(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 315 484**

(51) Int. Cl.:
C07C 29/16 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **03712086 .2**
(96) Fecha de presentación : **25.03.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1515934**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de mezclas de alcoholes de C_{13}.**

(30) Prioridad: **10.05.2002 DE 102 20 799**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

(73) Titular/es: **Evonik Oxeno GmbH**
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE

(72) Inventor/es: **Kaizik, Alfred;**
Tötsch, Walter;
Droste, Wilhelm;
Büschken, Wilfried;
Röttger, Dirk y
Wiese, Klaus-Diether

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de mezclas de alcoholes de C_{13}.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla de alcoholes de C_{13}, que es apropiada en particular como etapa precursora para la preparación de compuestos que tienen propiedades tensioactivas y de agentes plastificantes.

Los alcoholes con aproximadamente 8 a 20 átomos de carbono son compuestos precursores para la preparación de agentes tensioactivos no iónicos y aniónicos. Para la preparación de agentes tensioactivos, los alcoholes son funcionalizados, tal como por ejemplo alcoxilados y glicosilados. Los compuestos alcoxilados obtenidos a modo de ejemplo se pueden emplear ya sea directamente como sustancias no iónicas, activas superficialmente, o mediante una funcionalización adicional, por ejemplo por sulfatación o fosfatación, se pueden transformar en sustancias aniónicas activas superficialmente. Las propiedades técnicas de aplicaciones de estos agentes tensioactivos, tales como su capacidad de humectación, su formación de espuma, su capacidad para disolver grasas, su degradabilidad biológica, etc., se determinan conjuntamente mediante la longitud de cadena y el grado de ramificación del radical hidrocarbilo hidrófobo del alcohol empleado. Los alcoholes, que son apropiados para la preparación de agentes tensioactivos, se designan con frecuencia como alcoholes tensioactivos.

Se pueden obtener alcoholes tensioactivos por hidrogenación de ácidos grasos puros, de mezclas de ácidos grasos, de ésteres de ácidos grasos y de sus mezclas. Estos denominados alcoholes grasos son lineales y tienen en lo esencial un número par de átomos de carbono y de 12 a 18 átomos de carbono. Son desventajosos para la preparación de agentes tensioactivos sobre la base de alcoholes grasos, el hecho de que éstos, en la mayor parte de los casos, no están a disposición como una sustancia pura, sino solamente como una mezcla de alcoholes grasos con diferentes números de átomos de C, su alto precio, y el hecho de que ellos no siempre están presentes en una cantidad suficiente.

Se pueden obtener alcoholes tensioactivos, además, a partir de etileno, de acuerdo con el procedimiento Alfol, resultando como producto de acoplamiento una sal de aluminio.

Una vía adicional para la preparación de alcoholes tensioactivos consiste en hidroformilar olefinas apropiadas e hidrogenar los aldehídos resultantes en tal caso. Las olefinas o mezclas de olefinas, que se emplean para esto, determinan, entre otras cosas, la linealidad de los alcoholes y se pueden preparar de diversas maneras.

A partir de parafinas, por cloración y subsiguiente deshidrocloración, se pueden preparar unas olefinas, que se pueden emplear para la preparación de alcoholes tensioactivos. Estas olefinas tienen la desventaja de que ellas contienen unos compuestos clorados, que podrían perturbar a la síntesis ulterior, y de que no se pueden garantizar productos finales exentos de cloro, de ningún tipo.

Las olefinas para la preparación de alcoholes tensioactivos se pueden obtener asimismo por oligomerización de etileno. Un procedimiento para la preparación de olefinas con determinadas longitudes de cadena a partir de etileno, es el procedimiento SHOP (de Shell Higher Olefine Process = procedimiento de preparación de olefinas superiores de Shell). Es desventajoso en los procedimientos que se basan en etileno para la obtención de olefinas, que son apropiadas para la preparación de alcoholes tensioactivos, el alto precio del etileno.

Unas olefinas, que son apropiadas para la preparación de alcoholes tensioactivos, se pueden obtener también por oligomerización de olefinas de C_3 a C_6, tales como en particular propeno o buteno, o mezclas de ellas.

Para esto existen diferentes procedimientos realizados a escala técnica.

La oligomerización de olefinas inferiores en presencia de catalizadores de carácter ácido, tales como ácido fosfórico sobre soportes o zeolitas de carácter ácido, proporciona unos materiales oligomerizados altamente ramificados. La oligomerización en presencia de especiales catalizadores de níquel proporciona unos productos menos ramificados. En el caso del procedimiento Dimersol (véase Revue de 1'Institut Francais du Petrole, volumen 37, nº 5, Septiembre/Octubre de 1982, páginas 639 y siguientes) se oligomerizan olefinas de C_3 o C_4 con ayuda de un catalizador que contiene níquel, que está disuelto homogéneamente en la mezcla de reacción. Típicos sistemas de catalizadores son compuestos complejos de níquel(0) en combinación con ácidos de Lewis, tales como $AlCl_3$, BF_3, SbF_5 etc., o compuestos complejos de Ni(II) en unión con halogenuros de alquil-aluminio. Una desventaja de estos procedimientos catalíticos homogéneos consiste en la costosa separación del catalizador desde la mezcla de reacción. Una desventaja adicional consiste en que las olefinas más altas que se han obtenido, están en la mayor parte de los casos impurificadas con vestigios de halógenos, que proceden del catalizador de oligomerización y que no se pueden eliminar totalmente junto con éste. Estos vestigios de halógenos pueden perjudicar a las siguientes etapas de la reacción y no se obtienen productos finales exentos de halógenos, de ningún tipo.

La oligomerización en presencia de catalizadores de níquel con soporte, heterogéneos especiales, tal como por ejemplo en el procedimiento Octol de la entidad Oxeno GmbH, proporciona unos productos menos ramificados que el procedimiento Dimersol, y tiene la ventaja de que resultan unos productos exentos de catalizador y de halógenos (véase: J. Schulze, M. Homann, C_4-Hydrocarbons and Derivatives (Hidrocarburos de C_4 y derivados), editorial Springer 1989, página 71).

La preparación de alcoholes de C_{13} por hidroformilación de olefinas de C_{12} con una subsiguiente hidrogenación de los aldehídos obtenidos de esta manera, es conocida.

