



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 766**

51 Int. Cl.:

C07C 6/02 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 29/16 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04805021 .5**

96 Fecha de presentación : **23.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1713749**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Proceso para la producción de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono.**

30 Prioridad: **14.02.2004 DE 10 2004 007 289**
08.07.2004 DE 10 2004 033 410

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

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

72 Inventor/es: **Wiese, Klaus-Diether;**
Kaizik, Alfred;
Maschmeyer, Dietrich;
Büschken, Wilfried y
Schüller, Ulf

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

ES 2 310 766 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 de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono.

5 La presente invención se refiere a la producción de olefinas o mezclas de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono por una síntesis en 4 etapas a partir de una o más olefinas con 4 a 6 átomos de carbono.

10 Las olefinas con 8 a 12 átomos de carbono son materias primas apreciadas en la industria química. A partir de ellas pueden obtenerse por ejemplo por hidroformilación aldehídos un átomo de carbono más largos, que encuentran aplicación de nuevo a su vez para productos técnicos importantes. Ejemplos del empleo de aldehídos es la hidroge-
nación de los aldehídos a alcoholes y su transformación con ácidos carboxílicos para dar ésteres. Así, por ejemplo, la
15 esterificación de alcoholes C_9 con anhídrido ftálico conduce a diisonilftalatos, que son plastificantes muy apreciados en la industria de la transformación de materias plásticas. Un importante proceso técnico empleado, es adicionalmente la oxidación de los aldehídos para dar los ácidos carboxílicos correspondientes, que pueden transformarse entre otras
20 cosas en sales metálicas oleosolubles. Éstas pueden emplearse por ejemplo como aceleradores del secado para barnices (secantes) o estabilizadores para PVC. Adicionalmente, los alcoholes, particularmente alcoholes C_{13} sirven como precursores para agentes tensioactivos.

20 Otra aplicación técnica ilustrativa es la transformación de olefinas bajo catálisis de ácidos fuertes con monóxido de carbono y agua para dar ácidos carboxílicos un átomo de carbono más largos, que se han incorporado en la bibliografía bajo el nombre de reacción de KOCH. En este caso se obtienen mezclas de ácidos carboxílicos terciarios ramificados, que debido a su naturaleza ramificada son de nuevo muy apropiados para la producción de las sales metálicas men-
cionadas anteriormente. Un empleo particularmente importante de los ácidos carboxílicos terciarios es la reacción con
25 acetileno para dar ésteres vinílicos, que sirven como comonomeros para plastificación interna de polímeros. Copolí-
meros de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios con acetato de vinilo constituyen por ejemplo la base para pinturas y barnices ecológicos y dispersables en agua, y revoques de aislamiento térmico economizadores de energía para edificios.

30 De las aplicaciones de las olefinas C_8 a C_{12} arriba mencionadas, la más importante es su utilización para la produc-
ción de alcoholes plastificantes.

35 Olefinas con 8 a 12 átomos de carbono pueden obtenerse por oligomerización de etileno, propileno o mezclas de ellos. En este caso se forma como producto primario una mezcla de olefinas con número de C diferente. A partir de estas mezclas pueden separarse las olefinas deseadas. Las olefinas no deseadas con un número inferior o superior de
átomos de carbono, pueden transformarse solamente por síntesis en varias etapas en las olefinas objetivo. Inconveniente
para la producción de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono de este modo es el elevado precio del etileno y/o el propileno.

40 Pueden obtenerse también olefinas con 8 a 12 átomos de carbono por dimerización de olefinas o mezclas de olefinas con 4 a 6 átomos de carbono. Particularmente, la dimerización de olefinas C_4 para dar mezclas de octenos isómeros tiene gran importancia técnica.

