

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 945**

51 Int. Cl.:

C07C 2/28 (2006.01)
C07C 29/04 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
C07C 31/10 (2006.01)
C07C 31/12 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2015** E 15169810 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018** EP 2949636

54 Título: **Proceso para la producción simultánea de alcoholes y producto oligómero a partir de una materia prima hidrocarbonada**

30 Prioridad:

31.05.2014 IN 1807MU2014

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

24.09.2018

73 Titular/es:

**INDIAN OIL CORPORATION LIMITED (100.0%)
G-9, Ali Yavar Jung Marg, Bandra (East, Mumbai
400 051
Maharashtra , IN**

72 Inventor/es:

**SARAVANAN, SUBRAMANI;
MANNA, RESHMI;
VARSHNEY, PUSHKAR;
CHOPRA, ANJU;
BHATTACHARYYA, DEBASIS;
KUMAR, BRIJESH;
DAS, BISWAPRIYA y
MALHOTRA, RAVINDER KUMAR**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 682 945 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

Proceso para la producción simultánea de alcoholes y producto oligómero a partir de una materia prima hidrocarbonada

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de productos oligómeros a partir de materias primas de olefinas C4 que comprenden isobuteno, butenos, butanos, butadienos y mezclas de los mismos. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de oligómeros usando una materia prima de olefina C4 en presencia de alcohol butílico terciario (TBA) y alcohol isopropílico (IPA).

Antecedentes de la invención

- 10 La oligomerización de olefinas ligeras es un proceso bien conocido que utiliza diferentes sistemas catalíticos para la producción de diversos productos finales deseados. La oligomerización de isobuteno, en particular, la dimerización de isobuteno es importante para la producción de componentes de mezclas de gasolinas de alto índice de octano. La dimerización de isobuteno es una reacción secundaria bien conocida en el proceso de producción de MTBE y es extremadamente exotérmica. Con el fin de evitar la formación de dímero, siempre se mantiene exceso de metanol sobre la relación estequiométrica requerida para la producción de MTBE. Reduciendo el metanol respecto a la relación molar de isobuteno puede producirse tanto el producto dímero como el MTBE en el mismo reactor.

- 15 El documento EP 1074534 utiliza un tipo similar de proceso como producción de MTBE, que ayuda al metanol fresco, MTBE, MSBE, alcohol butílico secundario y mezcla de los mismos en diferentes relaciones molares conteniendo la materia prima de C4 de refinería isobuteno al reactor empleando un catalizador de oligomerización. Como hay más número de alcoholes y éteres añadidos como materia prima fresca el coste de producción del producto dímero aumentará y afectará a la economía del proceso cuando se refiere al punto de vista de una aplicación industrial.

- 20 En la reacción de oligomerización usando resina de intercambio iónico como catalizador, en particular, la dimerización de isobuteno a isooceno, se usan diversos compuestos polares como potenciador de selectividad del producto dímero. El alcohol butílico terciario (TBA) es uno de tales componentes polares usados ampliamente en el proceso de dimerización como potenciador de la selectividad.

- 25 El TBA es uno de los compuestos químicos más costosos que se producen comercialmente por el bien conocido proceso de oxirano como se describe en el documento US3351635. Alguna de las patentes como los documentos US 8067655, WO03/033442 intentaron recuperar el alcohol, en especial TBA usando el proceso de alta energía y alto coste como extracción, destilación dual, etc. ya que el TBA no puede ser recuperado fácilmente debido a la formación de un azeotropo con agua.

- 30 La producción *in situ* de TBA en un reactor de dimerización que se describe en los documentos US 4100220, WO 2010/065234, aportará el progreso tanto de la reacción competitiva como de selectividad por el producto no deseado con respecto a TBA y dímero. Esto se debe a que ambas reacciones requieren entorno de reacción diferente que no puede mantenerse en un único reactor.

- 35 El documento WO 03/020666 se refiere a un método y un sistema para mejorar la eficiencia de un reactor de dimerización. El principal aspecto del documento es que el alcohol C3-C6 formado como subproducto en la reacción de dimerización de isobuteno se recupera a partir del producto de reacción y se recicla a la entrada del reactor.

- 40 El documento US 2007/0083069 describe un proceso para la oligomerización selectiva de isobuteno a di-isobuteno en presencia de TBA como modificador que potencia la selectividad. El citado modificador se prepara en un reactor separado y el modificador sustancialmente exento de agua se separa y envía al reactor de oligomerización donde el isobuteno reacciona en presencia de dicho modificador separado para formar de forma selectiva di-isobuteno. No se aporta en esta solicitud una descripción clara del método de separación del modificador.

Abreviaciones y definiciones:

- 45 TBA – Alcohol butílico terciario;
IPA- Alcohol isopropílico;
TMP-1 - 244, Tri Metil Penteno-1;
TMP-2 - 244, Tri Metil Penteno-2;
MTBE - Metil Terc-Butil Éter.
50 FCC – Craqueo Catalítico en lecho Fluido

RON – Índice de Octano medido en Laboratorio

En el contexto de la presente invención, dímero se refiere al producto del proceso de oligomerización de isoolefina de la materia prima de C4, limitado a dimerización, que comprende fundamentalmente isooceno, combinación de 2,4,4, TMP-1 y 2,4,4 TMP-2, que también se denomina di-isobutileno. Dímero también comprende el producto de la reacción de co-dimerización, es decir, la reacción entre isobuteno y n-butenos como 5,5 dimetil hexeno, 2,5 dimetil 3-hexeno, 3,4 dimetil-2-hexeno, etc.

Trímero se refiere al producto del proceso de oligomerización de isoolefina de la materia prima de C4, limitado al proceso de trimerización, que fundamentalmente comprende tri-isobutileno presente en forma de 2,2,4,6,6-pentametil hepteno-1 y 2,2,4,6,6-pentametil hepteno-2. De forma similar a los dímeros, los trímeros también existen en diversas formas isoméricas como 2,2,4,6,6-pentametil hepteno-3 etc.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de productos oligómeros de materias primas de olefinas C4 que comprenden isobuteno, butenos, butanos, butadienos y mezclas de los mismos. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de oligómeros usando materia prima de olefina C4 en presencia de alcohol butílico terciario (TBA) y alcohol isopropílico (IPA).

La presente invención también se refiere a un proceso para la producción continua y consistente de una mezcla de alcoholes a partir de materias primas olefínicas, que comprende los compuestos hidrocarbonados que tienen un número de átomos de carbono en el intervalo de C3-C12. En un aspecto preferido, la materia prima comprende propileno, isobuteno y mezclas de los mismos.

En otro aspecto de la presente invención, se producen de forma simultánea TBA, IPA, otros alcoholes tales como alcohol sec-butílico en una zona de reacción de hidratación separada en la que el entorno de reacción es propicio para la producción de alcoholes exentos de agua con selectividad máxima, eliminando la necesidad de adición externa de TBA y otros alcoholes y haciendo de este modo el proceso económicamente atractivo. Todo el catalizador en la zona de reacción de hidratación se mantiene en forma húmeda, siempre con el mismo nivel de humedad de modo que maximice la selectividad de TFA, IPA y otros alcoholes tales como alcohol sec-butílico. Además, los alcoholes se producen a una velocidad continua y consistente manteniendo constante la humectación del catalizador en la zona de reacción de hidratación. Como el TBA, IPA y otros alcoholes se producen en una zona separada de reactores de hidratación con más control sobre la reacción para producir alcoholes que se requiere en la zona de oligomerización, la etapa adicional de recuperar los alcoholes en exceso se elimina en la presente invención, lo que hace el proceso económicamente atractivo. Como el TBA, IPA y otros alcoholes producidos en la zona de reacción de hidratación se dirigen directamente a la zona de reacción de oligomerización, también se solucionan en la presente invención la necesidad de calentamiento del TBA y los problemas asociados. La principal ventaja de la invención es que TBA, IPA y otros alcoholes producidos en la zona de reacción de hidratación están exentos de agua y no requieren una etapa de separación para recuperar los alcoholes anhidros. Además, no hay requerimiento de añadir varios alcoholes y éteres desde fuentes externas para mejorar la selectividad del producto dímero en la presente invención. El metanol añadido en la técnica anterior es consumido inmediatamente al reaccionar con isobuteno para formar MTBE lo que conduce a la acumulación continua de MTBE en el producto compuesto y se requiere que el mismo sea eliminado al menos como una corriente de purga, lo cual a su vez hace que la sección de recuperación corriente abajo sea complicada.