El documento de patente alemana DE 199.55.593 divulga un procedimiento para la preparación de mezclas de alcoholes de C_{13}, en el cual se hidroformilan olefinas de C_{12} en presencia de un catalizador de cobalto y se hidrogenan los aldehídos así obtenidos. No se divulga ningún rendimiento. En el documento de solicitud de patente alemana DE 199.39.491 A1 (Ejemplo 2) se describe la preparación de una mezcla de alcoholes de C_{13} por hidroformilación de una mezcla de trímeros de buteno en presencia de un catalizador de cobalto, y por subsiguiente hidrogenación del material hidroformilado. El rendimiento obtenido de la mezcla de alcoholes de C_{13} es solamente de 80,4%, referida a la mezcla de olefinas de C_{12}.

El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.987.241 describe un procedimiento para la hidrogenación selectiva de monoolefinas, p.ej. de tri-n-buteno. La hidroformilación se lleva a cabo con catalizadores de rodio o preferiblemente de cobalto, los cuales pueden estar modificados o sin modificar.

En el documento EP-A-0.402.051, la hidroformilación de dodeceno se lleva a cabo en presencia de catalizadores de cobalto.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 01/96508A, que describe la hidroformilación de un producto de partida obtenido mediante metátesis, se indican como catalizadores apropiados unos catalizadores tanto de cobalto como también de rodio, en forma modificada o sin modificar.

Las hidroformilaciones con rodio se llevan a cabo a gran escala técnica, dejando aparte a las olefinas de cadena corta, tales como propeno y butenos, solo para mezclas de isómeros de olefinas de C_8 (dibuteno), véase la cita de Cornils y colaboradores, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" [Catálisis homogénea aplicada con compuestos organometálicos], volumen 1, editorial VCH Weinheim, 1996, página 35, páginas 61 y siguientes. Una descripción detallada de la hidroformilación de olefinas de C_8 se divulga en los documentos DE 33.38.340 y EP 0.272.608.

Las olefinas ramificadas de cadena más larga son hidroformiladas de manera preferida no con catalizadores de rodio sino con catalizadores de cobalto, lo cual ha de ser atribuido a la actividad y a la selectividad deficientes del catalizador de rodio (Cornils y colaboradores, página 64).

Productos preferidos de reacciones de hidroformilación son por regla general los aldehídos lineales situados en los extremos. Esto es importante, en particular, cuando el producto consiguiente de la hidrogenación de un aldehído, el alcohol, se emplea como agente tensioactivo. Puesto que en el caso de olefinas de C_{12}, de un modo puramente estadístico, el doble enlace está con frecuencia situado en el interior, o respectivamente mediante el procedimiento de preparación, por medio de una trimerización de butenos, en la mayor parte de los casos se forman olefinas de C_{12} adicionalmente ramificadas, es conveniente para la preparación de alcoholes de C_{13} un procedimiento de hidroformilación, en el cual el grado de ramificación de los aldehídos y respectivamente alcoholes, que se obtienen, no sea aumentado todavía más. Esto se establecería, de acuerdo con Falbe y colaboradores, "New Syntheses with Carbon Monoxide" [Nuevas síntesis con monóxido de carbono], editorial Springer Berlín, 1980, páginas 38 y siguientes, página 99, mediante el empleo de rodio no modificado en lugar de cobalto como catalizador. Como consecuencia lógica, en el documento DE 199.55.593 se emplea un catalizador de cobalto no modificado.

De manera sorprendente, se comprobó que la hidroformilación de olefinas de C_{12} se puede llevar a cabo con catalizadores de rodio modificados; de esta manera, se obtuvieron unas selectividades y unos rendimientos incluso más altas/os, con unas linealidades comparables, a como en el caso del proceso correspondientemente catalizado con cobalto.

Los alcoholes preparados conforme al invento (eventualmente después de una hidrogenación de los aldehídos) son bien apropiados para la preparación de agentes tensioactivos y plastificantes.

Es objeto del invento, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de una mezcla de alcoholes de C_{13}, por

a) oligomerización de una mezcla de hidrocarburos que contiene butenos, en presencia de un catalizador de níquel con soporte,

b) separación de la fracción de olefinas de C_{12} a partir de la mezcla de reacción,

c) hidroformilación de las olefinas de C_{12},

d) separación del catalizador,

e) hidrogenación de la mezcla de hidroformilación desprovista del catalizador, para dar la mezcla de alcoholes de C_{13},

caracterizado porque

la hidroformilación de la fracción de olefinas de C_{12} c) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de fosfito de rodio, fosfonito de rodio o fosfinito de rodio.

Los catalizadores de rodio no modificados tienen como ligandos solamente monóxido de carbono (presente por causa del proceso de hidroformilación). La utilización de estos catalizadores no es objeto del invento, sino que lo es exclusivamente el empleo de catalizadores de rodio modificados, que tienen los ligandos coordinantes fosfitos, fosfonitos o fosfinitos.

Sustancias de partida empleadas

En el procedimiento conforme al invento se emplean en la etapa a) preferiblemente unas corrientes de C_4, que no contienen ningunas olefinas con otros números distintos de átomos de C y que amplísimamente no contienen ningunos hidrocarburos múltiples veces insaturados. En este caso el contenido de isobuteno, referido a la totalidad de los butenos, puede estar situado preferiblemente por debajo de 5% en masa, en particular por debajo de 3% en masa, de modo muy especial por debajo de 1% en masa.

Las mezclas técnicas utilizables son fracciones de bencinas ligeras procedentes de refinerías, fracciones de C_4 procedentes de aparatos craqueadores FC (catalíticos fluidos) o Steam (con vapor de agua), mezclas procedentes de las síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas procedentes de la deshidrogenación de butanos, mezclas que han resultado mediante metátesis de olefinas u otros procesos técnicos.

