

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 382**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/10** (2006.01)

**C07C 7/04** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2020 E 20190854 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2023 EP 3782971**

54 Título: **Procedimiento para la oligomerización de olefinas con destilación optimizada**

30 Prioridad:

**21.08.2019 EP 19192737**

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

**08.02.2024**

73 Titular/es:

**EVONIK OXENO GMBH & CO. KG (100.0%)  
Paul-Baumann-Straße 1  
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:

**PEITZ, STEPHAN;  
STOCHNIOL, GUIDO;  
RIX, ARMIN MATTHIAS;  
PAUL, NIKLAS y  
SIX, TANITA VALÈRIE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 958 382 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

Procedimiento para la oligomerización de olefinas con destilación optimizada

5 Objeto de la invención es un procedimiento para la oligomerización de olefinas C2 a C8 en al menos dos etapas de reacción, en el que la mezcla de reacción se separa en la última columna de destilación de tal manera que solo cantidades muy pequeñas de las olefinas de partida y de los alcanos análogos permanecen en el fondo de la columna de destilación.

10 En general, por oligomerización se entiende la reacción de hidrocarburos insaturados consigo mismos, dando como resultado hidrocarburos de cadena más larga, los denominados oligómeros. Por ejemplo, se puede formar una olefina con seis átomos de carbono (hexeno) mediante la oligomerización de dos olefinas con tres átomos de carbono. La oligomerización de dos moléculas entre sí también se denomina dimerización.

15 Los oligómeros obtenidos son productos intermedios que se emplean, por ejemplo, para la preparación de aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes. La oligomerización de olefinas se lleva a cabo a escala industrial en fase homogénea en un catalizador disuelto o de forma heterogénea en un catalizador sólido o con un sistema catalítico bifásico.

20 Procedimientos para la oligomerización de olefinas son bien conocidos en el estado de la técnica y se emplean a gran escala industrial. Solo en Alemania el volumen de producción asciende a varios miles de kilotonnes al año. Para posibilitar conversiones lo más altas posibles y un funcionamiento lo más continuo posible de los procedimientos de oligomerización, las plantas industriales presentan la mayoría de las veces no solo una, sino al menos dos etapas de reacción conectadas en serie, cada una de las cuales comprende al menos un reactor. Con ello,

25 el procedimiento de oligomerización puede continuar operando incluso en el caso de ausencia de una etapa de reacción. El documento EP 1 457 475 A2 describe un procedimiento para la preparación de oligómeros de alquenos con 4 a 8 átomos de carbono en n reactores adiabáticos sucesivos, cada uno con unidades de destilación conectadas a continuación, en el que el producto de salida del fondo o los productos de salida del fondo de la o las columnas de destilación de las respectivas etapas de reacción no se reciclan a la última columna de destilación de la última etapa de reacción.

30 El documento WO 2009/095411 A1 describe igualmente un procedimiento de oligomerización que se lleva a cabo en varios reactores conectados en serie con columnas de destilación conectadas a continuación. Tampoco en este caso el producto de salida del fondo o los productos de salida del fondo de la o las columnas de destilación de las respectivas etapas de reacción no se reciclan a la última columna de destilación de la última etapa de reacción.

35 Una etapa de reacción comprende, además, al menos una columna de destilación para separar los oligómeros formados a partir de las olefinas empleadas. En este caso, la corriente que contiene olefinas de partida se recoge por la parte superior como destilado y el oligomerizado empobrecido en las olefinas de partida se elimina por el fondo. Se sabe que si las olefinas de partida no se separan suficientemente de los oligómeros formados en el fondo, la pureza de los oligómeros no puede mantenerse en las siguientes etapas del proceso, por ejemplo al separar los oligómeros de subproductos de alto punto de ebullición, y puede, por lo tanto, conducir a problemas.

40 El cometido de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la oligomerización de olefinas que no presente los problemas antes mencionados, pero que tenga los menores costos de inversión posibles para la formación de una oligomerización multietapa, especialmente en la zona de las columnas. Los costes aumentan en este caso con cada etapa de separación adicional. El cometido fundamental de la presente invención pudo resolverse con el procedimiento para la oligomerización según la reivindicación 1. Ejecuciones preferidas se indican en las reivindicaciones subordinadas.