En otro aspecto de la presente invención, el TBA, IPA y otros alcoholes producidos en la zona de reacción de hidratación separada se envían parcialmente a la zona de reacción de oligomerización conectada en una configuración en serie a la zona de reacción de hidratación. El proceso de hidratación es operado a una velocidad espacial de olefina en el intervalo de 2 a 10 h⁻¹, temperatura en el intervalo de 60-100°C, presión en el intervalo de 12000 a 20000 kPa (12 a 20 bar).

La oligomerización de la materia prima de C4 que comprende isobuteno se lleva a cabo haciendo reaccionar una materia prima de C4 que comprende isobuteno y una mezcla que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico en una zona de reacción de oligomerización en presencia de un catalizador para obtener dímeros. El porcentaje en moles de IPA en la mezcla de IPA y TBA se varía de 10 a 90%. El proceso de oligomerización es operado a una velocidad espacial de olefina en el intervalo de 2 a 10 h⁻¹, temperatura en el intervalo de 40-100°C, presión en el intervalo de 8000 a 16000 kPa (8 a 16 bar).

Los dímeros obtenidos por el proceso de la presente invención se usan para mezclar con un conjunto de fracciones para la formulación de gasolina que comprende Reformado Pesado en el intervalo de 25-55% en peso, isomerato en el intervalo de 10-35% en peso, gasolina de FCC en el intervalo de 10-40% en peso y nafta en el intervalo de 0-10% en peso para formar una composición de gasolina compuesta para mejorar el índice de octano. La cantidad de dímero usada para preparar la composición de gasolina compuesta está en el intervalo de 0,5 a 6% en peso de la composición de gasolina compuesta.

Adicionalmente, la presente invención proporciona un proceso para la producción de trímeros alimentando una primera porción de materia prima de C4 que comprende isobuteno, propileno y agua a una zona de reacción de

hidratación para producir un producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico, y alimentar una segunda porción de la materia prima de C4 que comprende isobuteno a una zona de reacción de oligomerización. Alimentar una porción del producto obtenido después de la hidratación a la zona de reacción de oligomerización, y oligomerizar la materia prima de C4 que comprende isobuteno en presencia de un catalizador para producir un

5 efluente que comprende dímeros, fraccionar el efluente en una fracción que comprende dímeros y reciclar una porción de dicha fracción que comprende dímeros en la zona de reacción de hidratación, para obtener un producto que comprende alcohol butílico terciario, alcohol isopropílico, alcoholes C8 y dímeros sin convertir. Alimentar una porción del producto obtenido después de reciclar a la zona de reacción de oligomerización para obtener trímeros.

Descripción de los dibujos

10 **Fig 1:** Se describe un proceso para la producción de productos oligómeros a partir de materia prima de olefinas C4 donde, la materia prima de C4 que comprende isobuteno (1) como uno de los componentes se divide en dos porciones (2) y (3) y se dirige a la zona de reacción de hidratación (6) y zona de reacción de oligomerización (9), respectivamente. La relación de alimentación a (6) y (9) varía de 0,01 a 0,8. La alimentación de propileno (4) entra solo en la zona de reacción (6) en la proporción de 1 a 20% en peso respecto a la materia prima de C4 (2). Agua (5),

15 preferiblemente agua DM o cualquier otro agua exento de metales y venenos, por ejemplo, condensado de vapor, puede añadirse a la zona de reacción de hidratación (6) para la hidratación de las respectivas olefinas. El agua se añade en una cantidad que es menor que o igual que la capacidad de retención de humedad del catalizador presente en la zona de reacción de modo que siempre se mantiene la misma humectación del catalizador. En particular, estará en el intervalo de 70-90% de la capacidad de retención de humedad del catalizador. A su vez, esto

20 ayuda a mantener un rendimiento constante de alcoholes en toda la reacción de hidratación en la zona de reacción de hidratación (6), manteniendo de este modo la relación de alcoholes a isobuteno en la zona de reacción de oligomerización (9). El producto de la zona de reacción (6) se divide adicionalmente en dos corrientes (7) y (8), corriente (7) junto con el alcohol isopropílico, alcohol butílico terciario producidos y propileno y butilenos sin convertir

25 entra en la zona de reacción de oligomerización (9). La corriente (8) que combina el producto (10) del reactor (9) entra en la zona (12) que es una columna de fraccionamiento para la separación de productos. Los productos se separan en dos cortes diferentes, la corriente (13) comprende componentes más ligeros que tienen puntos de ebullición verdaderos menores de 25°C, la corriente (14) tiene punto de ebullición verdadero mayor de 25°C. El propileno sin convertir de la zona de reacción (6) se convierte parcialmente al dímero respectivo en la zona de reacción (9).

30 La cantidad de agua se añade de modo que, es igual a o menor que la capacidad de retención de humedad del catalizador. La principal ventaja de la invención es que no requiere ninguna etapa de separación para recuperar el alcohol anhidro. Además, los alcoholes se producen a una velocidad constante manteniendo la humectación constante del catalizador en la zona de reacción de hidratación. Como el catalizador se mantiene en una humectación constante, muchas de las reacciones secundarias son eliminadas en la zona de reacción de

35 hidratación. Una porción de la mezcla de alcohol compuesta de la zona de reacción de hidratación es dirigida a la zona de reacción de oligomerización como modificador de la selectividad. La mezcla de alcohol compuesta aumenta la selectividad del dímero producto en la zona de reacción de oligomerización (9).

En ambas zonas de reacción puede usarse cualquier tipo de reactor convencional como reactor de flujo pistón, reactor tipo depósito agitado continuo, reactor de lecho fluidizado, reactor de columna de borboteo, etc.

40 **Fig 2:** Se describe un proceso para la producción de productos oligómeros a partir de materia prima de olefinas C4 donde, la materia prima de C4 que comprende isobuteno (1) como uno de los componentes se divide en dos porciones (2) y (3) y se dirige a la zona de reacción de hidratación (6) y zona de reacción de oligomerización (9), respectivamente. La relación de alimentación a (6) y (9) varía de 0,01 a 0,8. La alimentación de propileno (4) entra solo en la zona de reacción (6) en la proporción de 1 a 20% en peso respecto a la materia prima de C4 (2). Agua (5),

45 preferiblemente agua DM o cualquier otro agua exento de metales y venenos, por ejemplo, condensado de vapor puede añadirse a la zona de reacción (6) para la hidratación de las respectivas olefinas. El agua se añade en una cantidad que es menor que o igual que la capacidad de retención de humedad del catalizador presente en la zona de reacción de modo que siempre se mantiene la misma humectación porcentual del catalizador. A su vez, esto

50 ayuda a mantener el rendimiento constante de alcoholes en toda la reacción de hidratación en la zona de reacción de hidratación (6), el producto de la zona de reacción de hidratación (6) se divide adicionalmente en dos corrientes (7) y (8), y la corriente (7) junto con el alcohol isopropílico, alcohol butílico terciario producidos y propileno y butilenos sin convertir entra en la zona de reacción de oligomerización (9).

55 El producto de la zona de reacción de oligomerización (9) se divide adicionalmente en dos corrientes (10) y (11); la corriente (10) se combina con vapor (8) y entra en la zona (12) que es una columna de fraccionamiento para la separación de productos. Los productos se separan en dos cortes diferentes, la corriente (13) comprende componentes más ligeros que tienen puntos de ebullición verdaderos menores de 25°C, la corriente (14) tiene punto de ebullición verdadero mayor de 25°C. Una corriente de purga (11) que es un producto de la zona de reacción (9) se recicla de vuelta a la zona de reacción (6) para la reacción de hidratación y para aumentar los rendimientos de alcoholes al aumentar la temperatura.

60 La ventaja de la invención es, aumenta la conversión de olefinas aumentando la temperatura de entrada de la zona

de reacción de hidratación y ventajosamente también forma el alcohol más pesado que, a su vez, aumenta la selectividad del producto trímero en la zona de reacción de oligomerización (9). El producto trímero puede usarse como aditivo de combustible, en la producción de neo-ácidos, etc.