A partir de las anteriores mezclas de productos se pueden separar unas mezclas de C_4, que como olefinas contienen en lo esencial butenos lineales. Por ejemplo, para el procedimiento conforme al invento se pueden obtener mezclas apropiadas de butenos lineales a partir de la fracción de C_4 de un craqueador con vapor de agua. En este caso, en la primera etapa se elimina el butadieno. Esto se realiza o bien por extracción o respectivamente por destilación extractiva del butadieno o mediante su hidrogenación selectiva. En ambos casos se obtiene una fracción de C_4 prácticamente exenta de butadieno, a saber el material refinado I. En la segunda etapa, se elimina el isobuteno a partir de la corriente de C_4, p.ej. mediante su reacción con metanol para dar el metil-terc.-butil-éter (MTBE). Otras posibilidades son la reacción del isobuteno procedente del material refinado I con agua para dar terc.-butanol, o la oligomerización catalizada en condiciones ácidas del isobuteno para dar el diisobuteno. La fracción de C_4, ahora exenta de isobuteno, a saber el material refinado II, contiene, tal y como se desea, los butenos lineales y eventualmente butanos. Opcionalmente, se puede separar por destilación todavía el 1-buteno. Ambas fracciones, las que contienen but-1-eno o las que contienen but-2-enos, se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento.

Una posibilidad adicional de preparar un producto de partida (educto) apropiado, consiste en hidroisomerizar el material refinado I o una mezcla de hidrocarburos que está compuesta de una manera similar. En este caso se puede obtener, entre otras, una mezcla que se compone de 2-butenos y eventualmente de n-butano. Un procedimiento correspondiente se describe por ejemplo en el documento DE 101.52.842.6.

En las corrientes de partida empleadas para la oligomerización, las cantidades eventualmente todavía presentes de hidrocarburos múltiples veces insaturados (butadieno) se llevan mediante una hidrogenación selectiva a unas concentraciones situadas por debajo de 10 ppm (partes por millón) en masa, en particular de 5 ppm en masa, de manera muy especial de 1 ppm en masa. Es conveniente eliminar los vestigios eventualmente presentes de compuestos oxigenados, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas o éteres, y/o de compuestos sulfurados. Para esto, la corriente de hidrocarburos de C_4 se puede conducir sobre y a través de un medio de absorción, tal como p.ej. un tamiz molecular, en particular uno que tiene un diámetro de poros de > 0,4 a 0,5 nm. La concentración de compuestos oxigenados en la corriente de hidrocarburos de C_4 es de manera preferida menor que 1 ppm en masa, en particular menor que 0,5 ppm en masa.

a) *Oligomerización*

La oligomerización de los butenos se efectúa de manera preferida en presencia de catalizadores de níquel con soporte. Como materiales de soporte se pueden emplear por ejemplo dióxido de silicio, óxido de aluminio, alumosilicatos, zeolitas, óxido de zirconio o dióxido de titanio, eventualmente después de una sulfatación. De manera especialmente preferida, se emplean catalizadores de níquel con soporte, exentos de titanio.

Para la preparación de los catalizadores existen diferentes vías. Por ejemplo, se pueden preparar catalizadores por precipitación en común de compuestos de níquel y de un material de soporte, tal como p.ej. compuestos de aluminio y/o silicio, filtración y atemperamiento. Una posibilidad adicional consiste en aplicar compuestos de níquel sobre uno de los materiales de soporte arriba mencionados, por ejemplo mediante impregnación o atomización, y a continuación calcinar el compuesto precursor del catalizador. Para la preparación de los catalizadores se pueden emplear compuestos de níquel, tales como por ejemplo nitrato de níquel, sulfato de níquel, cloruro de níquel o sus complejos con ammino.

En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unos catalizadores, que formalmente se componen de óxido de níquel, óxido de aluminio y óxido de silicio. Estos catalizadores contienen de 5 a 50% en masa de níquel, en particular de 10 a 30% en masa. Los contenidos de aluminio están situados en el intervalo de 5 a 30% en masa, en particular en el intervalo de 7 a 20% en masa. Las proporciones en masa de silicio están situadas entre

10 y 40%, en particular entre 20 y 30%. Como otros componentes, estos catalizadores pueden contener de 0,1 a 2% en masa de un óxido de metal alcalino, de un óxido de metal alcalino-térreo, de óxido de lantano o de óxidos de los elementos de las tierras raras, y eventualmente de agentes coadyuvantes de la conformación.

Los catalizadores se emplean convenientemente en una forma, en la que ellos ofrecen una pequeña resistencia a la circulación, p.ej. de granallas, gránulos o cuerpos moldeados, tales como tabletas, cilindros, esferas, materiales extrudidos en forma de cordones o anillos.

La oligomerización se puede llevar a cabo por tandas o de una manera continua en todos los reactores, que usualmente pasan a emplearse en reacciones de contacto entre sólidos y líquidos. En el caso de la utilización de reactores con circulación, que trabajan de un modo continuo, en la mayor parte de los casos, pero no de una manera exclusiva, se hace uso de un lecho sólido. Cuando se utiliza un reactor con circulación de lecho sólido, el líquido puede circular hacia arriba o hacia abajo. En la mayor parte de los casos, se prefiere una circulación hacia abajo del líquido. Además, es posible hacer funcionar el reactor mediante conducción de retorno (devolución) de los productos, o en paso directo a su través.

Para la consecución de un alto grado de conversión del buteno, la oligomerización se lleva a cabo en varios reactores conectados unos tras de otros, de manera preferida mediando devolución de los productos. En este caso, desde los materiales descargados de la reacción se separan primeramente los oligómeros y unas cantidades parciales de los restos remanentes se devuelven a los materiales de aportación a los correspondientes reactores.

El número de los reactores conectados en serie está situado entre 1 y 10, de manera preferida entre 1 y 4.

Cada reactor se puede hacer funcionar de manera adiabática, politrópica o prácticamente isotérmica, es decir con un aumento de las temperaturas por debajo de 10ºC.

Las temperaturas, a las que se hacen funcionar los reactores, están situadas entre 20 y 200ºC, de manera preferida entre 70 y 160ºC, de manera muy especialmente preferida entre 80 y 120ºC.