45 El procedimiento según la invención es un procedimiento para la oligomerización de olefinas C2 a C8, preferiblemente olefinas C3 a C6, aún más preferiblemente olefinas C3 a C5 y de manera particularmente preferida olefinas C4 en al menos dos etapas de reacción conectadas en serie, que en cada caso comprenden al menos un reactor y al menos una columna de destilación, en donde una mezcla de partida que contiene al menos las olefinas C2 a C8 como olefinas de partida y una proporción de >10 % en peso de sus alcanos análogos y preferentemente hasta un 50 % en peso de sus alcanos análogos, en al menos un reactor se somete a oligomerización utilizando un catalizador heterogéneo con una conversión de olefina de partida de 60 a 95 %, preferiblemente 70 a 93 %, de manera particularmente preferida 80 a 92 %, y la mezcla de reacción obtenida a partir del al menos un reactor se destila en al menos una columna de destilación para separar los oligómeros formados de la mezcla de reacción restante, que contiene al menos las olefinas de partida que no han reaccionado y los alcanos y que forma el destilado de la columna de destilación, en donde el destilado formado en la al menos una columna de destilación se conduce, al menos parcialmente, al reactor o reactores de la misma o anterior etapa de reacción, caracterizado porque

50 el producto de salida del fondo o los productos de salida del fondo de la o las columnas de destilación de las respectivas etapas de reacción se conducen a la última columna de destilación de la última etapa de reacción y la concentración de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos en el fondo de la última columna de destilación asciende

a < 200 ppm en peso, preferentemente a < 150 ppm en peso, de forma especialmente preferente a < 100 ppm en peso, por el contrario la concentración de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos en el fondo o en los fondos de la o las columnas de destilación anteriores asciende a >200 ppm en peso.

- 5 En el fondo o en los fondos de la o las columnas de destilación anteriores, la concentración de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos puede ascender como máximo al 2 % en peso.

10 En el sentido de la presente invención, la expresión "etapa de reacción" quiere dar a entender una sección de la instalación que comprende uno o más reactores y una o más columnas de destilación después del reactor. En una forma de realización preferida, por etapa de reacción solo hay una columna de destilación. Especialmente en las columnas de destilación los oligómeros producidos se separan de la corriente de salida restante del reactor, que comprende, por ejemplo, alcanos y olefinas que no han reaccionado. Los oligómeros tienen un punto de ebullición más alto que las olefinas que no han reaccionado y otras sustancias presentes en la corriente de salida del reactor y, por lo tanto, se acumulan en el fondo de la columna de destilación, mientras que las olefinas que no han reaccionado de punto de ebullición más bajo y alcanos análogos eventualmente presentes en la corriente de partida pasan por la parte superior de la columna de destilación y se acumulan en el destilado. Grupos técnicos del procedimiento habituales que se pueden instalar en las etapas de reacción tales como, por ejemplo, precalentadores para la alimentación, intercambiadores de calor o similares, no se enumeran aquí por separado, pero son familiares para los profesionales.

20 Las mezclas de partida empleadas habitualmente para la oligomerización se componen, en una proporción importante, de alcanos inertes, en este caso más del 10 % en peso y preferentemente hasta el 50 % en peso. El caudal másico de alcanos permanece constante durante toda la oligomerización multietapa debido a su carácter inerte. Un funcionamiento rentable de una oligomerización solo es posible con conversiones de olefinas < 100 %, ya que debido al carácter multietapa de la instalación, la concentración de olefinas en la entrada de la siguiente etapa respectiva se vuelve cada vez menor, mientras que el caudal másico de alcanos se mantiene igual, lo que repercute ralentizando claramente la cinética de la oligomerización. A este respecto, conforme al presente procedimiento está previsto que la conversión de olefinas de partida se limite a un intervalo de 60 a 95 %, preferiblemente de 70 a 93 %, de manera particularmente preferida de 80 a 92 %.