5 La cantidad de reciclado de producto está en el intervalo de 25-75% en peso de la alimentación fresca total y la relación molar de isobuteno a isoocteno (dímero) en la entrada de la zona de oligomerización está en el intervalo de 1:1 a 5:1. El rendimiento de alcoholes C8 está en el intervalo de 0,5 a 2,5% en peso. El dímero sin convertir de la zona de reacción de hidratación entra en la zona de reacción de oligomerización donde reacciona con la materia prima de C4 que comprende isobuteno y produce trímero. El mayor rendimiento de alcoholes C3, C4 y la formación de alcoholes C8 en la zona de hidratación favorece la producción de trímero en la zona de oligomerización.

10 **Fig 3:** Se describe un proceso para la producción de productos oligómeros a partir de materia prima de olefinas C4 donde, la materia prima de C4 que comprende isobuteno (1) como uno de los componentes se divide en dos porciones (2) y (3) y se dirige a la zona de reacción de hidratación (6) y zona de reacción de oligomerización (9), respectivamente. La relación de alimentación a (6) y (9) varía de 0,01 a 0,8. La alimentación de propileno (4) entra solo en la zona de reacción de hidratación (6) en la proporción de 1 a 20% en peso respecto a la materia prima de C4 (2). Agua (5), preferiblemente agua DM o cualquier otro agua exento de metales y venenos, por ejemplo; condensado de vapor puede añadirse a la zona de reacción de hidratación (6) para la hidratación de las respectivas olefinas. El agua se añade en una cantidad que es menor que o igual que la capacidad de retención de humedad del catalizador presente en la zona de reacción de modo que siempre se mantiene la misma humectación porcentual del catalizador. A su vez, esto ayuda a mantener el rendimiento constante de alcoholes en toda la reacción de hidratación en la zona de reacción (6). El producto de la zona de reacción (6) se divide adicionalmente en dos corrientes (7) y (8), la corriente (7) junto con el alcohol isopropílico, alcohol butílico terciario producidos y propileno y butilenos sin convertir entra en la zona de reacción de oligomerización (9).

15 La corriente (8) que se combina con el producto (10) de la zona de reacción (9) entra en la zona 12 que es una columna de fraccionamiento para la separación de productos. Los productos se separan en dos cortes diferentes, la corriente (13) comprende componentes más ligeros que tienen un punto de ebullición verdadero menor de 25°C, la corriente (14) tiene un punto de ebullición verdadero mayor de 25°C.

Una corriente de purga (15) se toma de la corriente (14) y se recicla de vuelta a la zona de reacción de hidratación (6) para la producción de alcoholes más pesados y para suprimir la formación de oligómeros más pesados (tetrámeros) en la zona de reacción (9).

20 La cantidad de reciclado de producto está en el intervalo de 25-75% en peso de alimentación fresca total y la relación molar de isobuteno a isoocteno (dímero) en la entrada de la zona de oligomerización está en el intervalo de 1:1 a 5:1. El rendimiento de alcoholes C8 está en el intervalo de 0,5 a 2,5% en peso. El dímero sin convertir de la zona de reacción de hidratación entra en la zona de oligomerización donde reacciona con la materia prima de C4 que comprende isobuteno y produce trímero. El mayor rendimiento de alcoholes C3, C4 y la formación de alcoholes C8 en la zona de hidratación favorece la producción de trímero en la zona de oligomerización.

25 **Fig 4:** Se describe un proceso para la producción de productos oligómeros a partir de materia prima de olefinas C4 donde, la materia prima de C4 que comprende isobuteno (1) como uno de los componentes se divide en dos porciones (2) y (3) y se dirige a la zona de reacción de hidratación (6) y zona de reacción de oligomerización (9), respectivamente. La relación de alimentación a (6) y (9) varía de 0,01 a 0,8. La alimentación de propileno (4) entra solo en la zona de reacción de hidratación (6) en la proporción de 1 a 20% en peso respecto a la materia prima de C4 (2). Agua (5), preferiblemente agua DM o cualquier otro agua exento de metales y venenos, por ejemplo; condensado de vapor puede añadirse a la zona de reacción (6) para la hidratación de las respectivas olefinas. El agua se añade en una cantidad que es menor que o igual que la capacidad de retención de humedad del catalizador presente en la zona de reacción de hidratación de modo que siempre se mantiene la misma humectación porcentual del catalizador. A su vez, esto ayuda a mantener el rendimiento constante de alcoholes en toda la reacción de hidratación en la zona de reacción (6), el producto de la zona de reacción (6) se divide adicionalmente en dos corrientes (7) y (8), y la corriente (7) junto con el alcohol isopropílico, alcohol butílico terciario producidos y propileno y butilenos sin convertir entra en la zona de reacción de oligomerización (9).

30 La corriente (8) que se combina con el producto (10) de la zona de reacción (9) entra en la zona 12 que es una columna de fraccionamiento para la separación de productos. Los productos se separan en tres cortes diferentes, la corriente (13) comprende componentes más ligeros que tienen un punto de ebullición verdadero menor de 25°C. La corriente (14) tiene un punto de ebullición verdadero mayor de 105°C. La corriente (15) tiene un punto de ebullición verdadero en el intervalo de 25°C a 105°C.

Una corriente de purga (16) se toma de la corriente (15) que es un producto dímero concentrado que comprende >98% de pureza de producto dímero se recicla de vuelta a la zona de reacción de hidratación (6) para la producción de alcoholes C8 que suprimen adicionalmente la formación de oligómeros más pesados (tetrámeros) en la zona de reacción (9).

La cantidad de reciclado de producto está en el intervalo de 25-75% en peso de alimentación fresca total y la

relación molar de isobuteno a isoocteno (dímero) en la entrada de la zona de oligomerización está en el intervalo de 1:1 a 5:1. El rendimiento de alcoholes C8 está en el intervalo de 0,5 a 2,5% en peso. El dímero sin convertir de la zona de reacción de hidratación entra en la zona de oligomerización donde reacciona con la materia prima de C4 que comprende isobuteno y produce trímero. El mayor rendimiento de alcoholes C3, C4 y la formación de alcoholes C8 en la zona de hidratación favorece la producción de trímero en la zona de oligomerización.

Fig 5: Muestra el efecto sobre el rendimiento de productos debido al cambio en la humectación del catalizador con el tiempo.

Fig 6: Muestra el efecto de producto oligómero de composiciones en el conjunto de fracciones para la formulación de gasolina sobre el RON.

10 Descripción detallada de la invención

La presente invención describe un proceso para la producción de productos oligómeros que comprenden principalmente producto dímero y trímero de isobutano; usando catalizador ácido que incluye catalizador de resina de intercambio iónico en un sistema de varios reactores a partir de materias primas de olefinas C4 que comprenden isobuteno, butenos, butanos, butadienos y mezclas de los mismos. En particular, la presente invención describe un proceso para la preparación de oligómeros usando materia prima de olefinas C4 en presencia de alcohol butílico terciario (TBA) y alcohol isopropílico (IPA).

La presente invención también describe un proceso para la producción continua y consistente de una mezcla de alcoholes a partir de materias primas olefinicas que comprende los compuestos hidrocarbonados que tienen número de carbonos en el intervalo de C3-C12. En un aspecto preferido, la materia prima comprende propileno, isobuteno y mezclas de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, se pone en contacto la materia prima de compuestos hidrocarbonados olefinicos ligeros con catalizadores ácidos que incluyen catalizadores de resina de intercambio iónico en dos zonas de reacción diferentes, que están conectadas en configuración paralelo-serie y que operan en condiciones diferentes, específicamente para favorecer la producción de TBA, IPA y otros alcoholes tales como alcohol butílico secundario y alcoholes más pesados (C8+), en la primera zona de reacción y la oligomerización en la segunda zona de reacción.

La alimentación al proceso es la corriente de alimentación de C4 que comprende isobuteno como uno de los componentes que está disponible de cualquier unidad de proceso de refinería como FCC, craqueo de nafta, coquización retardada, deshidrogenación de isobutano, etc. Además de lo anterior, la alimentación también comprende propileno como materia prima con una pureza mínima de 70% en peso. El propileno puede obtenerse de cualquiera de los procesos como FCC, coquización retardada, craqueo de nafta y deshidrogenación de propano, etc. La materia prima de C4 también contiene n-butano, isobutano, n-butenos, 1,3-butadieno, etc. La materia prima de propileno también contiene propano y propadieno.