La reacción se puede llevar a cabo a una presión igual o superior a la presión de vapor de la mezcla empleada de hidrocarburos a la respectiva temperatura de reacción, de manera preferida a una presión situada por debajo de 40 bares. Con el fin de evitar problemas de evaporación en los reactores, la presión debería ser de 2 a 4 bares más alta que la presión de vapor de la mezcla de reacción a la temperatura más alta en el reactor.

b) *Separación de las olefinas de C_{12}*

La mezcla de reacción de la oligomerización se compone de butenos no convertidos químicamente, eventualmente de n-butano e isobutano, y de oligómeros con una masa molecular diversa (olefinas de C_8, olefinas de C_{12}, olefinas de C_{16}, ...). A partir de esta mezcla se aísla, en una o varias etapas de separación, la fracción de olefinas de C_{12}. Apropiados dispositivos para la separación son los equipos usuales, conocidos para un experto en la especialidad. Entre ellos se cuentan, por ejemplo, columnas de destilación, tales como columnas con cuerpos de relleno, columnas con empaquetamiento de tejido, o columnas de platos, que pueden estar equipadas en caso deseado con campanas, placas perforadas, platos perforados, válvulas, salidas laterales de extracción, etc., evaporadores, tales como evaporadores de capa fina, evaporadores de película descendente, evaporadores de hojas enjugadoras, evaporadores de tipo Sambay, etc., y combinaciones de ellos. Preferiblemente, la separación de la fracción de olefinas de C_{12} se efectúa mediante una destilación fraccionada.

c) *Hidroformilación*

La fracción de olefinas de C_{12} que se ha separado, para la preparación de la mezcla de alcoholes de C_{13} conforme al invento, es hidroformilada y a continuación hidrogenada.

En el procedimiento conforme al invento, con el fin de conseguir un alto rendimiento de aldehídos de C_{13} y/o de los correspondientes alcoholes, la hidroformilación se lleva a cabo en presencia de catalizadores de rodio modificados.

Estos catalizadores se pueden introducir en el proceso en forma de sus complejos activos, pero técnicamente es más sencillo por regla general generar los catalizadores activos *in situ* a partir de compuestos de rodio estables, fácilmente almacenables. Apropiados compuestos de rodio para esto, son por ejemplo sales de rodio(II) y de rodio(III), tales como cloruro de rodio(III), nitrato de rodio(III), sulfato de rodio(III), sulfato de potasio y rodio, un carboxilato de rodio (II) o respectivamente de rodio(III), acetato de rodio(II) y de rodio(III), octanoato de rodio(II), nonanoato de rodio (II), óxido de rodio(III), sales del ácido ródico(III), hexacloro-rodiato(III) de tris-amonio. Además son apropiados ciertos complejos de rodio, tales como bis-carbonil-acetilacetonato de rodio, acetilacetonato-bis-etilen-rodio(I). Son especialmente apropiados el acetato de rodio, el octanoato de rodio y el nonanoato de rodio.

En el procedimiento conforme al invento, se añaden aproximadamente de 1 a 200 y de manera preferida de 1 a 50, de manera muy especialmente preferida de 1 a 10 moles del ligando por cada mol de rodio. Una cantidad del ligando de nueva aportación (fresco) se puede añadir en cualquier momento de la reacción, con el fin de mantener constante la concentración del ligando libre.

En el procedimiento conforme al invento, la concentración del rodio en el reactor de hidroformilación es de 1-100 ppm en masa, en particular de 1-50 ppm en masa, de manera muy especial de 1-20 ppm en masa, de manera muy especialmente preferida de 1-10 ppm en masa.

En el procedimiento conforme al invento se emplean unos ligandos que forman complejos con rodio, los cuales catalizan también la hidroformilación de olefinas situadas internamente y ramificadas.

Los ligandos son unos compuestos orgánicos, que contienen átomos de fósforo. Los ligandos pueden ser mono- o multi-dentados, y en el caso de ligandos quirales se puede emplear tanto el racemato como también un enantiómero o diastereoisómero. Asimismo es posible utilizar una mezcla de dos o más ligandos diferentes. Como ligandos de fósforo se emplean en particular los que forman con rodio unos complejos menos estables que la trifenil-fosfina, tales como por ejemplo óxidos de fosfinas, fosfitos, fosfonitos y fosfinitos. De manera preferida, la hidroformilación de la fracción de olefinas de C_{12} se lleva a cabo en presencia de catalizadores de fosfito de rodio, fosfinito de rodio o fosfonito de rodio.

Ejemplos de fosfitos que se pueden emplear, son fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tri-n-propilo, fosfito de tri-i-propilo, fosfito de tri-n-butilo, fosfito de tri-i-butilo, fosfito de tri-t-butilo, fosfito de tris(2-etil-hexilo), fosfito de trifenilo, fosfito de tris(2-t-butil-4-metoxi-fenilo), fosfito de tris(2-t-butil-4-metil-fenilo), fosfito de tris-(p-cresilo). Además, se pueden emplear ligandos de fosfitos impedidos estéricamente, tales como los que se describen, entre otros documentos, en el documento EP 155.508, en los documentos de patentes de los EE.UU. US 4.668.651, US 4.748.261, US 4.769.498, US 4.774.361, US 4.835.299, US 4.885.401, US 5.059.710, US 5.113.022, US 5.179. 055, US 5.260.491, US 5.264.616, US 5.288.918, US 5.360.938, y en los documentos EP 472.071, EP 518.241 y WO 97/20795. De manera preferida, se emplean fosfitos de trifenilo sustituidos en cada caso con 1 ó 2 grupos isopropilo y/o terc.-butilo junto a los anillos de fenilo, de manera preferida en posición orto con relación a la agrupación de éster fosfito. Un ligando muy especialmente preferido es el fosfito de tris(2,4-di-t-butil-fenilo).

Ejemplos de fosfonitos que se pueden emplear, son metil-dietoxi-fosfina, fenil-dimetoxi-fosfina, fenil-difenoxi-fosfina, 6-fenoxi-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxa-fosforina y sus derivados, en los cuales los átomos de hidrógeno están reemplazados total o parcialmente por radicales alquilo, arilo o por átomos de halógeno, y unos ligandos que se describen en los documentos WO 9843935, de patente japonesa JP 09-268152 y DE 198.10.794 y en los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE 199.54.721 y DE 199.54. 510.

Ligandos corrientes de fosfinitos se describen, entre otros, en los documentos US 5.710.344, WO 95/06627, US 5.360.938 y JP 07082281. Ejemplos de ellos son difenil-(fenoxi)fosfina y sus derivados, en los cuales los átomos de hidrógeno están reemplazados, total o parcialmente, por radicales alquilo, arilo o por átomos de halógeno, difenil (metoxi)fosfina, difenil(etoxi)fosfina, etc.

