sea lo más pequeño posible.  
50

Así, por ejemplo, en el documento EP1029839A1, el fraccionamiento de los oligomerizados está configurado de tal manera que la mezcla de productos C<sub>8</sub> separada presenta un isoíndice lo más reducido posible.  
55

Sin embargo, en el documento WO99/25668A1 se consigue un isoíndice menor porque se recirculan tales cantidades del butano separado del oligomerizado y del buteno sin reaccionar a la oligomerización, que el contenido máximo en oligómeros en la mezcla de reacción que ha reaccionar no supera el 25% en peso en ningún punto de la cascada de reactores.  
60

Ambos procedimientos utilizan como mezcla de partida para la oligomerización en cada caso un "refinado II", que presenta un alto porcentaje de 1-buteno. Por "refinado II" se entiende generalmente una mezcla de butano/buteno, que se obtiene a partir de "cortes C<sub>4</sub>", que proceden de craqueadores de vapor y de los que ya se separaron butadieno e isobuteno. Así, el refinado II típico contiene alrededor del 30% en peso de 1-buteno.  
65

Puede mostrarse que un alto porcentaje de 1-buteno en la mezcla de hidrocarburos proporcionada tiene un efecto favorable sobre la linealidad del oligomerizado.

- 5 Por tanto, no resulta sorprendente que el documento WO99/25668A1 partiendo de la materia prima refinado II produzca mezclas de productos C<sub>8</sub>, cuyo isoíndice es menor de 1.

10 También Nierlich destaca en su ensayo citado anteriormente "Oligomerize for better gasoline", que el refinado II es más adecuado como sustancia de partida para una oligomerización que el refinado III. El "refinado III" se obtiene mediante la separación de 1-buteno del refinado II, por lo que su contenido en 1-buteno es claramente menor que el del refinado II.

15 Nierlich solo considera el FCC-C<sub>4</sub> como adecuado para la producción de dibuteno tras una hidroisomerización previa:

• F. Nierlich: Integrated tert. butyl Alcohol/Di-n-butenes Production from FCC C<sub>4</sub>'s. Erdöl, Erdgas, Kohle. Año 103 (1987), páginas 486 a 489.

20 Sin embargo, debido a la escasez de materias primas que se ha producido entretanto, el refinado II producido petroquímicamente ya no está disponible en grandes cantidades ni en condiciones favorables en todas partes. Así, fuentes de materias primas alternativas proporcionan mezclas de olefinas C<sub>4</sub>, que parcialmente casi ya no contienen nada de 1-buteno, sino predominantemente 2-buteno.

25 Por tanto, era un objetivo de la invención indicar un procedimiento para la oligomerización de butenos, con el que puedan producirse olefinas C<sub>8</sub> con un isoíndice bajo, favorable para la producción de plastificantes, incluso cuando la corriente C<sub>4</sub> que debe utilizarse contenga el 1-buteno que favorece la linealidad meramente en cantidades mínimas. Además, el proceso deseado debe presentar una alta selectividad hacia las olefinas C<sub>8</sub>, para dimerizar una cantidad lo más grande posible de los butenos utilizados; las reacciones para dar oligómeros C<sub>12</sub> y C<sub>12+</sub> deben minimizarse a ser posible.

30 Se ha encontrado ahora que con un procedimiento de oligomerización del tipo mencionado al principio pueden alcanzarse el objetivo planteado, cuando en la secuencia de etapas realizada por primera vez la conversión de butenos equilibrada directamente a través de la primera zona de reacción se limita a un primer valor límite, que se encuentra entre el 5 y el 40% en peso.

35 Así pudo mostrarse sorprendentemente que una limitación de la conversión en la primera etapa conduce a mezclas de productos C<sub>8</sub> con un isoíndice menor de 1,2, incluso cuando en la secuencia de etapas realizada por primera vez la concentración de 1-buteno basada en la concentración de butenos lineales en la mezcla de hidrocarburos es menor o igual a la concentración de equilibrio de 1-buteno que resulta de la temperatura de reacción de la secuencia de etapas realizada por primera vez dentro de la fracción de los butenos lineales contenidos en la mezcla de hidrocarburos proporcionada por primera vez.

45 Este hallazgo es sorprendente porque hasta la fecha no se había informado de ningún procedimiento de oligomerización de buteno, que incluso en el caso de concentraciones de 1-buteno tan reducidas en la alimentación de la oligomerización condujese todavía a una mezcla de productos C<sub>8</sub> con un isoíndice aceptable. Así, en el estado de la técnica se habían recomendado únicamente procedimientos de oligomerización, que tenían por objetivo una alta conversión y por ello perseguían temperaturas de reacción lo más altas posible. Dado que en el pasado se había utilizado exclusivamente corrientes C<sub>4</sub> con un alto contenido en 1-buteno, no obstante, pudieron obtenerse mezclas de oligómeros C<sub>8</sub> ligeramente ramificados.

50 Preferiblemente, la conversión equilibrada directamente a través de la primera zona de reacción se limita en la primera etapa a del 10 al 38% en peso y de manera muy especialmente preferible a un primer valor límite de entre el 10 y el 36% en peso.

55 Por conversión se entiende la proporción en masa porcentual de los butenos, que se convierte dentro del límite de equilibrio considerado en oligómeros de buteno.

60 Por tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para la producción de olefinas C<sub>8</sub> y de olefinas C<sub>12</sub> mediante la oligomerización de butenos, que comprende la siguiente secuencia de etapas:

- a) proporcionar una mezcla de hidrocarburos que contiene al menos un 2-buteno así como al menos un buteno lineal adicional, diferente de este 2-buteno;
- b) oligomerizar una parte de los butenos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar olefinas C<sub>8</sub> y para dar olefinas C<sub>12</sub> y dado el caso para dar olefinas C<sub>12+</sub> mediante la puesta en contacto de la mezcla de hidrocarburos con un catalizador de oligomerización dispuesto en una zona de reacción a una temperatura

de reacción que predomina en la zona de reacción obteniendo un oligomerizado que contiene los oligómeros producidos y los butenos sin reaccionar;

c) separar los butenos sin reaccionar del oligomerizado;

d) recircular opcionalmente una parte de los butenos separados, sin reaccionar, a la oligomerización anterior;

en el que la secuencia de etapas se realiza al menos una vez incluyendo la etapa de "recircular",

realizándose el procedimiento con la condición de

que en la secuencia de etapas realizada por primera vez la concentración de 1-buteno basada en la concentración de butenos lineales en la mezcla de hidrocarburos sea menor o igual a la concentración de equilibrio de 1-buteno que resulta de la temperatura de reacción de la secuencia de etapas realizada por primera vez dentro de la fracción de los butenos lineales contenidos en la mezcla de hidrocarburos proporcionada por primera vez,

y que las olefinas  $C_8$  producidas se obtengan como una mezcla de productos  $C_8$ , cuyo isoíndice es menor de 1,2,

alcanzándose este objetivo

porque en la secuencia de etapas realizada por primera vez la conversión de butenos equilibrada directamente a través de la primera zona de reacción se limita a un primer valor límite de entre el 5 y el 40% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 10 y el 38% en peso y de manera muy especialmente preferible entre el 10 y el 36% en peso.

A este respecto, la limitación de la conversión en las etapas individuales tiene lugar según la invención mediante una limitación estricta de la temperatura de reacción dentro de las etapas individuales y/o una gestión estricta del ciclo. Mediante temperaturas de reacción bajas y una alta proporción de recirculación se limita eficazmente la conversión de butenos equilibradas directamente en la zona de reacción.

Para a pesar de la fuerte limitación de la conversión en la primera etapa conseguir una conversión de buteno suficientemente alta a lo largo del proceso total, se requiere un número correspondientemente alto de etapas de reacción o secuencias de etapas. Sin embargo, el número de etapas no puede seleccionarse infinitamente alto, dado que esto aumentaría significativamente los costes de inversión y de funcionamiento de la instalación de oligomerización y con ello haría que el proceso total no fuese rentable.

Por tanto, en algunas situaciones de inversión puede ser rentable llevar a cabo un proceso de dos etapas, en el que la secuencia de etapas "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" se realice al menos dos veces sucesivamente, limitándose en la segunda secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la segunda zona de reacción a un segundo valor límite de entre el 5 y el 50% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 10 y el 40% en peso.