30 Con el fin de conseguir una conversión de olefinas suficientemente alta durante todo el procedimiento a pesar del desarrollo negativo de la cinética de la reacción de una etapa a otra, tiene lugar un reciclaje, al menos parcial, del destilado de la columna de destilación a la entrada del reactor. El reciclaje, al menos parcial, del destilado a un reactor anterior se lleva a cabo para permitir a los butenos restantes un tiempo de permanencia suficiente para la reacción. Del reciclaje resulta una determinada relación de reciclaje (= destilado reciclado) a alimentación nueva, que también se denomina relación de reciclaje a alimentación. La relación de reciclaje a alimentación nueva en el presente procedimiento para cada una de las etapas de reacción presentes está preferiblemente entre 0,1 y 5, de manera particularmente preferida entre 0,1 y 3.

40 Sorprendentemente, se encontró que una fracción del fondo casi exenta de olefinas de partida solo es necesaria en la última columna de destilación de una oligomerización que comprende al menos dos etapas. Esto significa que también se puede ahorrar energía en el caso de las instalaciones existentes, dado que ya no es necesario separar todas las olefinas de partida del fondo de todas las columnas de destilación. Las columnas de destilación nuevas a construir se pueden construir más pequeñas excepto la última columna de destilación, ya que el rendimiento de separación en el fondo no tiene por qué ser una separación completa de los componentes de partida. En cambio, en el fondo o en los fondos de la o las columnas de destilación anteriores para la separación de los oligómeros de las olefinas de partida puede estar presente una concentración de olefinas de partida de > 200 ppm en peso, preferiblemente hasta como máximo 2 % en peso. Estos productos de salida del fondo se conducen a la última columna de destilación de la última etapa de reacción y allí se purifican adicionalmente. En este caso el producto de salida del fondo/los productos de salida del fondo se pueden alimentar a la última columna a través de una boca de entrada separada o bien se puede mezclar con el producto de salida del último reactor en la columna. La concentración de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos en el fondo de la última columna de destilación asciende a < 200 ppm en peso, preferentemente a < 150 ppm en peso, de forma especialmente preferente a < 100 ppm en peso.

55 En una forma de realización preferida de la presente invención, la concentración de los oligómeros en el destilado de la última columna de destilación de la última etapa de reacción puede ascender también a < 100 ppm en peso, preferentemente a < 80 ppm en peso, de forma especialmente preferente a < 50 ppm en peso. mientras que en el o los destilados de la o las columnas de destilación anteriores está presente una concentración de los oligómeros > 200 ppm en peso y preferentemente como máximo 2 % en peso. El destilado formado en al menos una columna de destilación se recicla, al menos parcialmente, al reactor o a los reactores de la misma etapa de reacción o de la anterior, preferiblemente la misma etapa de reacción.

65 El procedimiento según la invención comprende al menos dos etapas de reacción. En una forma de realización preferida, el procedimiento para la oligomerización comprende como máximo cinco etapas de reacción. Se prefiere especialmente una realización del procedimiento con tres o cuatro etapas de reacción. Cada una de estas etapas de

reacción comprende independientemente uno o más reactores y una o más columnas de destilación posteriores para separar del reactor los oligómeros formados a partir de la corriente de salida restante. Sin embargo, también es imaginable que una de las etapas de reacción comprenda varios reactores, mientras que en una etapa de reacción anterior o posterior solo esté presente un reactor.

5 La oligomerización de olefinas es una reacción exotérmica, es decir, una reacción en la que se libera calor. Para mantener la temperatura de oligomerización dentro de un intervalo deseado, los reactores se pueden enfriar utilizando un medio refrigerante para eliminar la mayor parte (más del 60 %) del calor liberado o de todo el calor liberado. Esto corresponde a un modo de funcionamiento isotérmico. Con el fin de aprovechar el calor liberado para procesos posteriores, se puede prescindir total o parcialmente de la refrigeración. Si el reactor o los reactores no se enfrían activamente, se habla de funcionamiento adiabático. El calor liberado durante la oligomerización se elimina del reactor mediante la descarga de la corriente de producto y se utiliza en la columna de destilación. En la siguiente columna de destilación se necesita entonces menos energía para la evaporación y, por lo tanto, la destilación puede realizarse con mayor ahorro de energía.