En el procedimiento conforme al invento las hidroformilaciones catalizadas por rodio se llevan a cabo a unas presiones de 60 a 300 bares, de manera preferida a unas presiones de 150 a 270 bares.

Las temperaturas para la hidroformilación catalizada por rodio están situadas en el intervalo de 40ºC a 180ºC, de manera preferida de 90ºC a 150ºC, en particular de 100 a 130ºC.

d) *Separación del catalizador*

Después de la hidroformilación, la mayor parte del gas de síntesis se elimina mediante descompresión. A partir del material descargado líquido de la reacción, se separan por destilación el catalizador y los productos. El catalizador y eventualmente los ligandos, estabilizadores, etc., eventualmente añadidos, quedan en el residuo de destilación o como tal residuo. Al poner en marcha, o cuando en el proceso se forman solamente pocas cantidades de compuestos de alto punto de ebullición, puede ser ventajoso emplear un disolvente inerte de alto punto de ebullición (que hierve a temperaturas más altas que los productos y eductos), en el que se disuelve el catalizador. El catalizador, disuelto en el disolvente de alto punto de ebullición, se puede transportar de retorno directamente a los reactores. Es especialmente ventajoso emplear como disolvente de alto punto de ebullición los productos secundarios de alto punto de ebullición, que se han formado en el proceso. Otros disolventes apropiados son ésteres de alto punto de ebullición, tales como el 1,3-monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-pentanodiol, que se encuentra en el comercio como Texanol.

Para la realización a escala técnica de la separación por destilación del catalizador, se pueden aplicar diferentes modos de procedimiento. Es preferida la separación de la solución de catalizador a través de evaporadores de película descendente, evaporadores de tramo corto o de capa fina, o de combinaciones de estos aparatos. La ventaja de una de tales combinaciones puede encontrarse, por ejemplo, en el hecho de que, en una primera etapa, el gas de síntesis todavía disuelto, así como una parte de los productos y de las olefinas de partida todavía presentes, se separan (por ejemplo en un evaporador de película descendente), para luego llevar a cabo en una segunda etapa (por ejemplo en un evaporador de capa fina), la separación definitiva del catalizador.

Las presiones de destilación están situadas en tal contexto entre 5 mbar y 1 bar, de manera preferida entre 10 mbar y 100 mbar.

Las temperaturas de destilación son de 40 a 180ºC, en particular de 80 a 150ºC.

Opcionalmente, el producto de colas puede ser estabilizado adicionalmente con monóxido de carbono, tal como se describe en el documento DE 100.48.301.1.

Una parte del producto de colas se saca para mantener constante la concentración de compuestos de alto punto de ebullición en el reactor de hidroformilación. La otra parte del producto de colas se transporta de retorno al reactor de hidroformilación. Junto con la corriente sacada se retira desde el proceso también una parte del catalizador (rodio y ligando). Estas cantidades y otras cantidades faltantes de rodio y ligando deben ser añadidas dosificadamente en un momento posterior con el fin de mantener la concentración arriba descrita de catalizador en el reactor de hidroformilación.

Opcionalmente, a partir de la corriente sacada se pueden separar otros productos, por ejemplo por destilación.

A partir de la corriente sacada se puede devolver el rodio de acuerdo con procedimientos conocidos.

Los vapores, que resultan al efectuar el aumento de la concentración, se pueden separar por destilación en aldehídos y alcoholes, hidrocarburos y otros productos secundarios. A partir de la fracción de hidrocarburos se pueden obtener eventualmente unas olefinas, que se pueden conducir de retorno al proceso.

e) *Hidrogenación*

El material descargado de la hidroformilación, que ha sido liberado con respecto del catalizador, o la fracción que contiene aldehídos, obtenida después de la destilación, se hidrogena de una manera usual, en una fase gaseosa o preferiblemente en una fase líquida, con un gas que contiene hidrógeno.

Para la hidrogenación se pueden utilizar p.ej. catalizadores de níquel, catalizadores de cobre y níquel, de cobre y cromo, de cobre, cromo y níquel, de zinc y cromo, y de níquel y molibdeno. Los catalizadores pueden estar exentos de soporte, o las sustancias activas para hidrogenación, o respectivamente sus compuestos precursores, se pueden haber aplicado sobre unos soportes, tales como por ejemplo de dióxido de silicio o dióxido de aluminio.

Catalizadores preferidos, en cuya presencia se hidrogenan las mezclas de hidroformilación, contienen, en cada caso 0,3-15% en masa de cobre y de níquel y, como activadores, 0,05-3,5% de cromo y ventajosamente 0,01-1,6% en masa, de manera preferida 0,02-1,2% en masa, de un componente de metal alcalino sobre un material de soporte, de manera preferida óxido de aluminio u óxido de silicio. Los datos cuantitativos se refieren a los catalizadores que todavía no han sido reducidos. El componente de metal alcalino es opcional.

Los catalizadores se emplean ventajosamente en una forma, en la que ellos ofrecen una pequeña resistencia a la circulación, p.ej. en forma de granallas, gránulos o cuerpos moldeados, tales como tabletas, cilindros, materiales extrudidos en forma de cordones o anillos. Ellos se activan convenientemente antes de su empleo, p.ej. por calentamiento en una corriente gaseosa que contiene hidrógeno.

La hidrogenación, preferiblemente una hidrogenación en fase líquida, se lleva a cabo en el intervalo de presiones de 5-200 bares, en particular en el intervalo de 5-100 bares, muy especialmente en el intervalo de 15-50 bares. Una hidrogenación en la fase gaseosa se puede llevar a cabo también a unas presiones más bajas, con unos volúmenes de gases correspondientemente grandes. Si se emplean varios reactores de hidrogenación, las presiones totales en los reactores individuales pueden ser iguales o diferentes dentro de los mencionados límites de presiones.

Las temperaturas de reacción están situadas entre 120 y 220ºC, en particular entre 140 y 180ºC. Ejemplos de tales hidrogenaciones se describen en los documentos DE 198.42.369 y DE 198.42.370.

A partir de la mezcla de reacción obtenida después de la hidrogenación, se puede obtener, según procedimientos usuales conocidos para un experto en la especialidad, en particular mediante una destilación fraccionada, la mezcla de alcoholes de C_{13} conforme al invento.