Se usan dos catalizadores diferentes en el reactor de hidratación y el reactor de oligomerización, respectivamente. El catalizador usado en el reactor de hidratación tiene una capacidad de retención de humedad mínimo de 40 a 65% en peso del catalizador. El catalizador es una resina de intercambio catiónico basada en polímero que tiene la concentración de sitios ácidos menor de 5 eq/kg, lo más preferiblemente menor de 4 eq/kg y superficie específica menor de 40 m²/g y diámetro medio de poros menor de 250 Å.

El catalizador usado en el reactor de oligomerización es una resina de intercambio catiónico basada en polímero que tiene la concentración de sitios ácidos mayor de 5 eq/kg y superficie específica mayor de 40 m²/g diámetro medio de poros mayor de 250 Å y tiene el contenido de divinil benceno mínimo de 20% en peso a 85% en peso del catalizador.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la oligomerización de isoolefina, comprendiendo el proceso:

45 alimentar una materia prima de C4 que comprende isobuteno a una zona de reacción de oligomerización,

alimentar un producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico a la zona de reacción de oligomerización, y

oligomerizar la materia prima de C4 que comprende isobuteno en presencia de un catalizador para producir dímeros, donde el producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico se obtiene por un proceso que comprende:

a. alimentar propileno, una materia prima de C4 que comprende isobuteno, y agua a una zona de reacción de hidratación; y

llevar a cabo la hidratación de la materia prima de C4 y propileno, en presencia de un catalizador de hidratación para obtener un producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico; donde la humectación

porcentual constante del catalizador de hidratación está en el intervalo de 70-90% de su capacidad de retención de humedad.

5 En otro aspecto más de la presente invención, el producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico se obtiene simultáneamente en dicha zona de reacción de hidratación y una porción del producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico se transfiere a la zona de reacción de oligomerización.

Aún en otro aspecto de la presente invención, el rendimiento de dímero se obtiene en el intervalo de 60-78% en peso con la selectividad por el dímero mayor de 90%.

En otro aspecto de la presente invención, el proceso para la producción continua y consistente de una mezcla de alcoholes, comprendiendo el proceso:

10 a. alimentar una materia prima olefínica y agua a una zona de reacción de hidratación; y

b. llevar a cabo la hidratación de la materia prima olefínica en presencia de un catalizador en la zona de reacción de hidratación, donde la humectación porcentual constante del catalizador está en el intervalo de 70-90% de su capacidad de retención de humedad, para obtener un rendimiento consistente de la mezcla de alcoholes.

15 En otro aspecto más de la presente invención, la materia prima olefínica comprende los compuestos hidrocarbonados que tienen número de carbono en el intervalo de C3-C12.

Aún en otro aspecto de la presente invención, la materia prima olefínica está seleccionada de materia prima de C4 que comprende isobuteno, propileno, o una mezcla de los mismos.

En otro aspecto adicional de la presente invención, la materia prima de C4 comprende isobuteno, butenos, butanos, butadienos y mezclas de los mismos.

20 En otro aspecto de la presente invención, la materia prima de propileno también contiene propano.

En otro aspecto adicional de la presente invención, el propileno es 1 a 20% en peso de la materia prima de C4.

En la presente invención, la humectación porcentual del catalizador en la zona de reacción de hidratación se mantiene en el intervalo de 70- 90% de la capacidad de retención de humedad del catalizador.

25 En otro aspecto adicional de la presente invención, el agua en la zona de reacción de hidratación se añade en el intervalo de 14 a 19% en peso de la alimentación.

Aún en otro aspecto de la presente invención, el producto obtenido en la zona de reacción de hidratación comprende alcohol butílico terciario, alcohol isopropílico, alcohol butílico secundario y otros alcoholes C4.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para producir trímeros, comprendiendo e proceso:

30 (a) alimentar una primera porción de una materia prima de C4 que comprende isobuteno, propileno y agua a una zona de reacción de hidratación en presencia de un catalizador de hidratación para producir un producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico,

(b) alimentar una segunda porción de la materia prima de C4 que comprende isobuteno a una zona de reacción de oligomerización,

35 (c) alimentar una porción del producto obtenido en la etapa (a) a la zona de reacción de oligomerización, y oligomerizar la materia prima de C4 que comprende isobuteno en presencia de un catalizador para producir un efluente que comprende dímeros,

(d) fraccionar el efluente en una fracción que comprende dímeros,

40 (e) reciclar una porción de dicha fracción que comprende dímeros en la zona de reacción de hidratación, para obtener un producto que comprende alcohol butílico terciario, alcohol isopropílico, alcoholes C8 y dímeros sin convertir,

(f) alimentar una porción del producto obtenido en la etapa (e) a la zona de reacción de oligomerización para obtener trímeros

45 donde la humectación porcentual constante del catalizador de hidratación está en el intervalo de 70-90% de su capacidad de retención de humedad.

En un aspecto preferido de la presente invención, la cantidad de dímero reciclado en la etapa (e) en el proceso de producción de dímero, está en el intervalo de 25-75% en peso de alimentación fresca. En un aspecto preferido adicional, la fracción que comprende dímeros obtenida en la etapa (d) comprende > 90% de dímeros. En otro

aspecto preferido de la presente invención, el catalizador usado en la zona de reacción de hidratación es una resina de intercambio catiónico basada en polímero que tiene la concentración de sitios ácidos menor de 5 eq/kg, superficie específica menor de 40 m²/g y diámetro medio de poros menor de 250 Å. En otro aspecto, el catalizador usado en la zona de reacción de oligomerización es una resina de intercambio catiónico basada en polímero que tiene la

5 concentración de sitios ácidos menor de 5 eq/kg, superficie específica menor de 40 m²/g y diámetro de medio poros menor de 250 Å y contenido en divinil benceno de 20 a 85% en peso.

La presente invención proporciona una composición de gasolina compuesta que comprende:

0,5 a 7,5% en peso del producto oligomerizado obtenido por el proceso de la presente invención, y

10 un conjunto de fracciones para la formulación gasolina que comprende reformado pesado en el intervalo de 25-55% en peso, isomerato en el intervalo de 10-35% en peso, gasolina de FCC en el intervalo de 10-40% en peso y nafta en el intervalo de 0-10% en peso.

En un aspecto preferido, la composición de gasolina compuesta de la presente invención tiene un índice de octano mejorado en 0,5-2,8.

15 En otro aspecto de la presente invención, la relación de la corriente de alimentación de C4 a la zona de reacción de hidratación y zona de reacción de oligomerización es 0,01 a 0,8.

En otro aspecto de la presente invención, el efluente de la zona de reacción de oligomerización se fracciona en dos cortes, componentes más ligeros que tienen punto de ebullición verdadero menor de 25°C y punto de ebullición verdadero mayor de 25°C.

20 En otro aspecto de la presente invención, el efluente de la zona de reacción de oligomerización se fracciona en tres cortes diferentes, componentes más ligeros que tienen punto de ebullición verdadero menor de 25°C, componente que tiene punto de ebullición verdadero en el intervalo de 25°C a 105°C y un componente que tiene punto de ebullición verdadero mayor de 105°C.

25 De acuerdo con la presente invención, la relación de la primera porción de la corriente de alimentación de C4 a la segunda porción de la corriente de alimentación de C4 es 0,01 a 0,8 y la alimentación de propileno está en una proporción de 1 a 20% en peso de la primera porción de la corriente de alimentación de C4. El agua usada en la reacción de hidratación está exento de metales y venenos. De acuerdo con la presente invención, se añade agua en la zona de reacción de hidratación en una cantidad que es menor o igual que la capacidad de retención de humedad del catalizador. Para obtener un rendimiento constante de alcoholes en la primera zona de reacción (zona de hidratación) se mantiene una humectación porcentual constante del catalizador en el intervalo de 70-90% de la

30 capacidad de retención de humedad del catalizador. El producto/alcoholes obtenidos en la zona de reacción de hidratación comprenden alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcoholes más pesados (C8+) y propileno y butilenos sin convertir.

Habiendo descrito los aspectos básicos de la presente invención, los siguientes ejemplos no limitantes ilustran formas de realización específicas de la misma.