Si se requieren conversiones totales mayores, el procedimiento puede ejecutarse en tres etapas, de modo que la secuencia de etapas "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" se realiza tres veces sucesivamente, limitándose en la tercera secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la tercera zona de reacción a un tercer valor límite de entre el 5 y el 65% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 20 y el 60% en peso.

Un aprovechamiento aún mejor de las sustancias utilizadas se consigue en el caso de una oligomerización de cuatro etapas, en la que la secuencia de etapas "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" se realiza cuatro veces sucesivamente, limitándose en la cuarta secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la cuarta zona de reacción a un cuarto valor límite de entre el 5 y el 80% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 20 y el 70% en peso.

Una oligomerización de cinco etapas, en la que la secuencia de etapas "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" se realiza cinco veces sucesivamente, se encontrará con los costes de materia prima y de inversión actuales en el límite de la rentabilidad, de modo que hoy en día se prefiere más bien una gestión del procedimiento de cuatro etapas. Sin embargo, dado que en el futuro también podrá ser absolutamente rentable una oligomerización de cinco etapas, se indica que en la quinta secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la quinta zona de reacción debe limitarse a un quinto valor límite de entre el 5 y el 95% en peso, encontrándose el quinto valor límite preferiblemente entre el 20 y el 80% en peso.

Según el número de las etapas de reacción seleccionadas, tras la realización de todas las secuencias de etapas se consigue una conversión total de butenos, que se encuentra entre el 5 y el 100% en peso. En particular, el número de etapas se selecciona de tal manera que se consigue una conversión total de entre el 20 y el 100% en peso y de manera muy especialmente preferible entre el 30 y el 95% en peso.

5 Como ya se ha mencionado, la conversión puede limitarse eficazmente mediante una disminución de la temperatura de reacción en la respectiva oligomerización. Una temperatura de reacción baja en el sentido de la invención se encuentra entre 40°C y 140°C. Sin embargo, la temperatura de reacción en las oligomerizaciones individuales se limita preferiblemente a valores de entre 45°C y 120°C y de manera muy especialmente preferible entre 50°C y 100°C.

10 La limitación de temperatura tiene lugar preferiblemente mediante el enfriamiento de la zona de reacción por medio de un medio de enfriamiento externo, que no está presente en sí mismo en la oligomerización. El calor de reacción se transmite a través del límite de la zona de reacción (por regla general la pared de reactor) al medio de enfriamiento. Como medio de enfriamiento se prefiere agua. Alternativamente puede utilizarse un aceite portador térmico orgánico, tal como por ejemplo Marlotherm® de Sasol Germany GmbH.

15 Preferiblemente, el procedimiento se gestiona de tal manera que en cuanto a las olefinas C<sub>8</sub> producidas se consigue una selectividad de más del 80, en particular más del 82 y de manera muy especialmente preferible más del 84% en peso. Esto significa que más de dichos porcentajes en peso de los oligómeros producidos son olefinas C<sub>8</sub>. Por tanto, se minimiza la reacción hacia las olefinas C<sub>12</sub> y C<sub>12+</sub>, lo que en última instancia se consigue también mediante las temperaturas bajas.

20 Al igual que los butenos utilizados se encuentran en diferentes isómeros estructurales, también se forman olefinas C<sub>8</sub> con diferentes isómeros estructurales. Por consiguiente, en el caso de las olefinas C<sub>8</sub> producidas se trata por regla general de n-octenos, metilheptenos y dimetilhexenos. Para conseguir un isoíndice favorable para la producción de plastificantes, las olefinas C<sub>8</sub> producidas deben estar compuestas de manera que sumen el 100% en peso tal como sigue:

25

n-octenos:	del 10 al 25% en peso, preferiblemente del 12 al 20% en peso y de manera especialmente preferible del 14 al 20% en peso;
metilheptenos:	del 50 al 80% en peso, preferiblemente del 55 al 75% en peso y de manera especialmente preferible del 60 al 70% en peso;
dimetilhexenos:	del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 10 al 25% en peso y de manera especialmente preferible del 10 al 20% en peso.

Con una composición de este tipo se consigue entonces una mezcla de productos C<sub>8</sub>, cuyo isoíndice se encuentra por debajo de 1,1 y de manera muy especialmente preferible por debajo de 1,05.

30 Como ya se ha mencionado, el procedimiento según la invención se caracteriza porque permite el procesamiento de corrientes C<sub>4</sub> con un contenido mínimo en 1-buteno para dar una mezcla de productos C<sub>8</sub> altamente lineal. En particular, resulta destacable que el contenido en 1-buteno con respecto a los 2-butenos puede encontrarse por debajo del equilibrio termodinámico de los butenos lineales; determinado según las condiciones dentro de la primera secuencia de etapas.

35 Por tanto, pueden utilizarse mezclas de utilización C<sub>4</sub> con un porcentaje extremadamente reducido de 1-buteno. La invención permite incluso el uso de mezclas de utilización C<sub>4</sub>, que prácticamente están libres de 1-buteno. Con ello, el procedimiento de oligomerización según la invención está mejor adaptado a las situaciones de materias primas actuales que el proceso OCTOL convencional.

40 Por consiguiente, en el caso de la mezcla de hidrocarburos proporcionada por primera vez se trata preferiblemente de una mezcla de eductos con la siguiente composición, que suma el 100% en peso:

1-buteno:	menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso y de manera especialmente preferible menos del 2% en peso;
2-butenos:	del 20 al 90% en peso
isobuteno:	menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso
n-butano:	menos del 80% en peso
isobutano:	menos del 80% en peso
otros:	menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso

45 Una mezcla de eductos de este tipo puede ser por ejemplo un refinado III o una corriente C<sub>4</sub> no refinada procedente de un craqueador catalítico fluido.

50 Dado que el procedimiento de oligomerización según la invención está previsto para la utilización a escala industrial, es apropiado de manera ilimitada para hacerse funcionar de manera continua. Por consiguiente, se realiza preferiblemente en una instalación, dentro de la que a cada secuencia de etapas realizada está asociada exactamente una zona de reacción. Una instalación de este tipo la representa una cascada de reactores. A este respecto, la zona de reacción puede estar formada por uno o por varios reactores, que están interconectados en

paralelo o en serie. Para la definición de una secuencia de etapas en el sentido de la presente invención no es decisivo el número de reactores, sino el número de combinaciones de oligomerización y separación posterior.

5 Se sobreentiende que en cada secuencia de etapas recorrida excepto la última secuencia de etapas la parte no recirculada de los butenos separados, sin reaccionar, se proporciona como mezcla de hidrocarburos para la secuencia de etapas siguiente.

10 La parte no recirculada de los butenos separados, sin reaccionar, de la última secuencia de etapas no se somete por consiguiente a una oligomerización adicional, sino que se usa de otro modo. Son apropiadas en este caso las siguientes posibilidades de valorización:

- a) hidrogenación completa obteniendo una mezcla de butano;
- 15 b) deshidrogenación oxidativa o no oxidativa para dar butadieno;
- c) hidroformilación para dar pentanales;
- d) oxidación en particular para dar anhídrido del ácido maleico;
- 20 e) metátesis;
- f) hidratación para dar butanoles;
- g) alquilación;
- 25 h) isomerización;
- i) adición de alcoholes para dar éteres;
- 30 j) carbonilación;
- k) craqueo en un craqueador de vapor o un craqueador catalítico fluido obteniendo hidrocarburos con menos de cuatro átomos de carbono;
- 35 l) combustión obteniendo energía térmica.

40 Según la invención, después de cada etapa de oligomerización tiene lugar una separación de los butenos sin reaccionar del oligomerizado, de modo que quedan los oligómeros. La separación tiene lugar de manera en sí conocida de forma destilativa. A este respecto, los butenos sin reaccionar se separan a través de la cabeza del oligomerizado, de modo que los oligómeros de cadena más larga permanecen en la cola. La separación puede implementarse de manera comparativamente sencilla de forma destilativa, dado que la diferencia de punto de ebullición entre las olefinas C<sub>4</sub> sin reaccionar y los oligómeros C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub> y C<sub>12+</sub> es bastante grande.

45 Preferiblemente, los oligómeros obtenidos en las secuencias de etapas individuales se agrupan y a continuación se separan en una destilación adicional en la mezcla de productos C<sub>8</sub> deseada, en una mezcla de productos C<sub>12</sub> y en una mezcla de productos C<sub>12+</sub>. A este respecto, la agrupación de las mezclas de productos individuales puede tener lugar preferiblemente también en la columna dispuesta detrás de la última oligomerización.