Opcionalmente, también la mezcla de alcoholes de C_{13} puede ser separada en varias fracciones.

El invento se refiere además a unos procedimientos para la preparación de agentes plastificantes y de compuestos que actúan como agentes tensioactivos.

Se preparan agentes plastificantes a partir de la mezcla de alcoholes de C_{13} mediante una reacción con ácidos carboxílicos o sus anhídridos, en particular con ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, para dar los correspondientes ésteres. El procedimiento para la preparación de agentes plastificantes se realiza de tal manera que en primer lugar se prepara un alcohol de acuerdo con la reivindicación principal, y este alcohol, en una etapa de procedimiento adicional

f) se hace reaccionar con ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido adípico, ácido ciclohexano-dicarboxílico y/o anhídrido de ácido ciclohexano-dicarboxílico para dar el correspondiente éster.

Los procedimientos para la preparación de derivados eficaces como agentes tensioactivos de la mezcla de alcoholes de C_{13}, comprenden las etapas (a) hasta (e), como se definen en la reivindicación 1, y una de las siguientes etapas de reacción:

g) alcoxilación,

h) glicosidación,

i) sulfatación,

j) fosfatación

k) alcoxilación con subsiguiente sulfatación,

y realización sucesiva de las etapas de procedimiento g) y i),

l) alcoxilación con subsiguiente fosfatación

y realización sucesiva de las etapas de procedimiento g) y j).

La reacción de los alcoholes tensioactivos preparados conforme al invento con óxidos de alquileno para dar los correspondientes compuestos alcoxilados, así como su sulfatación y/o fosfatación, se describen en la obra de Kosswig/Stache, "Die Tenside" [Los agentes tensioactivos], editorial Carl Hanser, Munich, Viena, 1993, capítulos 2.2 y 2.3.

En el caso de la alcoxilación de la mezcla de alcoholes de C_{13} para dar los correspondientes compuestos alcoxilados, se emplean un óxido de alquileno o derivados de este óxido de alquileno y sus mezclas. De manera preferida, se utilizan óxidos de alquileno con 1 a 18, en particular con 1 a 10, muy especialmente con 1 a 6 átomos de carbono. En particular, se han de mencionar óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de ellos.

La reacción de la mezcla de alcoholes de C_{13} con el/los óxido(s) de alquileno se efectúa de acuerdo con procedimientos usuales, conocidos para un experto en la especialidad y en los equipos usuales para esto.

En este contexto, a partir de incluso un alcohol de C_{13} y de un óxido de alquileno se pueden preparar un gran número de mezclas de derivados, que se diferencian por la masa molecular media y por la distribución de las masas moleculares.

La masa molecular media de los compuestos alcoxilados es establecida por la relación molar cuantitativa de las mezclas de alcoholes de C_{13} con el óxido de alquileno. De manera preferida, se preparan mezclas de alcoholes de C_{13} alcoxilados con 1 a 100, en particular con 1 a 50, muy especialmente con 1 a 10 unidades de óxidos de alquileno. La distribución de masas moleculares es dependiente de procedimiento realizado.

La mezcla de alcoholes de C_{13} se puede hacer reaccionar con un óxido de alquileno o con dos o más diferentes óxidos de alquileno. En el caso de la reacción de la mezcla de alcoholes de C_{13} con dos o más diferentes óxidos de alquileno, pueden resultar, dejando aparte la masa molecular media y la distribución de masas moleculares, diferentes mezclas de productos. Si la mezcla de alcoholes de C_{13} se hace reaccionar con una mezcla de los diferentes óxidos de alquileno, entonces al comienzo de la reacción los óxidos de alquileno más reactivos reaccionan por adición con la mezcla de alcoholes de C_{13}, y a continuación se efectúa una introducción más o menos estadística de los diferentes grupos de óxidos de alquileno.

Si, por el contrario, los diferentes óxidos de alquileno se emplean por separado unos tras de otros, entonces resultan unos compuestos alcoxilados, que contienen en lo esencial, de un modo correspondiente al orden de sucesión de las adiciones, las unidades de óxidos de alquileno introducidas en la polimerización en forma de bloques.

La reacción de mezclas de alcoholes de C_{13} con uno(o varios) óxido(s) de alquileno se puede catalizar mediante ácidos, bases o sustancias anfóteras. Por ejemplo, como catalizadores de carácter básico se pueden emplear hidróxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalino-térreos, y como ácidos de Lewis, cloruro de aluminio y trifluoruro de boro.

Según sea la reactividad del(o de los) óxido(s) de alquileno empleado(s) y dependiendo del procedimiento aplicado, las temperaturas de alcoxilación están situadas en el intervalo de 70 a 260ºC, en particular en el intervalo de 90 a 230ºC.

La presión está situada de manera preferida entre la presión normal y 300 bares. Eventualmente, el óxido de alquileno empleado puede haber sido diluido con un líquido inerte o con un gas inerte.

Estas mezclas de derivados alcoxilados de la mezcla de alcoholes de C_{13} son agentes tensioactivos no iónicos con una alta actividad superficial. Estas mezclas se pueden emplear, por lo tanto, en muchos sectores de aplicación,

tal como por ejemplo en calidad de agentes dispersantes, agentes coadyuvantes para la fabricación de papel, agentes inhibidores de la corrosión así como en calidad de agentes coadyuvantes para dispersiones.

Unas mezclas glicosiladas de alcoholes de C_{13} se pueden obtener mediante reacción en una sola vez o en dos o múltiples veces, de mezclas de alcoholes de C_{13} con mono-, di- o poli-sacáridos, de acuerdo con procedimientos usuales que son conocidos para un experto en la especialidad.

En este caso se pueden utilizar dos diferentes vías de síntesis. En el caso de una de ellas, la mezcla de alcoholes de C_{13} se hace reaccionar con un sacárido mediando separación de agua para dar directamente el producto diana buscado. Como catalizador se emplean para esto ciertos ácidos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. En tal caso resultan en la mayor parte de los casos oligosacáridos con una distribución estadística de las longitudes de cadena. De acuerdo con la otra vía de síntesis, el sacárido es primeramente derivatizado y el producto intermedio es hecho reaccionar con la mezcla de alcoholes de C_{13} para dar el producto diana buscado. El producto intermedio puede ser un acetal, que se obtiene por reacción de un sacárido, eventualmente en forma de una solución acuosa, con un alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de C, o un O-acetal-cloro-sacárido, que resulta en el caso de la reacción de un sacárido con cloruro de hidrógeno. Ambos productos intermedios proporcionan en el caso de la reacción con las mezclas de alcoholes de C_{13} los productos diana buscados. En la vía que pasa a través del compuesto clorado es conveniente añadir una base, con el fin de realizar la fijación de los ácidos que se liberan.