45 Para la dimerización técnica de olefinas con 4 a 6 átomos de carbono existen esencialmente 3 procesos, que se diferencian por el sistema catalizador empleado. Es muy conocida la oligomerización sobre catalizadores ácidos (pro-
ceso A), donde se emplean técnicamente p.ej. zeolitas o ácido fosfórico sobre soportes. En este caso se obtienen esencialmente mezclas de isómeros de olefinas polirramificadas (WO 92/13818). Un proceso practicado asimismo
mundialmente es la oligomerización con complejos solubles de Ni, conocido como proceso DIMERSOL (proceso B)
(B. Cornils, W.A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, páginas 261-263, Verlag Chemie 1996). Finalmente, puede mencionarse además la oligomerización sobre catalizadores de níquel en
50 lecho sólido, como p.ej. el proceso de Olefinchemie GmbH OXENO. El proceso se ha incorporado en la bibliografía como proceso OCTOL (proceso C) (Hydrocarbon Process, Int. Ed. (1986) 65 (Sección 2ª, 1), páginas 31-33; J. Schulze, C_4 -Hydrocarbons and Derivates, Springer Verlag, Berlín 1989, páginas 69-70).

55 Incluso cuando se parte de una olefina pura o una mezcla de olefinas, en la cual las olefinas individuales se diferen-
cian solamente por la posición del enlace doble y su configuración, no se obtiene en la dimerización ningún material puro, sino una mezcla de muchas estructuras isómeras, que están constituidas por su parte de nuevo prácticamente por todos los isómeros del enlace doble en proporciones diversas, donde muchos isómeros del enlace doble muestran
adicionalmente isomería cis/trans. Estos isómeros de constitución y configuración pueden encontrarse en proporciones
diferentes dependiendo del proceso de producción.

60 Si se produce por ejemplo dibuteno a partir de refinado II (fracción de hidrocarburos C_4 sin butadieno e isobuteno) o refinado III (refinado II después de la separación total o parcial de 1-buteno), se obtienen mezclas de olefinas con
estructuras básicas esencialmente no ramificadas, monorramificadas y bi-ramificadas. Los datos que siguen sirven
solamente para orientación, dado que dependiendo de las condiciones del proceso se obtienen diferentes proporciones
65 de los grupos estructurales individuales.

Una medida del grado de ramificación es el isoíndice. El mismo se define por el número de ramificaciones por molécula. Por tanto, los octenos lineales (n-octenos) tienen un isoíndice de 0, los metil-heptenos un índice de 1 y

ES 2 310 766 T3

los dimetilhexenos un índice de 2. Para el cálculo del isoíndice de mezclas deben tenerse en cuenta los grupos de compuestos individuales.

TABLA 1

Composición de la mezcla de dimerización (dibutenos) a partir de refinado (III) dependiendo del proceso utilizado

	Proceso A Catálisis con zeolita	Proceso B Dimersol	Proceso D Octol
n-Octenos	~ 0%	~ 6%	~ 13%
3-Metil-heptenos	~ 5%	~ 59%	~ 62%
3,4-Dimetilhexenos	~ 70%	~ 34%	~ 24%
Otras olefinas C ₈	~ 25%	~ 1%	~ 1%
Isoíndice	> 1,9	≈ 1,29	≈ 1,12

Si se emplean en lugar de refinado II o refinado III otras fracciones C₄ que contienen además isobuteno como el refinado I, se forman además una gran cantidad de otras estructuras ramificadas, esencialmente trimetil-pentenos como 2,2,4-trimetil-pentenos, 2,2,3-trimetil-pentenos, 2,3,4-trimetil-pentenos, 2,3,3-trimetil-pentenos y varios más. Tales dibutenos con un isoíndice mayor que 2 se conocen también bajo los nombres "codibutileno".

Las propiedades técnicas de aplicación de los productos resultantes obtenidos a partir de dibuteno dependen en muchos casos de la composición y especialmente del grado de ramificación de la olefina empleada. Éste puede adoptar formas totalmente extremadas, como puede reconocerse en los ejemplos siguientes.

Un campo de aplicación importante de los dibutenos es la producción de alcoholes C₉, que a su vez se esterifican con ácidos carboxílicos. Así se obtienen, a partir de dibuteno, mezclas de isononanol y por su esterificación con anhídrido ftálico ftalatos de isononilo, que se emplean como plastificantes en materias plásticas.