50 Aspectos adicionales de la presente invención se deducen de la descripción a continuación de algunas formas de realización. Para ello muestran esquemáticamente:

la figura 1: un procedimiento de una etapa;

55 la figura 2: un procedimiento de dos etapas;

la figura 3: un procedimiento de tres etapas;

60 la figura 4: un procedimiento de tres etapas con agrupación de productos antes de la última columna de separación.

65 La figura 1 muestra un diagrama de flujo de proceso simplificado de un procedimiento de oligomerización según la invención. La sustancia de partida es una mezcla de eductos 1, que procede por ejemplo de un craqueador de petróleo catalítico fluido, que puede haberse sometido a una purificación previa y se proporciona como corriente de sustancia continua. En el caso de la mezcla de eductos 1 se trata de una mezcla de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono que contiene las olefinas C<sub>4</sub> 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e isobuteno así como los alcanos C<sub>4</sub> n-butano e isobutano. En este caso no se consideran otras sustancias auxiliares orgánicas o inorgánicas,

que aparecen habitualmente en cortes  $C_4$ . La particularidad de la mezcla de eductos proporcionada 1 consiste en que su contenido en 1-buteno es extraordinariamente bajo. La mezcla de eductos 1 presenta la siguiente composición:

1-buteno:	menos del 5% en peso;
2-butenos:	del 20 al 90% en peso
isobuteno:	menos del 1% en peso
n-butano:	menos del 80% en peso
isobutano:	menos del 80% en peso
otros:	menos del 2% en peso

5

La mezcla de eductos 1 se conduce a una zona de reacción 2. A la temperatura de reacción que predomina en la misma entra en contacto con un catalizador de oligomerización dispuesto en la zona de reacción 2, de modo que una parte de los butenos contenidos en la mezcla de eductos 1 reaccionan entre sí para dar oligómeros y se extraen en un oligomerizado 3 de la zona de reacción 2. El oligomerizado es una mezcla de los oligómeros formados, de los butenos sin reaccionar y de los componentes que se comportan de manera inerte en la reacción de la mezcla de eductos, como los butanos.

10

A los oligómeros pertenecen olefinas  $C_8$  tales como n-octenos, metilheptenos y dimetilhexenos, que se generan mediante la oligomerización de dos olefinas  $C_4$ . Oligomerizando tres butenos o un buteno y un octeno formado previamente entre sí, se generan olefinas  $C_{12}$  (dodecenos). Cuatro butenos que se oligomerizan entre sí o dos butenos y un octeno formado previamente o dos octenos formados previamente o un buteno y un dodeceno formado previamente conducen a olefinas  $C_{16}$ .

15

En la oligomerización realizada en la zona de reacción 2 se forman predominantemente olefinas  $C_8$ ; las olefinas  $C_{12}$  son el mayor subproducto. Las olefinas con más de doce átomos de carbono se forman solo en porcentajes comparativamente pequeños y se agrupan como olefinas  $C_{12+}$ .

20

Normalmente, el oligomerizado se compone sumando el 100% en peso tal como sigue:

Butanos	menos del 80% en peso
1-buteno	del 1 al 5% en peso
2-butenos	del 10 al 80% en peso
n-octenos	del 1 al 10% en peso
metilheptenos	del 5 al 40% en peso
dimetilhexenos	del 1 al 15% en peso
olefinas $C_{12}$	del 1 al 10% en peso
olefinas $C_{12+}$	del 0,1 al 2% en peso

25

En el caso del catalizador de oligomerización no representado en las figuras se trata de un catalizador heterogéneo, que contiene níquel. Preferiblemente se utiliza un catalizador portador que comprende un material portante tal como por ejemplo dióxido de silicio u óxido de aluminio o mezclas de los mismos o aluminosilicatos o zeolitas. Los portadores pueden contener azufre en forma de sulfato, sulfuro u otros tipos de compuestos. Catalizadores de oligomerización adecuados se conocen en la bibliografía técnica y se describen por ejemplo en el documento DE 4339713 A1 o en el documento WO 2001/37989 A2 o en el documento WO 2011/000697 A1.

30

Para la producción de los catalizadores portadores de níquel utilizados hay diferentes vías. Por ejemplo, tales catalizadores pueden producirse mediante la precipitación conjunta de compuesto de níquel y material portante (concretamente compuestos de aluminio y/o de silicio), filtración y templado posterior. Una posibilidad adicional consiste en aplicar compuestos de níquel sobre un material portante adecuado, por ejemplo, mediante impregnación o pulverización y una calcinación posterior. Para la producción de los catalizadores según el procedimiento de impregnación pueden utilizarse compuestos de níquel, tal como por ejemplo nitrato de níquel, cloruro de níquel o complejos de amina. Como materiales portantes se utilizan preferiblemente portadores de catalizador que pueden obtenerse comercialmente, tal como por ejemplo óxidos mixtos de silicio-aluminio con la denominación genérica "Grace DAVICAT" que pueden obtenerse de la empresa Grace o zeolitas (por ejemplo MCM41) de Mobile Oil.

40

De manera muy especialmente preferible se utilizan portadores libres de titanio o catalizadores portadores, que consisten esencialmente en óxido de níquel, óxido de aluminio y óxido de silicio. Preferiblemente, estos catalizadores contienen del 5 al 50% en masa de níquel, en particular del 10 al 30% en masa de níquel. Los contenidos en aluminio se encuentran en el intervalo de desde el 5 hasta el 30% en masa, en particular en el intervalo de desde el 7 hasta el 20% en masa. Los porcentajes de silicio se encuentran en el intervalo de desde el 10 hasta el 40% en masa, prefiriéndose especialmente el intervalo de desde el 20 hasta el 30% en masa. Los porcentajes en masa indicados se refieren al porcentaje de metal total. Como componentes adicionales, estos catalizadores pueden contener del 0,1 al 2% en masa de óxido alcalino, óxido alcalinotérreo, óxido de lantano u óxidos de tierras raras y dado el caso adyuvantes de moldeo.

45

50



Macroscópicamente, el catalizador de níquel usado según la invención se utiliza en una forma, en la que ofrece una resistencia a la corriente reducida. Preferiblemente, el catalizador de oligomerización se encuentra en forma de cuerpos moldeados, tales como gránulos, microgránulos, comprimidos, cilindros, esferas, extruidos en cadena o anillos.

5 Desde el punto de vista de la técnica de los aparatos, la zona de reacción 2 se realiza preferiblemente como reactor de haces tubulares o como interconexión en serie o en paralelo de varios reactores. Incluso cuando la oligomerización se realiza en varios reactores interconectados unos detrás de otros, se trata a este respecto de una única etapa de oligomerización, dado que en la terminología de la presente invención una etapa de oligomerización  
10 siempre se termina mediante una etapa de separación. Más información sobre esto más adelante mediante la figura 2.

15 El reactor de haces tubulares utilizado preferiblemente comprende un gran número de tubos por los que pasa corriente, que están llenos del catalizador. Al principio de los tubos entra la mezcla de eductos 1 dado el caso mezclada con corriente de recirculación 7, al final de los tubos se extrae el oligomerizado 3. El calor de reacción generado en el transcurso de la reacción de oligomerización exotérmica preferiblemente no se evacúa a través del oligomerizado que sale 3, sino a través de un medio de enfriamiento externo (no representado). A este respecto, el medio de enfriamiento fluye a través de una camisa que rodea el haz de tubos, de modo que puede tener lugar un intercambio de calor entre la mezcla de reacción y el medio de enfriamiento sin intercambio de material. El medio de  
20 enfriamiento no participa en la reacción; por tanto, el reactor de haces tubulares cumple también la función de un intercambiador de calor. Como medio de enfriamiento es adecuada en el caso más sencillo el agua o un fluido portador de calor orgánico, como por ejemplo Marlotherm® de Sasol Germany GmbH.

25 El ajuste de la temperatura de reacción dentro de la oligomerización por medio del medio de enfriamiento es por tanto de interés especial, dado que según de la invención la limitación de la temperatura de reacción representa una medida importante para la limitación de la conversión. Así, la temperatura de reacción debe limitarse de manera muy especialmente preferible a un valor comparativamente bajo de entre 50 y 100°C, lo que se hace posible mediante la utilización del medio de enfriamiento externo.

30 La presión dentro de la zona de reacción se selecciona de tal manera que los presentes hidrocarburos C<sub>4</sub> se encuentren en fase líquida. La presión se ajusta de manera correspondiente entre 0,1 y 70 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 10 y de manera muy especialmente preferible entre 0,5 y 4 MPa.