15 El reactor o los reactores en las respectivas etapas de reacción del procedimiento según la invención pueden funcionar de forma isotérmica o adiabática. En una forma de realización preferida, solo el reactor o bien los reactores de la última etapa de reacción se hacen funcionar adiabáticamente, mientras que todos los demás reactores de la o las etapas de reacción anteriores se enfrían activamente. En este caso se puede emplear un medio refrigerante conocido por el experto en la materia, por ejemplo agua refrigerante. En una forma de realización preferida, el aumento de temperatura en el reactor no debería superar los 5 K a pesar del enfriamiento. Esto corresponde a un modo de funcionamiento isotérmico de los reactores. Basado en una capacidad de enfriamiento del 100 % para el o los reactores en la primera etapa de reacción, la capacidad de enfriamiento en el o los reactores de las etapas de reacción posteriores es inferior al 100 %, pero no al 0 %, excepto en la última etapa de reacción.

25 En una forma de realización muy preferida, en el caso de la presencia de tres etapas de reacción, la capacidad de enfriamiento para el o los reactores de la primera etapa de reacción es del 100 % y para el o los reactores de la segunda etapa de reacción es del 10 al 60 %, haciéndose funcionar adiabáticamente el reactor de la tercera y última etapa de reacción. En otra forma de realización muy preferida, en el caso de la presencia de cuatro etapas de reacción, la capacidad de enfriamiento para el o los reactores de la primera etapa de reacción es del 100 %, para el o los reactores de la segunda etapa de reacción es del 40 al 60 % y para el o los reactores de la tercera etapa de reacción es del 10 al 30 %, haciéndose funcionar adiabáticamente el reactor de la cuarta y última etapa de reacción.

35 El calor absorbido por el medio refrigerante durante el enfriamiento en las etapas de reacción precedentes hechas funcionar adiabáticamente se puede utilizar, en una forma de realización preferida, para calentar una o más de las corrientes de alimentación, preferiblemente todas las corrientes de alimentación a las distintas etapas de reacción, preferiblemente a una temperatura  $T > 50$  °C. Esto se puede realizar de manera conocida por el experto en la materia, en particular utilizando un intercambiador de calor. El calor generado durante la reacción y absorbido durante el enfriamiento a través del medio refrigerante todavía se puede aprovechar para el procedimiento posterior, lo que resulta ventajoso desde el punto de vista de rentabilidad y ecológico.

45 En las distintas etapas de reacción según la invención se oligomeriza la respectiva corriente de entrada de la mezcla de partida en el al menos un reactor y la mezcla de productos obtenida se conduce en cada caso a una columna de destilación, en la que se separan de la mezcla de producto restante las olefinas de partida como destilado de la parte superior. Dependiendo de la etapa de reacción, el destilado puede pasar entonces, al menos parcialmente, como corriente de entrada a la siguiente etapa de reacción y, opcionalmente, reciclarse parcialmente al reactor o los reactores de la misma etapa de reacción o de una etapa de reacción anterior. En la última etapa de reacción, es decir, en la segunda, tercera, cuarta, quinta o en la siguiente etapa de reacción, el destilado también puede expulsarse, al menos parcialmente, del procedimiento. Si el destilado de la última columna de destilación de la última etapa de reacción se expulsa del procedimiento aquí descrito, dicho destilado se puede utilizar como materia prima de síntesis para procedimientos posteriores (p. ej. hidroformilación, fuente de C para arcos voltaicos en la producción de acetileno), como gas de combustión o, después de la hidrogenación completa para dar alcanos, puede servir como gas propulsor, como gas de cocción o similar.

55 Las condiciones de destilación, es decir, por ejemplo, temperatura y presión, están determinadas habitualmente por la estructura (altura de la columna, número de platos, tipo de platos o bien empaquetadura, distancias, etc.). Durante el funcionamiento se pueden controlar las propiedades de separación de la destilación además a través de la distribución de la temperatura y/o la aportación de calor en la columna y el reciclaje en el destilado. Las propiedades de separación también se pueden ajustar hasta cierto punto modificando la presión. Por lo tanto, los ajustes exactos no pueden definirse de forma global e independiente de la estructura de la columna de destilación, lo cual es conocido, sin embargo, por el experto en la materia.