El grado de ramificación de las cadenas de isononilo de los ftalatos está estrechamente relacionado con el grado de ramificación de la olefina empleada, por lo que las propiedades de los ftalatos están determinadas esencialmente por la estructura de la mezcla de olefinas empleada conjuntamente.

TABLA 2

Comparación de las viscosidades dinámicas típicas de los ftalatos de nonilo empleados técnicamente, con el proceso clásico de cobalto a alta presión (Co-HD), 200-300 bar, 140-180°C, el proceso a alta presión con catalizador de rodio (Rh-HD), 150-300 bar, 120-130°C, sin modificar o catalizador de rodio modificado con óxido de trifetilfosfina

Materia prima	Proceso de oligomerización	Proceso de hidroformilación	Viscosidades de los ftalatos de isononilo (20°C)
Refinado I	A	Co-HD	≈ 165 mPas
Refinado II o III	A	Co-HD	116-120 mPas
Refinado II o III	B o C	Co-HD	70-85 mPas
Refinado II o III	B o C	Rh-HD	90-100 mPas

En el mercado se exigen como plastificante preferiblemente ftalatos de (iso-)nonilo con menor viscosidad, particularmente con una viscosidad inferior a 85 mPa*s. Ftalatos de nonilo con una viscosidad de este tipo pueden producirse solamente a partir de nonanoles, que se obtienen a partir de fracciones C₄, que contienen menos de 5% en peso de isobuteno referido a la fracción de olefinas C₄, y habitualmente por dimerización según los procesos B o C.

ES 2 310 766 T3

En las mezclas técnicas de hidrocarburos C_4 a C_6 , particularmente en las fracciones C_4 o C_5 procedentes de los craqueadores de olefinas, se encuentran juntas olefinas lineales y ramificadas. La separación de las olefinas ramificadas es costosa y en la mayoría de los casos solamente posible por derivatización. Así, por ejemplo el isobuteno se separa después de transformación con metanol como MTBE a partir de una fracción C_4 .

El empleo de éteres terciarios, particularmente MTBE, como mejoradores del índice de octano en los combustibles de motores Otto está siendo cada vez considerado más críticamente debido a una posible contaminación de las aguas freáticas; por ejemplo, la adición de MTBE en los combustibles Otto será prohibida próximamente en California. No debe excluirse que también en otros estados pudiera limitarse el empleo de éteres terciarios.

A fin de aumentar la base de materias primas para olefinas C_8 a C_{12} , que son particularmente apropiadas para la producción de alcoholes plastificantes o alcoholes tensioactivos, y reducir la cantidad de productos de acoplamiento, cuya comercialización futura es insegura, el objetivo de la presente invención consistió en desarrollar un proceso que sea capaz de utilizar también las olefinas ramificadas C_4 a C_6 presentes en las mezclas técnicas y/o que evite sustancialmente una formación de subproductos de punto de ebullición elevado, es decir compuestos con más de 12 átomos de carbono y/o que pueda realizarse sencillamente.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que la transformación de una o más olefinas lineales y/o ramificadas puede conseguirse por una síntesis sencilla en varias etapas en una o más olefinas con números de C que corresponden a la suma de los C de dos olefinas existentes iguales o diferentes presentes en la mezcla de materias primas, que comprende los pasos de reacción siguientes:

a) hidroformilación de la olefina de partida o de las olefinas de partida,

b) hidrogenación del/de los aldehído/aldehídos presente(s) en el paso de reacción a) para dar el o los alcoholes correspondientes,

c) escisión de agua del/de los alcohol(es) formado(s) en el paso de proceso b) para dar la/las 1-olefina(s) correspondiente(s) y

d) metátesis de la/de las 1-olefina/1-olefinas formadas en el paso c) con escisión de etileno para dar una o más olefina(s) con números de C, que corresponden a la suma disminuida al menos en dos del número de átomos de carbono de dos olefinas reaccionantes entre sí iguales o diferentes.