35 La carga de catalizador específica (WHSV) asciende a entre 0,1 y 5 min<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 0,2 y 3 min<sup>-1</sup>.

40 El oligomerizado 3 extraído de la zona de reacción 2 se introduce ahora en una unidad de separación en forma de una columna de destilación 4 y se separa en la misma de manera destilativa en una forma en sí conocida en una corriente de cabeza 5 que contiene los butenos sin reaccionar en la oligomerización y los butanos inertes, así como en una corriente de cola 6 que contiene los oligómeros producidos. La destilación tiene lugar preferiblemente a una presión de desde 0,1 hasta 1 MPa, preferiblemente a de 0,2 a 0,5 MPa. Debido a la diferencia considerable en el peso molecular y la diferencia clara que resulta de esto en los puntos de ebullición entre los hidrocarburos C<sub>4</sub> extraídos a través de la cabeza y los oligómeros con ocho y más hidrocarburos en la cola se consigue la separación dentro de la columna de destilación 4 con un esfuerzo técnico comparativamente pequeño, de modo que sobran realizaciones más detallada a este respecto. Hay información adicional con respecto al diseño de la purificación  
45 destilativa de oligomerizados en el documento EP1029839A1.

50 La corriente de cabeza 5 que contiene los butenos sin reaccionar se divide en una corriente de recirculación 7 y en una corriente de transferencia 8. La corriente de recirculación 7 se mezcla con la corriente de educto proporcionada originariamente 1 y se suministra de nuevo a la oligomerización 2. La corriente de transferencia 8 se suministra a una valorización adicional de los butenos y butanos contenidos en la misma (no representado). La proporción de cantidad del producto de cabeza recirculado, es decir la relación de división de las corrientes 7 a 5 u 8 a 5, representa junto con la temperatura de reacción un parámetro adicional para la limitación de la conversión dentro de la zona de reacción 2. Según la invención se limita concretamente la conversión dentro de la zona de reacción 2 a un primer valor límite de entre el 5 y el 40% en peso. A este respecto, dicha conversión se equilibra directamente en  
55 la zona de reacción 2, es decir dentro del límite de equilibrio dibujado con línea discontinua 9. Por consiguiente, quiere decirse la conversión "por pase" con respecto a la alimentación de reactor, que se compone de manera aditiva de la alimentación nueva 1 y la corriente de recirculación 7 (opcional).

60 La conversión dentro del límite de equilibrio 9 se limita por un lado mediante la limitación de la temperatura de reacción mediante un enfriamiento correspondiente de la zona de reacción 2 a través del medio de enfriamiento así como a través del tamaño de la corriente de recirculación 7.

65 En la cola de la columna de destilación 4 se extrae la corriente de cola 6, que contiene los oligómeros producidos. Estos se separan todavía correspondientemente en cuanto a su peso molecular (no representado en la figura 1).

El procedimiento de oligomerización representado en la figura 1 representa la forma de realización más sencilla de la invención, en la que la secuencia de etapas proporcionar, oligomerizar, separar y recircular opcionalmente solo se recorre una única vez. Debido a la limitación según la invención de la conversión dentro del límite de equilibrio dibujado con línea discontinua 9 a como máximo el 40%, sin corriente de recirculación 7 solo puede alcanzarse una conversión total equilibrada a lo largo de todo el proceso del 40%. Para aumentar la conversión total se ejecuta dicha secuencia de etapas preferiblemente con corriente de recirculación 7 y/o varias veces unas detrás de otras, por ejemplo, dos veces como se representa en la figura 2.

En el procedimiento de dos etapas de la figura 2 se recorre la secuencia de etapas representada en la figura 1 dos veces sucesivamente, de modo que el proceso total se divide en una primera secuencia de etapas 101 y una segunda secuencia de etapas 102. Dado que se trata de un proceso total que se hace funcionar de manera continua, los aparatos necesarios en cada secuencia de etapas están presentes por duplicado de manera correspondiente e interconectados en serie. A este respecto se habla de una cascada de reactores.

Dentro de la secuencia de etapas recorrida por primera vez 101 se proporciona por primera vez una mezcla de hidrocarburos  $C_4$  como mezcla de eductos 11, después se oligomeriza en una primera zona de reacción 12 y el primer oligomerizado 13 obtenido a este respecto se separa en una primera columna de destilación 14 en una primera corriente de cabeza 15 y una primera corriente de cola 16. Una parte de la primera corriente de cabeza 15 se recircula a la oligomerización anterior 12, para convertir ahora allí los butenos sin reaccionar, mientras que la otra parte se traspa como primera corriente de transferencia 18 a la segunda secuencia de etapas 102. Sirve en la misma como mezcla de hidrocarburos proporcionada 21 para la segunda etapa de la oligomerización, que tiene lugar en una segunda zona de reacción 22. El segundo oligomerizado 23 contenido en la misma se separa en una segunda columna de destilación 24 a su vez en una segunda corriente de cabeza 25 y una segunda corriente de cola 26. La corriente de cabeza 25 de la segunda columna de destilación 24 se divide en una segunda corriente de recirculación 27 y una segunda corriente de transferencia 28.

La corriente de cola 26 de la segunda columna de destilación 24 se agrupa con la primera corriente de cola 16 y se suministra a un fraccionamiento común 29 de los oligómeros contenidos en las mismas. Posibles formas de realización del fraccionamiento 29 se aplican mediante las figuras 3 y 4.

La parte no recirculada en la segunda y por tanto última secuencia de etapas 102 de los butenos separados, sin reaccionar, no se oligomeriza más y se suministra con la segunda corriente de transferencia 28 a una valorización 30. La valorización 30 consiste en el caso más sencillo en la combustión del producto de cabeza no recirculado de la última columna 24. Siempre que cerca de la instalación esté disponible un craqueador catalítico fluido o craqueador de vapor, es apropiado recircular la corriente 28 al craqueador y separarla allí en hidrocarburos con menos de cuatro átomos de carbono. Si no está disponible un craqueador de este tipo, los butenos contenidos en la corriente de transferencia no recirculada 28 pueden hidrogenarse completamente para dar butanos, de modo que en la valorización 30 se produce una mezcla de butanos, que es adecuado como gas propelente o gas de combustión para el uso privado. Además, existen posibilidades de valorización de sustancias adicionales para los butenos sin reaccionar, cuya rentabilidad depende de la situación de extracción y de la composición de la corriente de sustancias 28 que abandona la oligomerización.

En la figura 3 se representa una forma de realización adicional de la invención, en la que se oligomeriza la mezcla de hidrocarburos  $C_4$  proporcionada por primera vez 11 mediante el recorrido triple de la secuencia de etapas en total en tres zonas de reacción 12, 22, 32. A este respecto, a cada zona de reacción 12, 22, 32 está asociada una columna de destilación propia 14, 24, 34, en la que se separan los oligómeros producidos en la oligomerización recorrida en cada caso anteriormente. Para ello se agrupan las corrientes de cola de las columnas de destilación 14, 24, 34 y se suministran a un fraccionamiento común.

Para el fraccionamiento de los oligómeros producidos se conducen las corrientes de cola agrupadas 36 en primer lugar a una columna  $C_8$  37. En esta tiene lugar la separación destilativa del verdadero producto objetivo del proceso, una mezcla de productos  $C_8$  a través de la cabeza. La mezcla de productos  $C_8$  consiste casi exclusivamente en olefinas  $C_8$  con la siguiente composición sumando el 100% en peso:

n-octenos:	del 10 al 25% en peso
metilheptenos:	del 50 al 80% en peso
dimetilhexenos:	del 10 al 30% en peso

El isoíndice de las mezclas de productos  $C_8$  38 allí obtenidas es menor de 1,1.

Aproximadamente el 80% de todos los oligómeros de buteno formados son dibutenos y se encuentran en la mezcla de productos  $C_8$ , de modo que la selectividad del proceso en cuanto al producto objetivo deseado (olefinas  $C_8$ ) es bastante grande.

El producto de cola 39 de la columna C<sub>8</sub> 37 que contiene los oligómeros producidos con doce y más de doce átomos de carbono se suministra a una columna C<sub>12</sub> 40 y se separa en la misma en una mezcla de productos C<sub>12</sub> 41, que se extrae a través de la cabeza y una mezcla de productos C<sub>12+</sub> 42 en la cola de la columna C<sub>12</sub> 40.