65 La mezcla de partida para el procedimiento según la invención contiene al menos las olefinas C2 a C8, preferentemente olefinas C3 a C6, aún más preferentemente olefinas C3 a C5, de forma especialmente preferente olefinas C4 y una proporción de  $>10$  % en peso de sus alcanos análogos y preferentemente hasta un 50 % en peso de sus alcanos análogos. Olefinas adecuadas son, entre otras,  $\alpha$ -olefinas, n-olefinas y cicloalquenos, preferentemente

n-olefinas. En una forma de realización preferida, en el caso de la olefina se trata de n-buteno. El alcano análogo en este caso es butano o bien isobutano.

Habitualmente, las olefinas no se emplean como eductos en forma pura, sino en mezclas técnicamente disponibles. Por lo tanto, la expresión mezcla de partida utilizada adicionalmente en esta invención debe entenderse como cualquier tipo de mezcla que contenga las correspondientes olefinas a oligomerizar en una cantidad que permita llevar a cabo la oligomerización de forma rentable. Preferiblemente, las mezclas de partida utilizadas según la invención prácticamente no contienen otros compuestos insaturados y poli-insaturados tales como dienos o derivados de acetileno. Se utilizan preferentemente mezclas de partida que contienen menos del 5 % en peso, en particular menos del 2 % en peso de olefinas ramificadas, referido a la proporción de olefinas.

El propileno se prepara industrialmente craqueando nafta y es una sustancia química básica que está fácilmente disponible. Las olefinas C5 se encuentran en fracciones ligeras de nafta provenientes de refinerías o craqueadores. Las mezclas técnicas que contienen olefinas C4 lineales son fracciones de nafta ligera de refinerías, fracciones C4 de craqueadores FC o de vapor, mezclas de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas de la deshidrogenación de butanos y mezclas creadas por metátesis u otros procesos técnicos. A partir de la fracción C4 de un craqueador de vapor se pueden obtener, por ejemplo, mezclas de butenos lineales adecuadas para el procedimiento según la invención. En este caso en la primera etapa se elimina butadieno. Esto sucede mediante (destilación por) extracción del butadieno o mediante su hidrogenación selectiva. En ambos casos se obtiene un corte C4 prácticamente libre de butadieno, el denominado refinado I. En la segunda etapa se elimina el isobuteno de la corriente C<sub>4</sub>, p. ej., produciendo MTBE por reacción con metanol. El corte C<sub>4</sub>, ahora exento de isobuteno y butadieno, el denominado refinado II, contiene los butenos lineales y, eventualmente, butanos. Si a éste se le separa también al menos una parte del 1-buteno presente, se obtiene el denominado refinado III.

En una forma de realización preferida, en el procedimiento según la invención se aportan corrientes de material que contienen olefinas de C<sub>4</sub> como mezcla de partida. Mezclas de olefinas adecuadas son, en particular, el refinado II y el refinado III.

Con n-butenos como olefinas de partida se obtiene el siguiente procedimiento especialmente preferido:

Procedimiento para la oligomerización de n-butenos en al menos dos etapas de reacción conectadas en serie, comprendiendo cada una de ellas al menos un reactor y al menos una columna de destilación, en el que

una mezcla de partida que contiene al menos n-butenos como olefinas de partida y una proporción de > 10 % en peso de alcanos C<sub>4</sub> y preferiblemente hasta 50 % en peso de alcanos C<sub>4</sub>, se somete en el al menos un reactor utilizando un catalizador heterogéneo, a una oligomerización con una conversión de olefinas de partida de 60 a 95 %, preferiblemente de 70 a 93 %, de manera particularmente preferida de 80 a 92 % y la mezcla de reacción obtenida del al menos un reactor se destila en la al menos una columna de destilación para separar los oligómeros de buteno (octenos y oligómeros superiores) formados de la mezcla de reacción restante, que contiene al menos butenos que no han reaccionado y los alcanos C<sub>4</sub> y que forma el destilado de la columna de destilación, siendo conducido, al menos parcialmente, el destilado formado en la al menos una columna de destilación al reactor o los reactores de la misma o anterior etapa de reacción, caracterizado porque