35 Ejemplo 1

Variación del rendimiento de productos debido al cambio en la humectación del catalizador con el tiempo

Se empapan 10 g de catalizador de hidrogenación con agua en el intervalo de 100% de la capacidad de retención de humedad del catalizador y se carga en el reactor tubular; la alimentación que comprende 90% en peso de isobuteno y 10% en peso de propileno se hace pasar a través del reactor a 65°C y a una presión de 16000 kPa (16 bar). Los

40 productos del reactor se separan y analizan para el análisis de compuestos hidrocarbonados detallado después de cada 1 hora. Se encuentra a partir de la Fig. 5 que con el tiempo, el rendimiento del alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico disminuye mientras que el dímero y trímero productos aumentan. Esto muestra claramente que el agua presente en el catalizador reacciona con propileno e isobuteno en la alimentación para formar alcohol isopropílico y alcohol butílico terciario y como el agua se consume, es decir, la humectación del catalizador se reduce con el tiempo, la formación de dímero (isoocteno) y trímero es dominante. Se aprecia que no hay adición de

45 agua después de la carga del catalizador por cualquier medio en el interior del reactor. También se encuentra que el 50% en peso de agua que está presente en el catalizador se consume en 1 hora de operación y el 50% en peso restante de agua se consume a lo largo de las 3 horas restantes de operación. Por ello, es evidente que se requiere que se mantenga la humectación del catalizador en un porcentaje particular para la producción continua y

50 consistente de alcoholes con el tiempo, sin presencia de exceso de agua en la corriente efluente del reactor.

Ejemplo 2

Efecto de la humectación del catalizador sobre el rendimiento de TBA

Es evidente a partir del Ejemplo 1 que la selectividad y rendimiento de los productos deseados depende de la cantidad de agua presente en el catalizador, por ello, se desea encontrar el efecto de la humectación del catalizador

- 5 sobre el rendimiento de TBA solo, para establecer la prueba de concepto. Se usa para este propósito un reactor tipo depósito agitado discontinuo y luego se cargan 10 g de catalizador en cada experimento con un 50% en peso de humectación, 70% en peso de humectación y 90% en peso de humectación. Se cargan 27 g de isobuteno en cada lote junto con n-hexano como diluyente. La reacción se ha llevado a cabo a una presión de 16000 kPa (16 bar) y a 65°C. Se usa nitrógeno como material inerte para presurizar. El tiempo de reacción dado es de 15 minutos. Los resultados están tabulados como se muestra a continuación:

Tabla 1:

% humectación	50	70	90
Conversión de Isobuteno, % en peso	75,14	60,53	55,26
Rendimiento de TBA (Sobre Agua + Isobuteno), % en peso	34,30	37,77	48,58
Selectividad de TBA, %	42,2	61,5	91,3
Selectividad a oligómeros, %	57,8	38,5	8,7

- 10 A partir de la tabla anterior es evidente que con el aumento en la humectación porcentual del catalizador la selectividad de TBA aumenta mientras que la conversión de isobuteno disminuye. Se aprecia que con una mayor cantidad de contenido de agua en el catalizador, aunque la conversión de isobuteno se reduzca, la selectividad a TBA aumenta, conduciendo a un mayor rendimiento global de TBA. Más allá del 90% de humectación se encuentran cantidades minoritarias de agua en el producto. Por ello, se desea mantener la humectación del catalizador menor o igual a 90%, más específicamente en el intervalo de 70-90%.

Ejemplo 3

- 15 Efecto de la humectación del catalizador sobre el rendimiento de TBA en modo continuo

- 20 Con el fin de establecer el rendimiento y selectividad de TBA que confirma a una humectación del 90% del catalizador en modo continuo, se carga la cantidad requerida de catalizador en un reactor tubular y la velocidad espacial de la olefina se mantiene a 2 h^{-1} , la presión y temperatura se mantienen a 16000 kPa (16 bar) y 65°C respectivamente. El efecto del porcentaje de agua en la alimentación total se ha estudiado y los resultados se muestran a continuación:

Tabla 2:

Experimento número	1	2	3	4
Agua en la alimentación, % en peso	8,2	14,5	18,7	18,7
Conversión de isobuteno, % en peso	54,93	41,48	40,38	40,56
Rendimiento de TBA, % en peso	8,23	24,21	51,12	50,9
Rendimiento de isoocteno, % en peso	21,34	18,9	1,93	1,97
Rendimiento de trómero, % en peso	27,7	6,66	0	0

- 25 Es evidente de la tabla anterior que el aumento en el contenido de agua aumenta el rendimiento de TBA y disminuye el rendimiento de producto oligómero. El rendimiento de TBA casi se ajusta exactamente con los resultados del Ejemplo 2 para un 90% en peso de humectación. Por ello, la alimentación es continua durante 150 horas de operación en las condiciones del Experimento número 3 para verificar si el rendimiento de TBA es continuo y consistente. Se observa que incluso después de 150 horas de operación, el rendimiento de TBA es consistente y no hay ni degradación ni mejora alguna, que se muestra en el Experimento número 4. También se observa que no hay presencia de agua en el producto, lo cual muestra claramente que el alcohol anhidro que incluye TBA puede producirse con rendimiento consistente y sin ninguna etapa de separación manteniendo la humectación porcentual del catalizador en una proporción particular. El agua que se inyecta después de una humectación del 90% de catalizador en base continua se consume totalmente para la producción de TBA y otros alcoholes y, de este modo, se evita su paso sin reaccionar a la zona de oligomerización.

Ejemplo 4

Efecto de la temperatura sobre el rendimiento de alcohol durante el reciclado de producto oligómero

- 35 Con el fin de encontrar el efecto del aumento en la conversión de isobuteno y el rendimiento de TBA se ha aumentado la temperatura desde 65 a 75°C alimentando la alimentación de isoocteno puro precalentada a una temperatura elevada de modo que se mantenga la temperatura de entrada de la zona de reacción de hidratación a 75°C y se encontró que hay un aumento en el rendimiento de 51,12% en peso hasta 70,59% en peso. Esto muestra

que el aumento en la temperatura en el intervalo de 65 a 75 aumentará la conversión así como el rendimiento de TBA.

Tabla 3:

Experimento número	1	2
Temperatura, °C	65	75
Agua en la alimentación, % en peso	18,7	18,7
Conversión de Isobuteno, % en peso	40,38	64,26
Rendimiento de TBA, % en peso	51,12	70,59
Rendimiento de isoocteno, % en peso	1,93	0
Rendimiento de Trimetil Pentanol, % en peso	0,72	1,96
Rendimiento de trímero, % en peso	0	0

5 A partir del ejemplo anterior es evidente que el reciclado de la corriente de purga de producto oligómero bien desde la cola de la zona de oligomerización o desde la cola de la columna de fraccionamiento o desde el corte medio de los fraccionadores aumentará la temperatura de entrada del reactor de hidratación (ya que la temperatura de las corrientes de reciclado es mayor que la de la corriente de alimentación fresca) aumentando de este modo el rendimiento de alcoholes. También se ha observado que hay una formación de alcoholes más pesados (alcohol C8) durante la operación de reciclado en la zona de reacción de hidratación.

10 Ejemplo 5

Efecto de la relación molar de metanol a isobuteno sobre la selectividad de MTBE e isoocteno

Este ejemplo ilustra que si se procesan metanol e isobuteno en el reactor de oligomerización, variando la relación molar de metanol a isobuteno se puede producir isoocteno y MTBE simultáneamente usando el mismo catalizador de oligomerización. La reacción se ha llevado a cabo en un sistema de reactor tubular a 8000 kPa (8 bar) y a 4,35 h⁻¹ de velocidad espacial de isobuteno. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

15

Tabla 4:

Experimento número	Relación molar de metanol a isobuteno	Temperatura media real	% conversión de isobuteno	Selectividad de MTBE basada en isobuteno	Selectividad de 2,4,4, TMP-1	Selectividad de 2,4,4, TMP-2	Selectividad total de Isoocteno
1	0,78	41	78,74	36,07	3,95	1,03	4,98
2	0,75	60	86,64	56,97	2,21	0,57	2,78
3	0,75	81	70,10	66,81	3,11	0,00	3,11
4	0,48	41	74,78	39,81	7,82	0,09	7,91
5	0,48	62	85,14	53,98	6,62	1,70	8,32
6	0,48	80	81,46	51,04	11,99	3,12	15,11
7	0,24	41	77,18	31,37	21,04	5,39	26,43
8	0,27	60	82,82	8,84	28,17	7,39	35,57
9	0,24	80	87,49	21,14	26,79	7,29	34,09

Se ha observado a partir de la tabla anterior que cuando se reduce la relación molar de metanol a isobuteno desde 0,7 a 0,2 aumenta la selectividad a isobuteno y es evidente que coexisten tanto Metil Terc Butil éter (MTBE) como Isoocteno cuando se usa metanol como componente polar, por ello, con el uso de metanol no puede aumentarse el rendimiento y selectividad de isoocteno a causa de la reacción de metanol con isobuteno para formar MTBE.