5 A las olefinas C<sub>12</sub> contenidas en la mezcla de productos C<sub>12</sub> 41 le corresponden aproximadamente del 7 al 17% de los oligómeros formados. La mezcla de productos C<sub>12</sub> formada en una medida notable puede usarse para la producción de alcoholes de detergentes.

10 Las olefinas contenidas en la mezcla de productos C<sub>12+</sub> con más de doce átomos de carbono pueden hidrogenarse y mezclarse con fuel ligero o combustible diésel.

15 La figura 4 muestra una variante según la invención adicional de un procedimiento de tres etapas. En la forma de realización representada en la figura 4 no tiene lugar dentro de la secuencia de etapas realizada por primera vez la etapa opcional "recircular". Por tanto, toda la corriente de cabeza 15 de la primera columna de destilación 14 se pasa como primera corriente de transferencia 18 a la segunda secuencia de etapas y con ello se proporciona la mezcla de hidrocarburos 21 necesaria para la segunda etapa.

20 En el sentido de la invención podría no tener lugar la recirculación también en otra etapa distinta de la primera o pueden realizarse incluso varias secuencias de etapas sin la etapa de "recircular". Sin embargo, en al menos una secuencia de etapas debe preverse una recirculación. En un procedimiento de una etapa, la recirculación se realiza necesariamente en la primera y única secuencia de etapas.

25 Con respecto a la forma de realización representada en la figura 3 de un procedimiento de tres etapas, el fraccionamiento de los oligómeros producidos se ejecuta en este caso de distinta manera: así, las corrientes de cola 16 y 26 de la primera y segunda columna de destilación 14, 24 se agrupan con el oligomerizado 33 de la tercera etapa y entonces se suministran a la tercera columna de destilación 34. La tercera columna de destilación 34 esta dimensionada de manera correspondientemente más grande que en la forma de realización representada en la figura 3. La corriente de cola 36 de la tercera columna de destilación 34 corresponde entonces a las corrientes de cola agrupadas 36 de la forma de realización mostrada en la figura 3. El fraccionamiento de los oligómeros de las  
30 corrientes de cola agrupadas 36 corresponde a la forma de realización representada en la figura 3.

#### Ejemplo 1 (no según la invención)

35 El ejemplo no según la invención 1 se realizó basándose en el documento WO 99/25668 A1 en un reactor tubular que se hace funcionar en su mayor parte de manera adiabática con las siguientes dimensiones: longitud 2,0 m, diámetro interno 32,8 mm. La reacción se realizó a una presión absoluta de 3 MPa en fase líquida.

40 Como sustancia de utilización se usa una mezcla de hidrocarburos, que contiene los siguientes componentes sumando el 100% en peso:

1-buteno	25%
2-buteno	51%
isobuteno	menos del 1%
isobutano	menos del 2%
n-butano	más del 21%

45 Por consiguiente, en contra de la enseñanza de la presente invención, la mezcla contenía una cantidad de 1-buteno por encima de la concentración de 1-buteno, que se ajusta en el equilibrio termodinámico de los n-butenos a la temperatura de reacción (en este caso, temperatura de entrada al reactor 60°C). A una temperatura de 60°C, este valor se encuentra a aproximadamente el 4,1% en la mezcla total, o al 5,4% dentro de la fracción de n-buteno.

50 Una parte de la corriente de los butenos sin reaccionar se recirculó al reactor (reciclado), las cantidades recirculadas se seleccionaron correspondientemente a la enseñanza del documento WO 99/25668 A1, de tal manera que la concentración de oligómeros no supera en ningún punto del reactor el 25% y en la descarga del reactor no se queda por debajo del 10%. Las concentraciones individuales de los oligómeros pueden tomarse de la tabla 1.

Como catalizador se usó un material, que se produjo según el ejemplo 1 del documento WO 2011/000697 A1 y se trató posteriormente según el ejemplo 4 de la misma publicación.

55 La corriente de producto se estudió por medio de cromatografía de gases (GC) para determinar su composición. Para ello, para la identificación de los isómeros de esqueleto de octeno se usó un análisis de GC de hidrogenación, en el que las olefinas oligoméricas se hidrogenan en primer lugar para dar alcanos. Los alcanos así obtenidos se separan entonces cromatográficamente y se detectan. Puede diferenciarse entre tres isómeros C<sub>8</sub> relevantes: n-octano (formado a partir de n-octeneno), metilheptano (formado a partir de metilheptenos) y dimetilhexano (formado  
60 a partir de dimetilhexenos). La composición de la mezcla C<sub>8</sub> hidrogenada se agrupa en la tabla 1.

**Ejemplos 2 a 5 (no según la invención)**

Los ejemplos se realizaron basándose en el documento WO 99/25668 A1 en un reactor tubular que se hace funcionar en su mayor parte adiabáticamente con las siguientes dimensiones: longitud 2,0 m, diámetro interno 32,8 mm. La reacción se realizó a una presión absoluta de 3 MPa en fase líquida. Como sustancia de utilización se utilizaron dos mezclas de hidrocarburos con diferente relación 1-buteno/2-buteno, pero con una cantidad total de n-buteno constante. Las concentraciones de los n-butenos pueden tomarse de la tabla 1. Las mezclas contenían además los siguientes componentes sumando el 100% en peso:

isobutano    menos del 2%  
 n-butano    más del 21%  
 isobuteno    menos del 1%

Por consiguiente, todas las mezclas contenían cantidades de 1-buteno por debajo de la concentración de 1-buteno, que se ajusta en el equilibrio termodinámico de los n-butenos a la temperatura de reacción ajustada en este caso a 60°C, medida en la entrada del reactor.

Una parte de la corriente de los butenos sin reaccionar se recicla (recicla), tal como se describe en el ejemplo 1, al reactor.

Como catalizador se usó el mismo material que en el ejemplo 1.

N.º de ejemplo	1	2	3	4	5
Alimentación nueva [g/h]	850	850	850	850	850
Concentración de 1-buteno en la alimentación nueva [% en peso]	25,0	0,5	0,5	4,0	4,0
Concentración de 2-buteno en la alimentación nueva [% en peso]	51,0	75,5	75,5	72,0	72,0
Cantidad reciclada [g/h]	1500	4200	1500	4200	1500
Temperatura de entrada [°C]	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Temperatura de salida [°C]	120,4	96,3	119,3	96,6	119,0
Conversión por pase [% en peso]	50,7	22,8	45,9	23,4	46,4
Concentración de oligómeros en la descarga de reactor [% en peso]	23,7	10,3	22,9	10,4	23,0
Conversión total [%]	86,5	80,3	83,3	81,1	83,7
Selectividad C <sub>8</sub> [%]	80,6	86,9	81,9	86,7	81,7
Proporciones en masa en la mezcla C <sub>8</sub> hidrogenada [% en peso]					
n-octano	17,2	11,7	12,6	12,2	13,1
metilheptano	62,8	68,0	61,6	68,0	62,4
dimetilhexano	18,9	19,2	24,7	18,8	23,4
Isoíndice	1,017	1,075	1,123	1,067	1,105

Tabla 1: Analítica de los ejemplos 1 a 5

**Ejemplos 6 a 12 (según la invención)**

Los ejemplos 6 a 12 se realizaron en una cascada de reactores de tres etapas de reactores tubulares que se hacen funcionar en su mayor parte de manera isotérmica con las siguientes dimensiones: longitud 2,0 m, diámetro interno 32,8 mm. La oligomerización se realizó en cada caso a una presión absoluta de 3 MPa en fase líquida. Como sustancias de utilización se utilizaron dos mezclas de hidrocarburos con diferente relación 1-buteno/2-buteno, pero una cantidad total de n-buteno constante. Las concentraciones de los n-butenos pueden tomarse de la tabla 2. Además, las mezclas contenían los siguientes componentes sumando el 100% en peso:

isobutano    menos del 2%  
 n-butano    más del 21%  
 isobuteno    menos del 1%

Por consiguiente, todas las mezclas contenían cantidades de 1-buteno por debajo de la concentración de 1-buteno, que se ajusta en el equilibrio termodinámico de los n-butenos a la temperatura de reacción (en este caso, temperatura de entrada al reactor 60°C), o estaban libres de 1-buteno en el marco de la detectabilidad analítica (ejemplo 12).

Se usó el mismo catalizador de níquel heterogéneo que en los ejemplos 1 a 5.