el producto de salida del fondo o los productos de salida del fondo de la o las columnas de destilación de las respectivas etapas de reacción se conducen a la última columna de destilación de la última etapa de reacción y la concentración de los butenos y/o la concentración de los otros compuestos C<sub>4</sub> en el fondo de la última columna de destilación asciende a < 200 ppm en peso, preferentemente a < 150 ppm en peso, de forma especialmente preferente a < 100 ppm en peso, por el contrario la concentración de los otros compuestos C<sub>4</sub> en el fondo o en los fondos de la o las columnas destilación anteriores asciende a >200 ppm en peso.

En el fondo o en los fondos de la o las columnas de destilación anteriores, la concentración de los butenos y/o la concentración de los otros compuestos C<sub>4</sub> puede ascender como máximo al 2 % en peso.

Como reactor para las respectivas etapas de reacción se pueden emplear todos los reactores conocidos por el experto en la materia que sean adecuados para la oligomerización, p. ej., reactores de tubos, reactores de haz de tubos, reactores decantador-ascendente o reactores de suspensión. Se prefieren reactores de tubos y/o reactores de haz de tubos. Si una etapa de reacción presenta varios reactores, los reactores pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los reactores en una etapa de reacción también pueden variar en su estructura o diseño. El primer reactor en una etapa de reacción puede presentar, por ejemplo, un volumen mayor que el reactor siguiente en la misma etapa de reacción. También es posible que los reactores en las distintas etapas de reacción sean iguales o diferentes entre sí. También es posible que los reactores en las distintas etapas de reacción difieran en su estructura o diseño. El reactor en la primera etapa de reacción puede presentar, por ejemplo, un volumen mayor que uno o todos los reactores en las etapas de reacción siguientes.

El uno o los reactores de las distintas etapas de reacción contienen en cada caso un catalizador de oligomerización heterogéneo para llevar a cabo la oligomerización. El catalizador de oligomerización utilizado se presenta en este caso especialmente en forma de un granulado, un producto extrudido o en forma de tabletas.

5 Los catalizadores de oligomerización (heterogéneos) pueden comprender un compuesto de níquel, preferentemente óxido de níquel, sobre un material de soporte de aluminosilicato. Se prefiere especialmente que los catalizadores empleados en el procedimiento según la invención contengan menos de un 0,5 % en peso, preferentemente menos de un 0,1 % en peso, de forma especialmente preferente menos de un 0,01 % en peso de dióxido de titanio y dióxido de zirconio, referido a la composición total del catalizador de oligomerización. El material de soporte puede ser un  
10 aluminosilicato mesoporoso amorfo, un aluminosilicato microporoso cristalino o un aluminosilicato que presenta fases amorfa y cristalina. Por "amorfo" en el sentido de la presente invención se entiende la propiedad de un sólido que resulta del hecho de que, a diferencia de los sólidos cristalinos, el sólido no presenta estructura cristalina, es decir, no presenta un orden de largo alcance.

15 Según la invención, el catalizador de oligomerización presenta preferiblemente una composición de 15 a 40 % en peso, preferiblemente 15 a 30 % en peso de NiO, 5 a 30 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55 a 80 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 0,01 a 2,5 % en peso, preferentemente 0,05 hasta 2 % en peso de un óxido de metal alcalino, preferentemente óxido de sodio. Los datos se refieren a una composición total del 100 % en peso. El catalizador de oligomerización está esencialmente libre de dióxido de titanio y dióxido de zirconio, en particular el catalizador de oligomerización contiene menos de 0,5 %  
20 en peso, preferiblemente menos de 0,1 % en peso, de manera particularmente preferida menos de 0,01 % en peso de dióxido de titanio y dióxido de zirconio en su composición total.