20

Ejemplo 6

Efecto de la selectividad y rendimiento de isoocteno cuando solo se usa TBA como aditivo

La alimentación que se usa en los siguientes experimentos tiene la composición que se muestra en la Tabla siguiente:

Tabla 5:

Composición de C4 (% en peso)	
I-Butano	30,04
n-Butano	11,04
Isobuteno	18,73
Trans-2-Buteno	13,2
Cis-2-Buteno	10,15
1-Buteno	16,17
1,3 Butadieno	0,93

5 Se han cargado 10 g de catalizador de oligomerización secado en el reactor tubular, el sistema de reactor comprende módulo de alimentación de gas, módulo de alimentación de líquido con inyección de alimentación de C3/C4 en forma líquida en el reactor de manera controlada de forma exacta a través de bombas de alta presión, adicionalmente pueden bombearse en el reactor dos líquidos tales como aditivos. Corriente abajo del reactor un sistema de separación de dos etapas del reactor permite la separación gas líquido. En la primera etapa pueden separarse los productos líquidos más pesados y en la segunda etapa, pueden separarse y reciclarse de vuelta al sistema de reactor los productos líquidos más ligeros.

Tabla 6:

Experimento número	Temperatura (real), °C	Presión, kPa (bar)	Velocidad espacial de isobuteno, h ⁻¹	% peso de TBA en la alimentación de C4 total	% conversión de isobuteno	Selectividad de isoocteno total	Rendimiento de isoocteno total basado en IC4=
1	80	8000 (8)	0,635	0,594	91,55	31,76	29,08
2	83	12000 (12)	1,288	1,0907	85,51	45,74	39,11
3	81	8000 (8)	3,687	0,247	62,43	79,22	49,46
4	80,5	8000 (8)	1,995	0,347	73,65	63,37	46,67
5	80	8000 (8)	3,830	0,5206	53,30	70,69	37,68
6	64	8000 (8)	1,990	0,3718	35,60	70,52	25,11
7	80	8000 (8)	3,862	0,3718	69,75	78,06	54,45
8	102	8000 (8)	1,990	0,3718	94,03	43,23	40,65

10 Los experimentos se han llevado a cabo en el sistema anterior en un reactor tubular que opera en modo continuo. Solo se usa como aditivo alcohol butílico terciario bajo diferentes condiciones de operación como se cita en la Tabla anterior. El aumento en la temperatura de reacción y disminución de la velocidad espacial conduce a una reacción no deseada reduciendo la selectividad y rendimiento de isoocteno. Se aprecia claramente que la selectividad y rendimiento máximos de isoocteno no podría aumentarse más allá de 79% y 54% en peso, respectivamente,
15 mientras que se use solo TBA como aditivo con fines de dimerización.

Ejemplo 7

Efecto combinado de alcohol isopropílico y TBA sobre la selectividad y rendimiento de TBA

Tabla 7:

Experimento número	Temperatura (real), °C	Presión, kPa (bar)	Velocidad espacial de Isobuteno, h ⁻¹	IPA + TBA en alimentación total de C4, % en peso	% conversión de isobuteno	Selectividad de isoocteno, %	Rendimiento total de isoocteno, % en peso
1	79	8000 (8)	1,975	1,367	93,05	52,82	49,15
2	80	8000 (8)	1,994	1,352	97,80	48,00	46,95
3	80	8000 (8)	1,995	2,35	83,35	91,80	76,52
4	81	8000 (8)	1,980	2,32	79,57	92,50	73,60
5	78	8000 (8)	1,994	3,28	67,45	93,80	63,27
6	81	8000 (8)	1,992	3,29	65,32	94,20	61,53

La mezcla de alcohol isopropílico y alcohol butílico terciario que se produce en el reactor de hidratación se hace pasar a través de un sistema de reactor tubular bajo condiciones de operación variables. Se aprecia que en la combinación de alcohol isopropílico y alcohol butílico terciario la selectividad de isoocteno aumenta por encima del 90%. Se conoce convenientemente que la selectividad de isoocteno no puede aumentarse sin sacrificar la conversión de isobuteno. Debido a esta menor conversión de isobuteno, el rendimiento total de isoocteno disminuye incluso a mayor selectividad. Sin embargo, en la presente invención, se observa de forma sorprendente que el uso combinado de alcohol isopropílico y alcohol butílico terciario en el reactor de oligomerización aumenta de forma significativa tanto el rendimiento como la selectividad del producto dímero, cuando se compara con el rendimiento y selectividad usando solo alcohol butílico terciario (Ejemplo 6). Con el fin de verificar el rendimiento consistente se ha repetido cada experimento con intervalo de tiempo de 24 horas en modo de operación continuo. Se aprecian rendimiento y selectividad consistentes observados en ambos casos.

Ejemplo 8

Efecto del producto oligómero de mezcla en el conjunto de fracciones para la formulación de gasolina

El producto obtenido en el Ejemplo 7 que comprende producto oligómero con más de 90% de selectividad de dímero se mezcla en diversas proporciones en el conjunto de fracciones para la formulación de gasolina que comprende 34,46% en peso de reformado pesado, 35,2% en peso de gasolina de FCC y 30,35% en peso de isomerato para obtener una composición de gasolina compuesta con características mejoradas del Índice de Octano medido en Laboratorio (RON) como se muestra en la Fig. 6.

Se observa claramente a partir de la figura que con el aumento en el porcentaje de mezcla de producto oligómero desde 1,9 a 7,5% en peso, el RON de la gasolina compuesta aumenta desde 91,4 a 94,2.

El ejemplo anterior representa uno de los usos del producto oligómero como aditivo de combustible, sin embargo, este también puede usarse en otros productos diversos tales como alquil fenol, tensioactivos, etc.

Las principales ventajas de la presente invención son las siguientes:

- La principal ventaja de la presente invención es la producción de alcoholes y producto oligómero y la flexibilidad de mantener la selectividad del producto de acuerdo con las necesidades que, a su vez, están basadas en la viabilidad económica.
- Otra ventaja de la invención es que el alcohol que se requiere para mantener la selectividad del producto dímero/trímero se produce internamente usando la misma materia prima que se usa para la oligomerización.
- Aún otra ventaja del proceso es que no requiere ninguna etapa de separación para recuperar el alcohol anhidro. Además, los alcoholes se producen a una velocidad constante manteniendo constante la humectación del catalizador en la zona de reacción de hidratación. Como el catalizador se mantiene a una humectación constante, muchas de las reacciones secundarias se eliminan en la zona de reacción de hidratación.
- Otra ventaja de la presente invención es la producción de mezcla de alcohol a velocidad constante en la zona de reacción de hidratación lo que aumenta tanto la selectividad como el rendimiento del producto dímero en la zona de oligomerización hasta más de un 90% y 70%, respectivamente.
- Aún otra ventaja de la presente invención es que el reciclado del producto oligómero desde la cola del reactor a

la entrada de la zona de hidratación aumenta la temperatura de entrada de la alimentación de la zona de hidratación lo cual aumenta el rendimiento de alcoholes en la zona de hidratación.