Para la glicosidación se emplean preferiblemente unos monosacáridos tales como por ejemplo hexosas o pentosas, en particular glucosa.

La mezcla de alcoholes de C_{13} se puede hacer reaccionar con un sacárido, o con dos o más sacáridos. En el caso de la reacción de la mezcla de alcoholes de C_{13} con dos o más sacáridos diferentes, dejando aparte la masa molecular media y la distribución de masas moleculares, resultan diferentes mezclas de productos. Si la mezcla de alcoholes de C_{13} se hace reaccionar con una mezcla de los diferentes sacáridos, entonces al comienzo de la reacción, de manera preferida, los sacáridos más reactivos reaccionan por adición con la mezcla de alcoholes de C_{13}, y a continuación se efectúa una introducción más o menos estadística de los diferentes grupos de sacáridos. Por el contrario, si los diferentes sacáridos se emplean por separado de modo consecutivo, resultan unos compuestos glicosilados que en lo esencial, de modo correspondiente al orden de sucesión de las adiciones, contienen las unidades de sacáridos incorporadas en la polimerización en forma de bloques.

Los procedimientos y las condiciones de reacción, que se utilizan al realizar la glicosidación, se describen p.ej. en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Enciclopedia Ullmann de la química industrial], 5ª edición, tomo A25 (1994), páginas 792-793 y las citas bibliográficas allí mencionadas.

La sulfatación de la mezcla de alcoholes de C_{13} o de sus compuestos alcoxilados para dar los productos consiguientes correspondientes (alquil-sulfatos o alquil-éter-sulfatos) se efectúa por reacción con ácido sulfúrico o con derivados de ácido sulfúrico.

En los documentos US 3.462.525, US 3.420.875 o US 3.524.864 se describen unos procedimientos para la sulfatación de alcoholes. Estos procedimientos se pueden aprovechar para la sulfatación de mezclas de alcoholes de C_{13} o de sus compuestos alcoxilados. Otros procedimientos apropiados para la sulfatación se describen también en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A25 (1994), páginas 779-783 y en la Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology [Enciclopedia de Kirk-Othmer de la tecnología química], 4ª edición, volumen 23 (1997), páginas 500-502 y en las citas bibliográficas allí mencionadas.

Para la sulfatación de la mezcla de alcoholes de C_{13}, que se ha preparado conforme al invento, se emplea preferiblemente un ácido sulfúrico concentrado. La concentración del ácido sulfúrico es de manera preferida de 75 hasta 100% (referida a la masa), en particular de 85 hasta 98%.

Para conseguir unos altos rendimientos, al realizar la esterificación de la mezcla de alcoholes de C_{13} la relación molar cuantitativa del alcohol al agente de sulfatación se ajusta preferiblemente a 1/1 hasta 1/1,5, en particular a 1/1 hasta 1/1,2.

Las condiciones de reacción de la sulfatación están situadas de manera preferida en un intervalo de temperaturas de desde la temperatura del medio ambiente, 20ºC, hasta 80ºC, en particular en el intervalo de 40 a 75ºC.

Como otros apropiados agentes de sulfatación se pueden emplear p.ej. trióxido de azufre, soluciones de trióxido de azufre en ácido sulfúrico (oleum), ácido clorosulfónico y cloruro de sulfurilo. Si se emplea trióxido de ácido sulfúrico como agente de sulfatación entonces la sulfatación se puede llevar a cabo en un evaporador de película descendente, de manera preferida en contracorriente.

El subsiguiente tratamiento de los productos de la sulfatación. tal como p.ej. la neutralización y la separación de los disolventes empleados eventualmente, se efectúa de acuerdo con procedimientos usuales, conocidos para un experto en la especialidad.

La fosfatación de la mezcla de alcoholes de C_{13} o de sus compuestos alcoxilados para dar loa deseados productos consiguientes (alquil-fosfatos o alquil-éter-fosfatos) se efectúa de manera preferida por esterificación con ácido fosfórico o con derivados de ácido fosfórico.

La fosfatación de la mezcla de alcoholes de C_{13} conforme al invento y de sus productos alcoxilados se efectúa en general de una manera análoga a como se realiza la sulfatación.

Procedimientos apropiados para la fosfatación de alcoholes son los conocidos para un experto en la especialidad, tal como se describen p.ej. en la obra Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology, 4ª edición, volumen 23 (1997), páginas 504-506 y en la cita de R.L. Rudnick y colaboradores "Synthetic Lubricants and High-Performace Functional Fluids" [Lubricantes sintéticos y fluidos funcionales de alto rendimiento], Marcel Dekker Nueva York, 1999, páginas 103 y siguientes.

Como apropiados agentes de fosfatación se emplean p.ej. ácido fosfórico, un ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo y cloruro de fosforilo.

Un objeto adicional del invento es la utilización de las mezclas de alcoholes de C_{13} funcionalizados, que se han preparado conforme al invento, como agentes tensioactivos, agentes dispersantes, agentes coadyuvantes de la fabricación de papel, agentes inhibidores de la corrosión y agentes coadyuvantes para dispersiones.

Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento, sin restringir su amplitud de aplicación, que se establece a partir de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones de esta patente.