El catalizador de oligomerización presenta preferentemente una superficie específica (calculada según BET) de 150 a 700 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 190 a 600 m<sup>2</sup>/g, de forma especialmente preferente de 220 a 550 m<sup>2</sup>/g. La superficie según BET se mide mediante fisisorción de nitrógeno según la Norma DIN-ISO 9277 (estado: 2014-01).  
25

Los catalizadores de oligomerización presentes en los distintos reactores en las etapas de reacción pueden seleccionarse independientemente entre sí entre las sustancias antes mencionadas. Los distintos catalizadores de oligomerización en los reactores no siempre son exactamente idénticos, sino que se diferencian entre sí en su  
30 composición, posiblemente solo en pequeña medida. Esto también se debe a que, incluso cuando cada uno de los reactores contiene una composición de catalizador completamente idéntica en el momento de la primera puesta en funcionamiento del procedimiento según la invención, esta composición se modifica con el tiempo durante el funcionamiento debido a diversos efectos a lo largo de los años (el catalizador regenerado se comporta de manera diferente que los catalizadores de nueva producción, abrasión durante el funcionamiento, envejecimiento a diferente ritmo y/o envenenamiento, etc.).  
35

La preparación de un catalizador de oligomerización puede tener lugar mediante los procedimientos conocidos de impregnación, en donde el material de soporte se solicita con una solución de un compuesto de metal de transición, en particular un compuesto de níquel, y luego se calcina, o co-precipitación, en la que toda la composición del  
40 catalizador se precipita a partir de una solución única, generalmente acuosa. El catalizador de oligomerización también se puede preparar utilizando otros procedimientos familiares para los expertos en la materia.

La oligomerización se puede llevar a cabo en cada una de las etapas de reacción existentes a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C, preferiblemente de 60 a 180 °C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 130 °C. La presión en cada una de las etapas de reacción presentes puede ascender a 10 hasta 70 bares, preferentemente a 20 hasta 55 bares. En una forma de realización preferida de la presente invención, la oligomerización se lleva a cabo en fase líquida en cada una de las etapas de reacción. Si la oligomerización debe tener lugar en fase líquida, los parámetros de presión y temperatura deben seleccionarse para ello de modo que la mezcla de partida (las olefinas o mezclas de olefinas empleadas) se encuentre en fase líquida.  
45  
50

Las velocidades espaciales basadas en el peso (masa de reaccionante por masa de catalizador por tiempo; velocidad espacial horaria por peso (WHSV, por sus siglas en inglés)) se encuentran en el intervalo entre 1 g de reaccionante por g de catalizador y por h (= 1 h<sup>-1</sup>) y 190 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 2 h<sup>-1</sup> y 35 h<sup>-1</sup>, de manera particularmente preferida entre 3 h<sup>-1</sup> y 25 h<sup>-1</sup>.  
55

En particular, en el caso de utilizar un catalizador que comprende un compuesto de níquel, preferentemente óxido de níquel, sobre un material de soporte de aluminosilicato, el grado de dimerización (también denominado "selectividad porcentual basada en la dimerización") después de la oligomerización basada en el educto que ha reaccionado es al menos 60 %, más preferiblemente al menos 75 %, de manera particularmente preferida al menos 80 %.  
60

La linealidad de un producto de oligomerización o bien de los dímeros resultantes se describe mediante el índice ISO y representa un valor para el número medio de ramificaciones de metilo en el dímero: así, (para n-buteno como educto) p. ej., los n-octenos contribuyen con 0, los metilheptenos con 1 y dimetilhexenos con 2 al índice ISO de una fracción C8. Cuanto menor sea el índice ISO, tanto más lineales serán las moléculas en la fracción respectiva. El índice ISO se calcula utilizando la siguiente fórmula general, mediante la cual la proporción de las distintas fracciones de dímeros se relaciona con la fracción de dímeros total:  
65

$$\frac{\{\text{dímeros ramificados una vez (\% en peso)} + \text{dímeros ramificados 2 x veces (\% en peso)}\}}{\dots}$$

100

5 Por consiguiente, una mezcla de dímeros con un índice ISO de 1,0 posee, en promedio, exactamente una ramificación de metilo por molécula de dímero.

El índice ISO del producto procedente del procedimiento de oligomerización según la invención asciende preferentemente a 0,8 hasta 1,2, de forma especialmente preferente a 0,8 hasta 1,15.