- Otra ventaja de la invención es que el reciclado de producto oligómero, especialmente isoocteno en la zona de hidratación forma Trimetil Pentanol en el intervalo de 0,5-2,5% en peso, que es un alcohol C8.
- 5
- Aún otra ventaja de la presente invención es el reciclado del producto dímero en la zona de hidratación que a su vez entra en la zona de oligomerización donde aumenta la selectividad y rendimiento del producto.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la oligomerización de isoolefina, comprendiendo el proceso:
 - (a) alimentar una materia prima de C4 que comprende isobuteno a una zona de reacción de oligomerización;
 - (b) alimentar un producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico a la zona de reacción de oligomerización; y
 - (c) oligomerizar la materia prima de C4 que comprende isobuteno en presencia de un catalizador para producir dímeros,

donde el producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico se obtiene por un proceso que comprende:

 - (i) alimentar propileno, una materia prima de C4 que comprende isobuteno, y agua a una zona de reacción de hidratación; y
 - (ii) llevar a cabo la hidratación de la materia prima de C4 y propileno, en presencia de un catalizador de hidratación para obtener un producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico,

donde la humectación porcentual constante del catalizador de hidratación está en el intervalo de 70-90% de su capacidad de retención de humedad.
2. El proceso según la reivindicación 1, donde el producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico se obtiene simultáneamente en dicha zona de reacción de hidratación y una porción del producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico se transfiere a la zona de reacción de oligomerización.
3. El proceso según la reivindicación 1, donde el rendimiento de dímero se obtiene en el intervalo de 60-78% en peso con la selectividad del dímero > 90%.
4. Un proceso para la producción continua y consistente de una mezcla de alcoholes, comprendiendo el proceso:
 - (a) alimentar una materia prima olefínica y agua a una zona de reacción de hidratación; y
 - (b) llevar a cabo la hidratación de la materia prima olefínica en presencia de un catalizador en la zona de reacción de hidratación, donde la humectación porcentual constante del catalizador está en el intervalo de 70-90% de su capacidad de retención de humedad, para obtener un rendimiento consistente de la mezcla de alcoholes.
5. El proceso según la reivindicación 4, donde la materia prima olefínica comprende los compuestos hidrocarbonados que tienen número de carbono en el intervalo de C3-C12.
6. El proceso según la reivindicación 5, donde la materia prima olefínica está seleccionada de materia prima de C4 que comprende isobuteno, propileno, o una mezcla de los mismos.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6, donde la materia prima de C4 comprende isobuteno, butenos, butanos, butadienos y mezclas de los mismos.
8. El proceso según las reivindicaciones 1 y 6, donde la materia prima de propileno también contiene propano.
9. El proceso según la reivindicación 1, donde el propileno es 1 a 20% en peso de la materia prima de C4.
10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4, donde el agua se añade en el intervalo de 14 a 19% en peso de la alimentación.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4, donde el producto obtenido en la zona de reacción de hidratación comprende alcohol butílico terciario, alcohol isopropílico, alcohol butílico secundario y otros alcoholes C4.
12. Un proceso para producir trímeros, comprendiendo el proceso:
 - (a) alimentar una primera porción de una materia prima de C4 que comprende isobuteno, propileno y agua a una zona de reacción de hidratación en presencia de un catalizador de hidratación para producir un producto que comprende alcohol butílico terciario y alcohol isopropílico;
 - (b) alimentar una segunda porción de la materia prima de C4 que comprende isobuteno a una zona de reacción de oligomerización;
 - (c) alimentar una porción del producto obtenido en la etapa (a) a la zona de reacción de oligomerización, y oligomerizar la materia prima de C4 que comprende isobuteno en presencia de un catalizador para producir un efluente que comprende dímeros;

(d) fraccionar el efluente en una fracción que comprende dímeros;

(e) reciclar una porción de dicha fracción que comprende dímeros en la zona de reacción de hidratación, para obtener un producto que comprende alcohol butílico terciario, alcohol isopropílico, alcoholes C8 y dímeros sin convertir; y

5 (f) alimentar una porción del producto obtenido en la etapa (e) a la zona de reacción de oligomerización para obtener trímeros,

donde la humectación porcentual constante del catalizador de hidratación está en el intervalo de 70-90% de su capacidad de retención de humedad.

10 13. El proceso de reivindicación 12, donde la cantidad de dímero reciclado en la etapa (e) está en el intervalo de 25-75% en peso de la alimentación fresca.

14. El proceso de reivindicación 12, donde la fracción que comprende dímeros obtenida en la etapa (d) comprende >90% de dímeros.

15 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 y 12, donde el catalizador usado en la zona de reacción de hidratación es una resina de intercambio catiónico basada en polímero que tiene la concentración de sitios ácidos menor de 5 eq/kg, superficie específica menor de 40 m²/g y diámetro medio de poros menor de 250 Å.

16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 12, donde el catalizador usado en la zona de reacción de oligomerización es una resina de intercambio catiónico basada en polímero que tiene la concentración de sitios ácidos mayor de 5 eq/kg, superficie específica mayor de 40 m²/g, diámetro medio de poros mayor de 250 Å y contenido en divinil benceno de 20 a 85% en peso.