Después de cada etapa de reacción se separaron los oligómeros de los butanos y los butenos sin reaccionar, y se analizaron para determinar su composición, como se describe en el ejemplo 1. Una parte de la corriente que contiene butano y butenos sin reaccionar se recirculó al reactor anterior (cantidades, véase la tabla 2). La parte no recirculada de esta mezcla se usó como alimentación nueva para la siguiente etapa de reacción (siempre que esté presente).

N.º de ejemplo	6	7	8	9	10	11	12
Alimentación nueva [g/h]	850	850	850	850	850	850	850
Concentración de 1-buteno en la alimentación nueva [% en peso]	0,5	0,5	0,5	4,0	4,0	4,0	0,0
Concentración de 2-buteno en la alimentación nueva [% en peso]	75,5	75,5	75,5	72,0	72,0	72,0	76,0
Cantidad reciclada [g/h]							
1ª etapa	100	100	100	100	100	100	100
2ª etapa	-	100	100	-	100	100	100
3ª etapa	-	-	100	-	-	100	100
Temperatura de entrada [°C]							
1ª etapa	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
2ª etapa	-	60,0	60,0	-	60,0	60,0	60,0
3ª etapa	-	-	70,0	-	-	70,0	70,0
Temperatura de salida [°C]							
1ª etapa	60,9	60,9	60,9	60,9	60,9	60,9	60,9
2ª etapa	-	60,6	60,6	-	60,6	60,6	60,6
3ª etapa	-	-	70,4	-	-	70,4	70,4
Conversión por pase [% en peso]							
1ª etapa	35,1	35,1	35,1	34,7	34,7	34,7	35,1
2ª etapa	-	42,5	42,5	-	42,5	42,5	42,5
3ª etapa	-	-	59,2	-	-	59,2	59,2
Concentración de oligómeros en la descarga de reactor [% en peso]							
1ª etapa	26,4	26,4	26,4	26,1	26,1	26,1	26,4
2ª etapa	-	27,2	27,2	-	27,2	27,2	27,2
3ª etapa	-	-	26,9	-	-	27,0	26,9
Conversión total [%]	38,7	68,2	89,4	38,4	67,9	89,3	89,4
Selectividad C <sub>8</sub> [%]	84,7	83,9	82,6	84,7	83,9	82,7	82,6
Proporciones en masa en la mezcla C <sub>8</sub> hidrogenada [% en peso]							
n-octano	14,4	14,7	14,5	15,2	15,1	14,8	14,5
metilheptano	66,6	66,8	66,3	67,8	67,5	66,9	66,2
dimetilhexano	18,9	18,5	19,1	17,0	17,4	18,3	19,3
Isoíndice	1,045	1,039	1,047	1,019	1,024	1,035	1,049

Tabla 2: Analítica de los ejemplos 6 a 11

## Conclusión

5 La comparación de los ejemplos no según la invención 1 y 2 demuestra que el contenido en 1-buteno tiene una influencia perceptible sobre el isoíndice de la mezcla de olefinas C<sub>8</sub> obtenida. Los ejemplos 2 a 5 muestran que el procedimiento de oligomerización conocido del estado de la técnica no es adecuado para la producción de dibutenos útiles para plastificantes a partir de corrientes C<sub>4</sub> pobres en 1-buteno.

10 Sin embargo, la comparación de los ejemplos no según la invención 2 a 5 con los ejemplos según la invención 6 a 12, demuestra que según el procedimiento según la invención pueden producirse mezclas C<sub>8</sub> con un isoíndice bajo de por debajo de 1,05 incluso cuando la corriente de eductos utilizada solo contiene porcentajes mínimos o pequeños de 1-buteno. A este respecto, los procedimientos de tres etapas consiguen una conversión total de aproximadamente el 90%. La selectividad C<sub>8</sub> se encuentra ligeramente por encima de la del procedimiento convencional.

15 Es decir, el proceso OCTOL modificado según la invención se configuró mediante la limitación de la conversión en sus pasos de oligomerización individuales de manera especial para la valorización de mezclas de utilización C<sub>4</sub> con un contenido reducido en 1-buteno y no obstante proporciona una mezcla de productos C<sub>8</sub> con un isoíndice adecuado para la producción de alcoholes plastificantes.

## Lista de números de referencia

- 25
- 1 mezcla de eductos
  - 2 zona de reacción
  - 3 oligomerizado
  - 4 columna de destilación

	5	corriente de cabeza
	6	corriente de cola
	7	corriente de recirculación
	8	corriente de transferencia
5	9	límite de equilibrio
	10	proceso total (dos etapas)
	101	primera secuencia de etapas
	102	segunda secuencia de etapas
	11	mezcla de eductos
10	12	primera zona de reacción
	13	primer oligomerizado
	14	primera columna de destilación
	15	primera corriente de cabeza
	16	primera corriente de cola
15	17	primera corriente de recirculación
	18	primera corriente de transferencia
	21	mezcla de hidrocarburos proporcionada para la segunda etapa
	22	segunda zona de reacción
	23	segundo oligomerizado
20	24	segunda columna de destilación
	25	segunda corriente de cabeza
	26	segunda corriente de cola
	27	segunda corriente de recirculación
	28	segunda corriente de transferencia
25	29	fraccionamiento
	30	valorización
	32	tercera zona de reacción
	33	tercer oligomerizado
	34	tercera columna de destilación
30	36	corrientes de cola/tercera corriente de cola combinadas
	37	columna C <sub>8</sub>
	38	mezcla de productos C <sub>8</sub>
	39	producto de cola de la columna C <sub>8</sub>
	40	columna C <sub>12</sub>
35	41	mezcla de productos C <sub>12</sub>
	42	mezcla de productos C <sub>12+</sub>

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de olefinas  $C_8$  y de olefinas  $C_{12}$  mediante la oligomerización de butenos, que comprende la siguiente secuencia de etapas:

- a) proporcionar una mezcla de hidrocarburos que contiene al menos un 2-buteno así como al menos un buteno lineal adicional, diferente de este 2-buteno;
- b) oligomerizar una parte de los butenos contenidos en la mezcla de hidrocarburos para dar olefinas  $C_8$  y para dar olefinas  $C_{12}$  y dado el caso para dar olefinas  $C_{12+}$  mediante la puesta en contacto de la mezcla de hidrocarburos con un catalizador de oligomerización dispuesto en una zona de reacción a una temperatura de reacción que predomina en la zona de reacción obteniendo un oligomerizado que contiene los oligómeros producidos y los butenos sin reaccionar;
- c) separar los butenos sin reaccionar del oligomerizado;
- d) recircular opcionalmente una parte de los butenos separados, sin reaccionar, a la oligomerización anterior;

realizándose la secuencia de etapas al menos una vez incluyendo la etapa de "recircular",  
caracterizado

porque en la secuencia de etapas realizada por primera vez la concentración de 1-buteno basada en la concentración de butenos lineales en la mezcla de hidrocarburos proporcionada es menor o igual a la concentración de equilibrio de 1-buteno que resulta de la temperatura de reacción de la secuencia de etapas realizada por primera vez dentro de la fracción de los butenos lineales contenidos en la mezcla de hidrocarburos proporcionada por primera vez,

porque las olefinas  $C_8$  producidas se obtienen como una mezcla de productos  $C_8$ , cuyo isoíndice es menor de 1,2, y

porque en la secuencia de etapas realizada por primera vez la conversión de butenos equilibrada directamente a través de la primera zona de reacción se limita a un primer valor límite de entre el 5 y el 40% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 10 y el 38% en peso y de manera muy especialmente preferible entre el 10 y el 36% en peso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, realizándose la secuencia de etapas de "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" al menos dos veces sucesivamente, caracterizado porque en la segunda secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la segunda zona de reacción se limita a un segundo valor límite de entre el 5 y el 50% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 10 y el 40% en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, realizándose la secuencia de etapas "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" al menos tres veces sucesivamente, caracterizado porque en la tercera secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la tercera zona de reacción se limita a un tercer valor límite de entre el 5 y el 65% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 20 y el 60% en peso.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, realizándose la secuencia de etapas "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" al menos cuatro veces sucesivamente, caracterizado porque en la cuarta secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la cuarta zona de reacción se limita a un cuarto valor límite de entre el 5 y el 80% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 20 y el 70% en peso.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, realizándose la secuencia de etapas "proporcionar, oligomerizar, separar y recircular" al menos cinco veces sucesivamente, caracterizado porque en la quinta secuencia de etapas realizada la conversión de butenos equilibrada directamente en la quinta zona de reacción se limita a un quinto valor límite de entre el 5 y el 95% en peso, que se encuentra preferiblemente entre el 20 y el 80% en peso.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la conversión total de butenos conseguida tras la realización de todas las secuencias de etapas se encuentra entre el 5 y el 100% en peso, en particular, porque se encuentra entre el 20 y el 100% en peso y de manera muy especialmente preferible, porque se encuentra entre el 30 y el 95% en peso.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la limitación de la conversión en la respectiva oligomerización tiene lugar porque la temperatura de reacción de la respectiva oligomerización en particular mediante la utilización de un medio de enfriamiento externo se limita a una temperatura máxima de entre 40°C y 140°C, preferiblemente entre 45°C y 120°C y de manera muy especialmente preferible entre 50°C y 100°C.

- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el caso de los oligómeros producidos se trata en más del 80% en peso de olefinas C<sub>8</sub>, en particular de más del 82% en peso y de manera muy especialmente preferible de más del 84% en peso.
- 5 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las olefinas C<sub>8</sub> producidas se componen de manera complementaria en un 100% en peso tal como sigue:
- |                 |  |
|-----------------|--|
| n-octenos:      | del 10 al 25% en peso, preferiblemente del 12 al 20% en peso y de manera especialmente preferible del 14 al 20% en peso; |
| metilheptenos:  | del 50 al 80% en peso, preferiblemente del 55 al 75% en peso y de manera especialmente preferible del 60 al 70% en peso; |
| dimetilhexenos: | del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 10 al 25% en peso y de manera especialmente preferible del 10 al 20% en peso. |
- 10 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de productos C<sub>8</sub> presenta un isoíndice menor de 1,1 y de manera especialmente preferible menor de 1,05.
- 15 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el caso de la mezcla de hidrocarburos proporcionada por primera vez se trata de una mezcla de eductos con la siguiente composición, que se complementa para dar el 100% en peso:
- |            |  |
|------------|--|
| 1-buteno:  | menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso y de manera especialmente preferible menos del 2% en peso; |
| 2-butenos: | del 20 al 90% en peso  |
| isobuteno: | menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso   |
| n-butano:  | menos del 80% en peso  |
| isobutano: | menos del 80% en peso  |
| otros:     | menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso   |
- 20 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza en una instalación, dentro de la que a cada secuencia de etapas realizada está asociada exactamente una zona de reacción.
- 25 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en cada secuencia de etapas recorrida, excepto la última secuencia de etapas, la parte no recirculada de los butenos separados, sin reaccionar, se proporciona como mezcla de hidrocarburos para la secuencia de etapas siguiente.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se valoriza la parte no recirculada en la última secuencia de etapas de los butenos separados, sin reaccionar, seleccionándose la valorización de las siguientes posibilidades de valorización:
- |       |   |
|-------|---|
| a)    | hidrogenación completa obteniendo una mezcla de butano;   |
| 30 b) | deshidrogenación oxidativa o no oxidativa para dar butadieno;   |
| c)    | hidroformilación para dar pentanales;   |
| 35 d) | oxidación en particular para dar anhídrido del ácido maleico  |
| e)    | metátesis;  |
| f)    | hidratación para dar butanoles,   |
| 40 g) | alquilación;  |
| h)    | isomerización;  |
| 45 i) | adición de alcoholes a éteres;  |
| j)    | carbonilación;  |
| k)    | craqueo en un craqueador de vapor o un craqueador catalítico fluido obteniendo hidrocarburos con menos de cuatro átomos de carbono; |
| 50 l) | combustión obteniendo energía térmica.  |



15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los oligómeros obtenidos en las secuencias de etapas individuales se combinan y a continuación se separan en la mezcla de productos  $C_8$ , en una mezcla de productos  $C_{12}$  y en una mezcla de productos  $C_{12+}$ .