10 Los oligómeros preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan, entre otros, para la preparación de aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Así, por ejemplo, el dimerizado a base de butenos lineales da como resultado una mezcla nonanal mediante hidroformilación. Esto proporciona los ácidos carboxílicos correspondientes mediante oxidación o una mezcla de alcoholes C<sub>9</sub> mediante hidrogenación. La mezcla de ácidos C<sub>9</sub> se puede utilizar para preparar lubricantes o secantes. La mezcla de alcoholes C<sub>9</sub> es un precursor para la producción de plastificantes, en particular ftalatos de di-nonilo o DINCH, así como DINCD.

15

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oligomerización de olefinas C2 a C8 en al menos dos etapas de reacción conectadas en serie, que en cada caso comprenden al menos un reactor y al menos una columna de destilación, en el que  
 5 una mezcla de partida que contiene al menos las olefinas C2 a C8 como olefinas de partida y una proporción de > 10 % en peso de alcanos análogos, se somete en el al menos un reactor utilizando un catalizador heterogéneo. a una oligomerización con una conversión de olefinas de partida de 60 a 95 %, preferiblemente de 70 a 93 %, de manera particularmente preferida de 80 a 92 % y la mezcla de reacción obtenida del al menos un reactor se destila en la al menos una columna de destilación para separar los oligómeros formados de la mezcla de reacción restante, que  
 10 contiene al menos las olefinas de partida que no han reaccionado y los alcanos y que forma el destilado de la columna de destilación, siendo conducido, al menos parcialmente, el destilado formado en la al menos una columna de destilación al reactor o los reactores de la misma o anterior etapa de reacción, caracterizado por que el producto de salida del fondo o los productos de salida del fondo de la o las columnas de destilación de las respectivas etapas de reacción se conducen a la última columna de destilación de la última etapa de reacción y la concentración  
 15 de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos en el fondo de la última columna de destilación asciende a < 200 ppm en peso, por el contrario la concentración de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos en el fondo o en los fondos de la o las columnas destilación anteriores asciende a >200 ppm en peso.
2. Procedimiento de oligomerización según la reivindicación 1, en el que la concentración de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos en el fondo de la última columna de destilación asciende a < 150 ppm en peso.
3. Procedimiento de oligomerización según la reivindicación 1, en el que la concentración de las olefinas de partida y/o la concentración de los alcanos en el fondo de la última columna de destilación asciende a < 100 ppm en peso.
- 25 4. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en los reactores de las distintas etapas de reacción se emplea un catalizador de oligomerización que contiene un compuesto de níquel sobre un material de soporte de aluminosilicato.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador contiene menos de 0,5 % en peso de dióxido de titanio y dióxido de zirconio en su composición total.
- 30 6. Procedimiento de oligomerización según la reivindicación 4 o 5, en donde los catalizadores de oligomerización en los reactores de las distintas etapas de reacción presentan una composición de 15 a 40 % en peso de NiO, 5 a 30 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55 a 80 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 0,01 a 2,5 % en peso de un óxido de metal alcalino.
- 35 7. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, referido a una capacidad de enfriamiento del 100 % para el o los reactores en la primera etapa de reacción, la capacidad de enfriamiento en el o los reactores de las siguientes etapas de reacción es inferior al 100 %, pero solo en la última etapa de reacción asciende al 0 %.
- 40 8. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la oligomerización se lleva a cabo en cada una de las etapas de reacción presentes a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C.
9. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la presión durante la oligomerización de cada una de las etapas de reacción presentes es de 10 a 70 bares.
- 45 10. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el procedimiento es un procedimiento de oligomerización de olefinas C3 a C6.
- 50 11. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el procedimiento es un procedimiento de oligomerización de olefinas C3 a C5.
12. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el procedimiento es un procedimiento de oligomerización de olefinas C4.
- 55 13. Procedimiento de oligomerización según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la relación de reciclaje a alimentación fresca para cada una de las etapas de reacción presentes está entre 0,1 y 5, preferiblemente entre 0,1 y 3.
- 60 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la mezcla de partida contiene hasta 50 % en peso de alcanos.