20

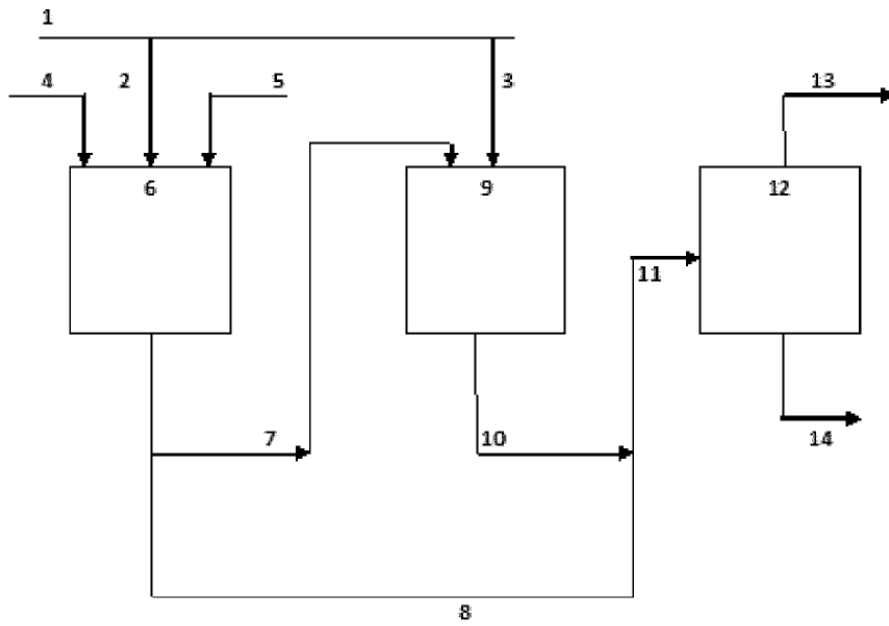


Fig. 1

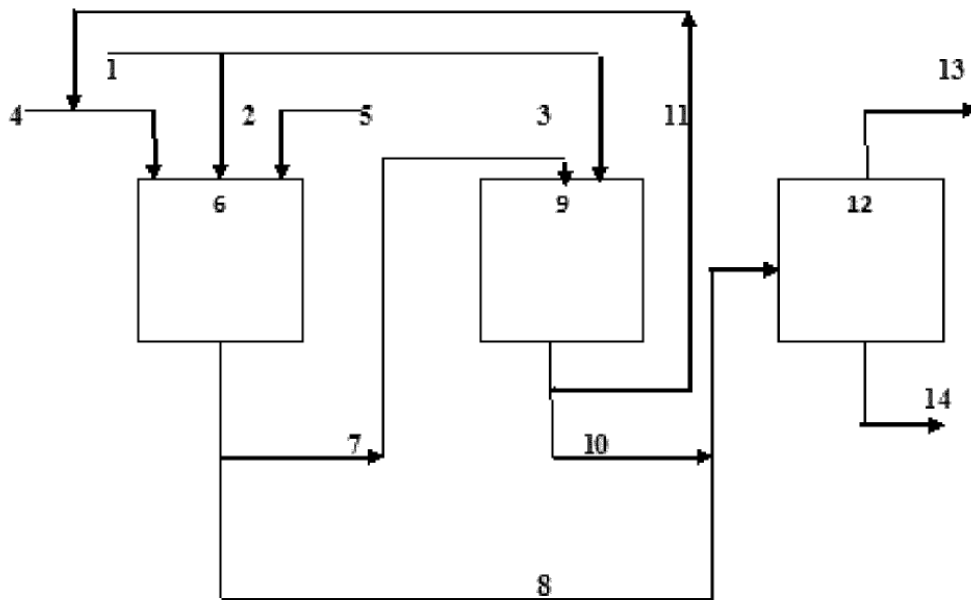


Fig 2

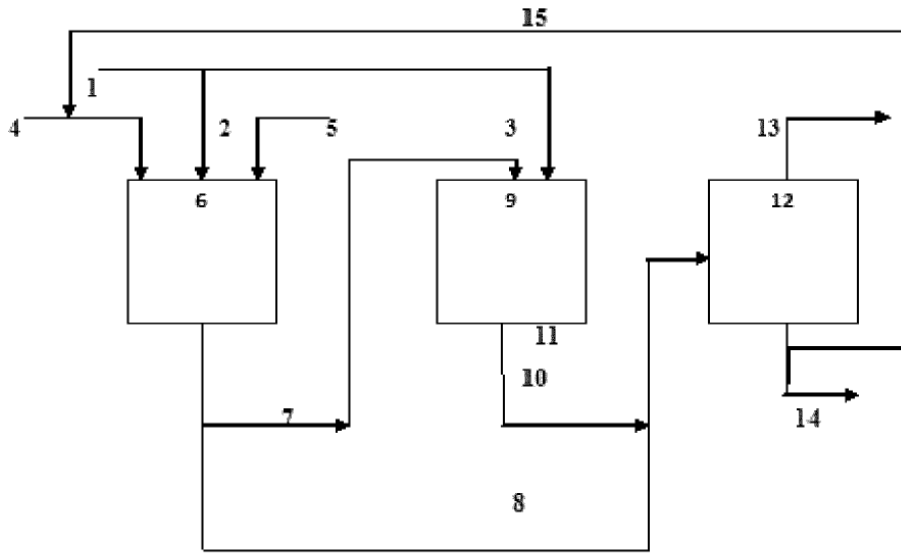


Fig 3

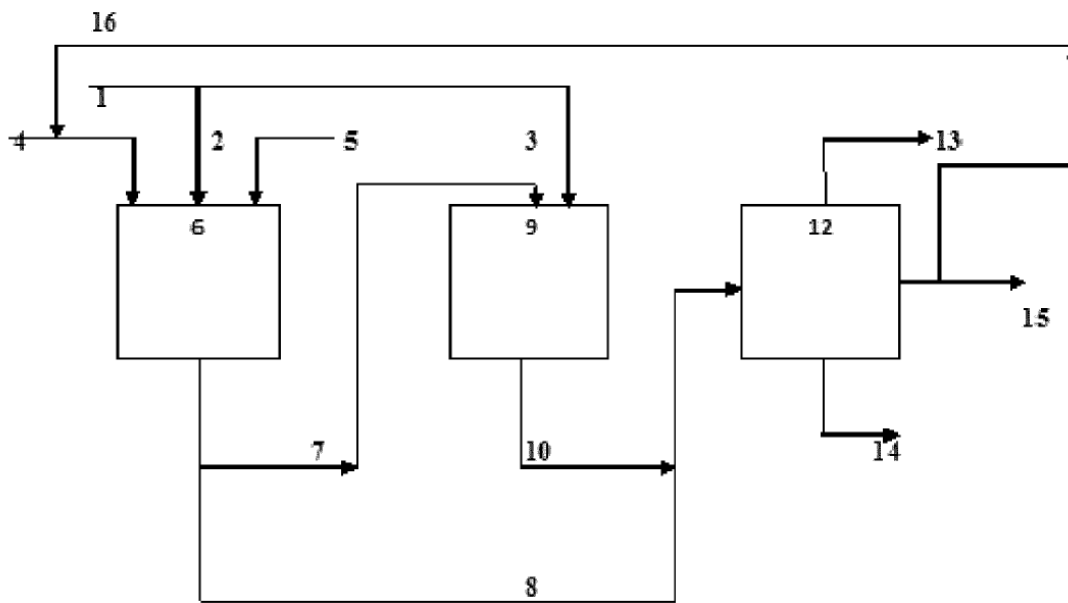


Fig 4

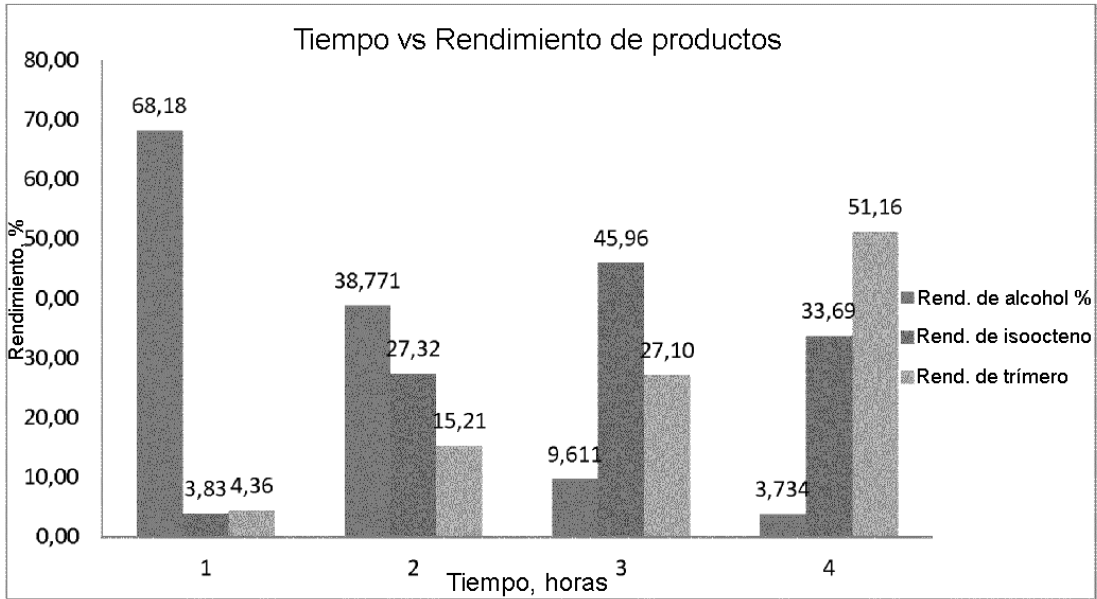


Fig. 5

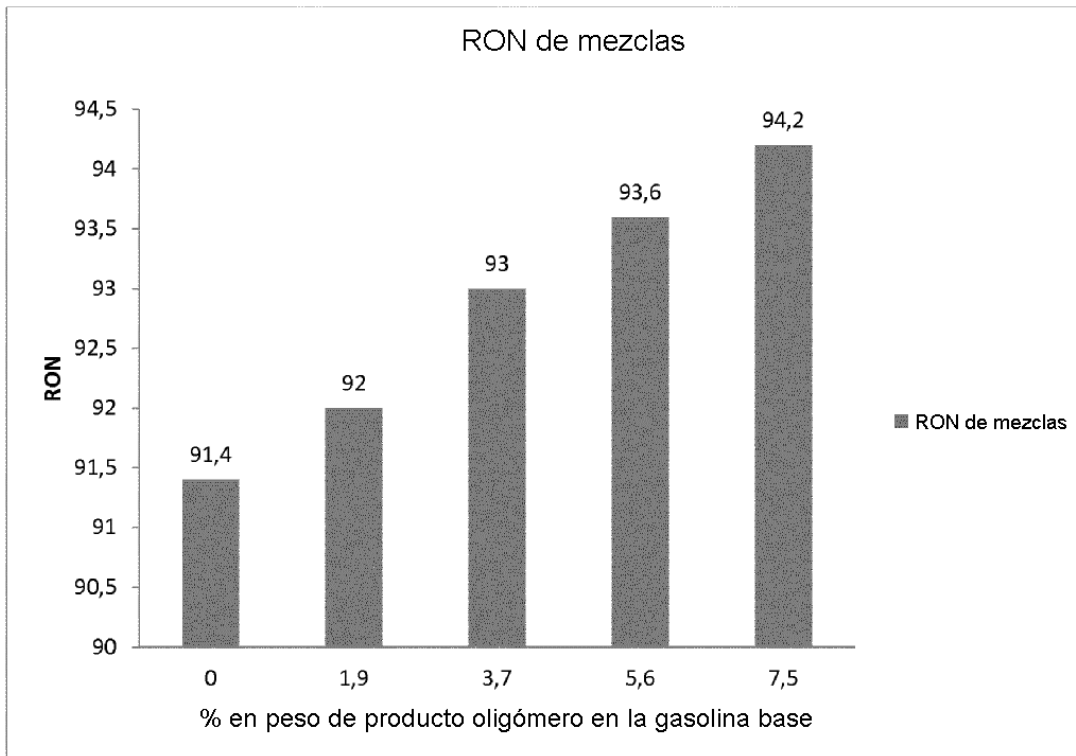


Fig. 6