5

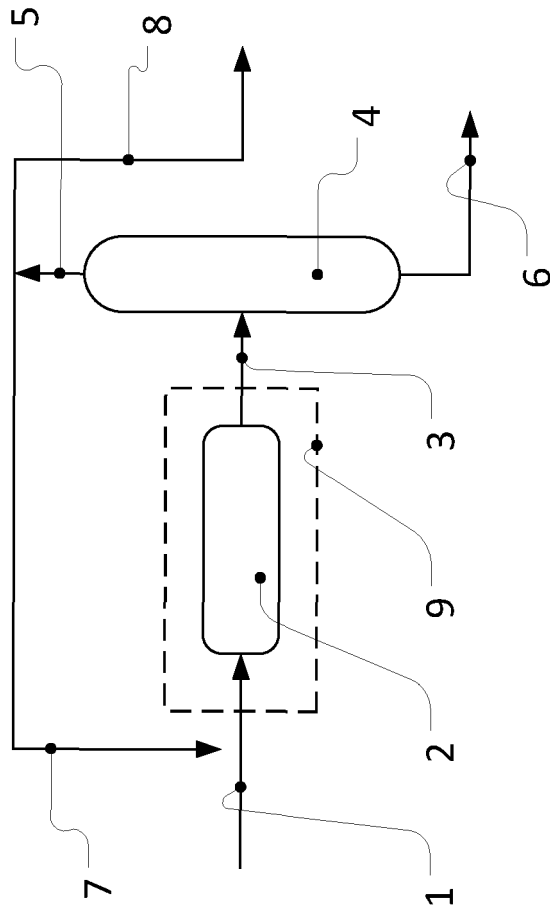


Fig. 1

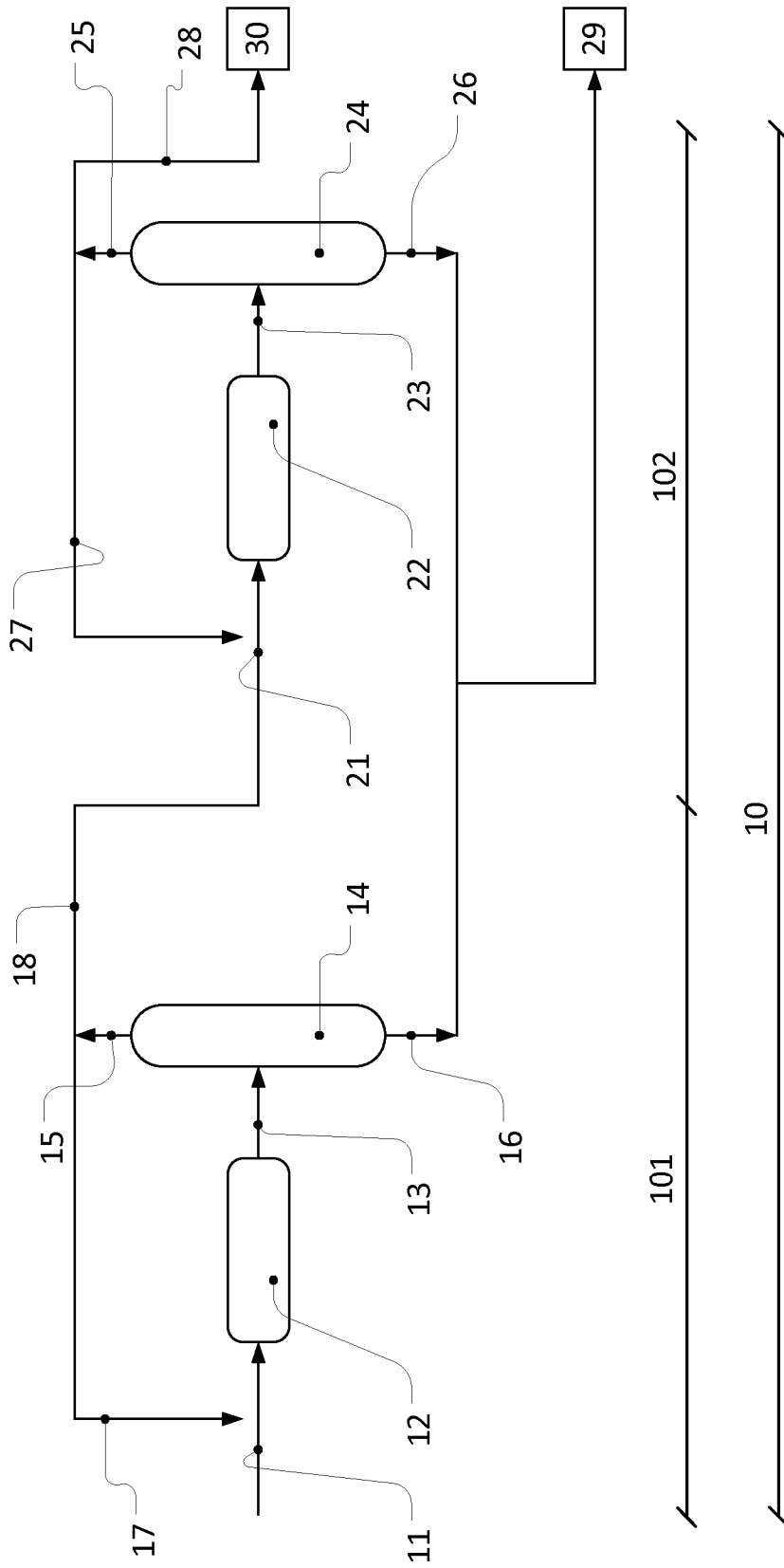


Fig. 2

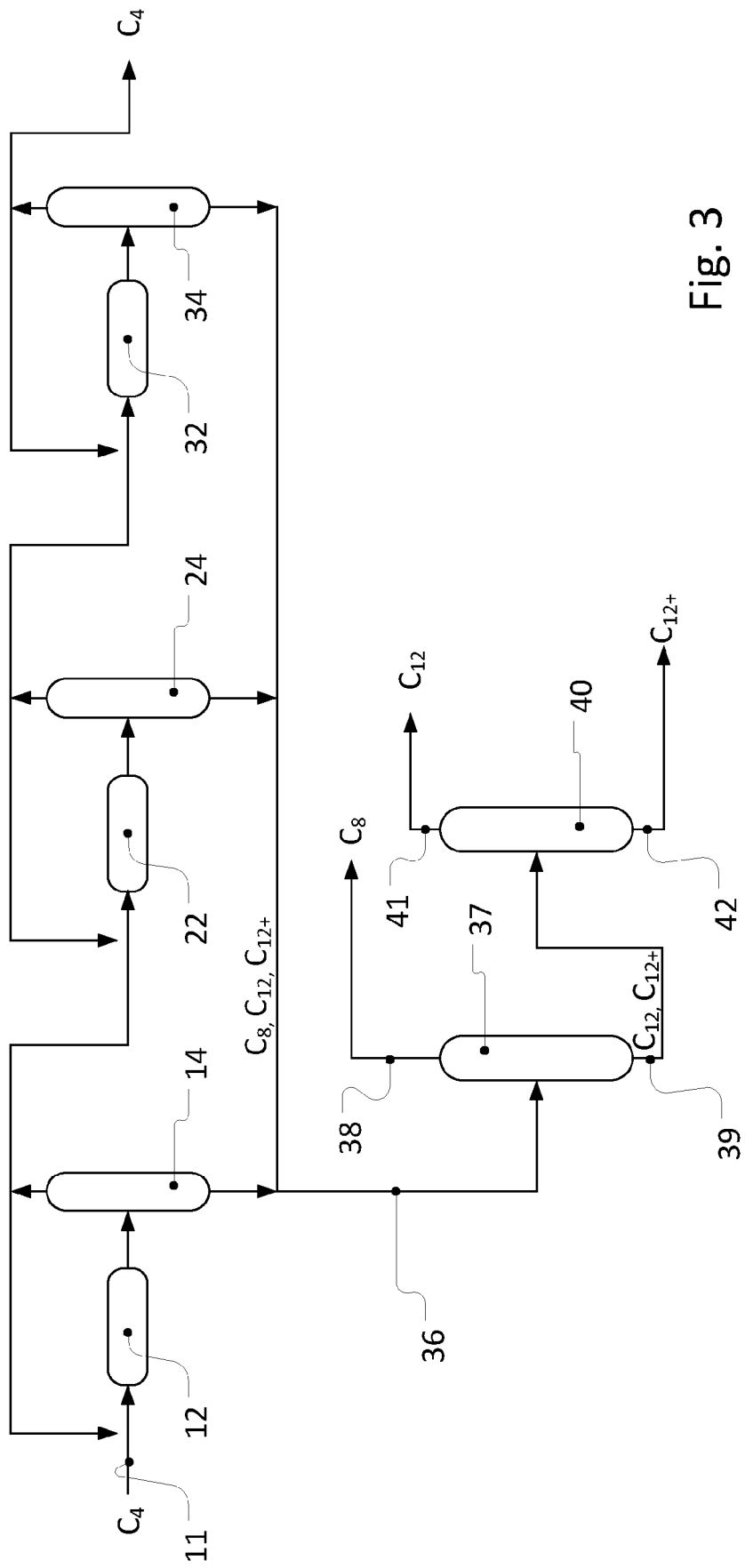


Fig. 3

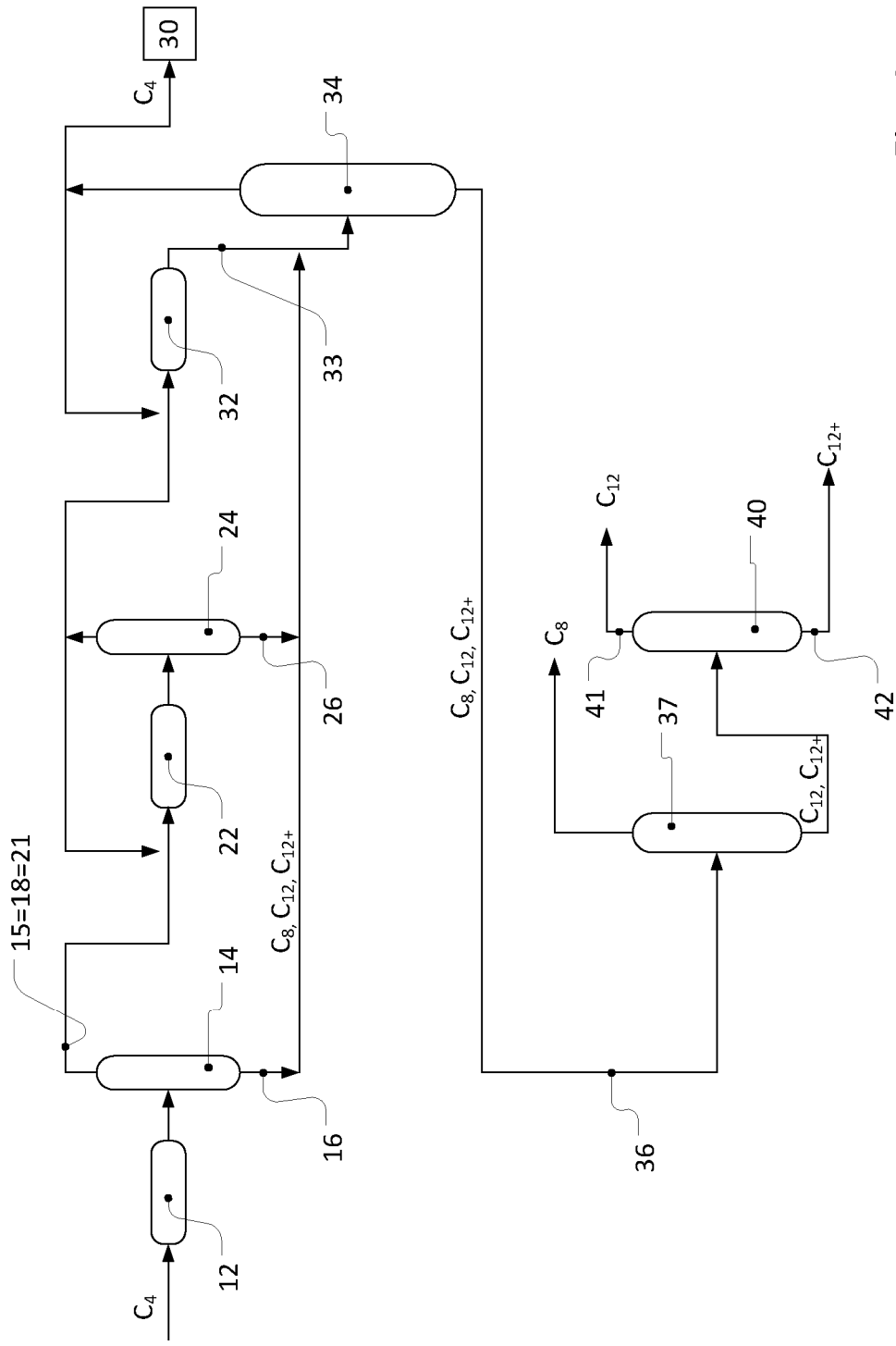


Fig. 4