Ejemplo 1

Ejemplo comparativo

Hidroformilación de una olefina de C_{12} (un tributeno) en presencia de un catalizador de cobalto

En un autoclave a alta presión con una capacidad de 2l, que estaba provisto de un agitador y de un sistema de calefacción eléctrica, se hidroformilaron 1.000 g de un tributeno (mezcla de olefinas de C_{12} procedente del proceso Octol de la entidad OXENO GmbH) en presencia de un catalizador de cobalto a 180ºC y a una presión mantenida constante del gas de síntesis de 270 bares. El gas de síntesis contenía 50% en volumen de CO y 50% en volumen de H_2. Para la preparación del catalizador de cobalto activo se utilizó como precursora del catalizador una solución acuosa de acetato de cobalto con 1,35% en masa de Co. Esta solución de acetato de cobalto se trató con un gas de síntesis mediando agitación durante 5 h a 170ºC y 280 bares. Después de haber enfriado a la temperatura ambiente y descomprimido, los carbonilos de cobalto formados se transfirieron por extracción con el educto tributeno a la fase orgánica. Después de haber separado la fase acuosa, el tributeno cargado con cobalto-carbonilo con un contenido de 0,09% en masa de cobalto (calculado como metal) se hidroformiló durante 5 horas en las condiciones de reacción arriba mencionadas. El grado de conversión de las olefinas se vigiló tanto mediante un análisis por CG (cromatografía de gases) como también a través de la cantidad del gas de síntesis recogido.

Después del enfriamiento a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se descomprimió, se vació desde el autoclave y, por tratamiento con ácido acético al 5% y aire a 80ºC, se liberó del catalizador de Co.

Según un análisis por GC (cromatografía de gases) el material descargado de la reacción contenía 22,5% en masa de una olefina de C_{12}, 23,5% en masa de un aldehído C_{13} (iso-tridecanal), 44,3% en masa de un alcohol de C_{13} (iso-tridecanol) y 9,7% en masa de compuestos de alto punto de ebullición. Esta composición del producto corresponde a un grado de conversión del tributeno de 75,4% y a un rendimiento de los productos valiosos (aldehído/alcohol de C_{13}) de 62,4%.

Ejemplo 2

Conforme al invento

Hidroformilación de una olefina C_{12} (un tributeno) en presencia de un catalizador de rodio

En un autoclave con una capacidad de 2l, se hicieron reaccionar 1.000 g de un tributeno procedente del proceso Octol a 135ºC, bajo una presión del gas de síntesis de 270 bares, durante 5 horas, en presencia de un catalizador de rodio modificado por un fosfito. El catalizador de rodio activo se generó *in situ* a partir de octanoato de rodio y de fosfito de tris(2,4-di-terc.-butil-fenilo).

La concentración de rodio (referida a la masa de reacción total) se ajustó a 10 ppm, y la relación molar de fósforo a rodio (P/Rh) fue de 10 a 1.

El grado de conversión de la olefina se vigiló tanto mediante un análisis por GC como también a través de la cantidad del gas de síntesis que se había recogido. Después de 5 horas se interrumpió la reacción.

El material descargado de la reacción contenía 13,1% en masa de una olefina de C_{12}, 80,9% en masa de un aldehído de C_{13} (iso-tridecanal), 4,6% en masa de un alcohol de C_{13} (iso-tridecanol) y 1,4% en masa de compuestos de alto punto de ebullición. Esta composición del producto corresponde a un grado de conversión del tributeno de 85,0% y un rendimiento de productos valiosos (aldehído/alcohol de C_{13}) de 83,0%.

En comparación con la hidroformilación de una mezcla de olefinas de C_{12} en presencia de un catalizador de cobalto, como se expone en el Ejemplo 1, la hidroformilación catalizada por rodio, con un rendimiento de 83,0% de productos valiosos, corresponde a un aumento manifiesto de los rendimientos de productos valiosos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una mezcla de alcoholes de C_{13} por

a) oligomerización de una mezcla de hidrocarburos que contiene butenos, en presencia de un catalizador de níquel con soporte,

b) separación de la fracción de olefinas de C_{12} a partir de la mezcla de reacción,

c) hidroformilación de las olefinas de C_{12},

d) separación del catalizador,

e) hidrogenación de la mezcla de hidroformilación desprovista de catalizador, para dar la mezcla de alcoholes de C_{13},

caracterizado porque

la hidroformilación de la fracción de olefinas de C_{12} c) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de fosfito de rodio, fosfonito de rodio o fosfinito de rodio.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque

la hidroformilación de la fracción de olefinas de C_{12} c) se lleva a cabo en presencia de un catalizador, que se compone de rodio y de fosfito de tris(2,4-di-t.-butil-fenilo).

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,

caracterizado porque

la oligomerización de la mezcla de hidrocarburos que contiene butenos se lleva a cabo en presencia de un catalizador de níquel con soporte.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque

la oligomerización de la mezcla de hidrocarburos que contiene butenos se lleva a cabo en presencia de un catalizador de níquel con soporte, exento de titanio.

5. Procedimiento para la preparación de agentes plastificantes a partir de una mezcla de alcoholes de C_{13} que se ha preparado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, por l) esterificación de la mezcla de alcoholes de C_{13} con ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido adípico, ácido ciclohexano-dicarboxílico y/o anhídrido de ácido ciclohexano-dicarboxílico.

6. Procedimiento para la alcoxilación de mezclas de alcoholes de C_{13} mediante las etapas a) hasta e) de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 y por

g) reacción de las mezclas de alcoholes de C_{13} con óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

7. Procedimiento para la glicosilación de mezclas de alcoholes de C_{13} mediante las etapas a) hasta e) de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 4 y por

h) reacción catalizada por un ácido de la mezcla de alcoholes de C_{13} con mono-, di- y/o poli-sacáridos.

8. Procedimiento para la sulfatación de mezclas de alcoholes de C_{13} mediante las etapas a) hasta e) de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 y por

i) reacción de la mezcla de alcoholes de C_{13} con ácido sulfúrico, SO_3, ácido clorosulfónico y/o cloruro de sulfurilo.

9. Procedimiento para la fosfatación de mezclas de alcoholes de C_{13} mediante las etapas a) hasta e) de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 y por

j) esterificación de las mezclas de alcoholes de C_{13} con ácido fosfórico o derivados de ácido fosfórico.

10. Procedimiento para la alcoxilación con subsiguiente sulfatación de mezclas de alcoholes de C_{13} mediante las etapas a) hasta e) de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 y por

k) realización sucesiva de las etapas de procedimiento g) y i) según las reivindicaciones 6 y 8.

11. Procedimiento para la alcoxilación con subsiguiente sulfatación de mezclas de alcoholes de C_{13} mediante las etapas a) hasta e) de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 y por

l) realización sucesiva de las etapas de procedimiento g) y j) de acuerdo con las reivindicaciones 6 y 9.