Objeto de la presente invención es por tanto un proceso para la producción de una o más olefinas con 8 a 12 átomos de carbono a partir de una o más olefinas con 4 a 6 átomos de carbono por una síntesis en 4 etapas,

caracterizado porque

a) en el primer paso de reacción la olefina de partida o la mezcla de olefinas de partida se somete a hidroformilación,

b) el/los aldehído(s) obtenido(s) en el paso de reacción a) se hidrogena(n) para dar el o los alcoholes respectivos,

c) a partir del/de los alcoholes obtenidos en el segundo paso de reacción por escisión de agua se producen una o más 1-olefinas y

d) a partir de la/las 1-olefina(s) producida(s) en el tercer paso de reacción por metátesis con escisión de etileno se obtiene(n) una o más olefinas.

El documento DE 32 32 557 A1 se refiere a un proceso para la producción de un alcohol por hidroformilación, realizándose éste en dos etapas.

EP 0 488 073 A se refiere a un proceso para la producción de isoocteno por dimerización de n-buteno.

US 5723712 A describe la dimerización de olefinas en un sistema catalizador específico.

GB 2070638 A publica un proceso para la producción de isoocteno por dimerización de una corriente C_4 , donde el butadieno contenido se hidrogena selectivamente.

En el documento WO 91/09826 A se describe la producción de una mezcla de octenos isómeros por dimerización de n-buteno sobre un catalizador de óxido de níquel.

En GB 1330112A se describe la producción de isononanol por hidroformilación de 2-etilhexeno-1. El producto se emplea en forma del éster ftalato o adipato como plastificante en materias plásticas de PVC.

El documento DE 100 41 345 A1 se refiere a un proceso para la producción de α -olefinas de cadena larga por reacción de metátesis isomerizante de una fracción lineal C_4 - C_{10} .

La ventaja del proceso correspondiente a la invención reside en que pueden emplearse olefinas tanto lineales como ramificadas con 4 a 6 átomos de carbono o sus mezclas para la producción de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono. Las olefinas objetivo producidas según el proceso correspondiente a la invención pueden sufrir hidroformilación en posición terminal y dar después de hidrogenación de los aldehídos alcoholes primarios con 9 a 13 átomos C, que son particularmente apropiados para la producción de plastificantes y/o agentes tensioactivos. Dado que en contraposición a los procesos convencionales en el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse también olefinas ramificadas o mezclas con olefinas ramificadas para la producción de olefinas C₈-C₁₂ con enlaces dobles internos, se amplía la base de materias primas para la producción económica de los alcoholes respectivos con 9 a 13 átomos de carbono. Éstos pueden emplearse como alcoholes plastificantes p.ej. para la producción de ftalatos, que se caracterizan por viscosidades reducidas.

Por el proceso correspondiente a la invención ya no es necesario tampoco separar las olefinas ramificadas, como p.ej. isobuteno de la mezcla de olefinas, v.g. como MTBE. De este modo se evita la dependencia de la rentabilidad del proceso de un producto de acoplamiento específico. En el caso de la producción de olefinas C₈ a partir de olefinas C₄ puede, como se indica más adelante, evitarse por completo la producción de un producto de acoplamiento.

Una ventaja adicional del proceso correspondiente a la invención para la producción de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono a partir de olefinas con 4 a 6 átomos de carbono radica en que, en contraposición a un proceso en el cual está presente un paso de oligomerización (paso de di- o trimerización) de olefinas, que conduce a la formación de productos secundarios con números de átomos de carbono más altos, como p.ej. tri- u oligómeros, no se forman tales productos secundarios indeseables.

Con el proceso correspondiente a la invención es adicionalmente posible en el caso de la producción de olefinas C₈, que se elaboran para dar alcoholes plastificantes, emplear como material de partida, dependiendo de las materias primas presentes 1-buteno, isobuteno o 2-buteno, en cada caso aisladamente o como mezcla de uno o más de estos compuestos. El proceso correspondiente a la invención aumenta por tanto la base de materias primas, así como la flexibilidad.

La invención es útil para los procesos de hidroformilación, hidrogenación, escisión de agua y metátesis conocidos en sí mismos. Por la concatenación correspondiente a la invención del paso de reacción individual con un proceso para la producción de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono a partir de olefinas con 4 a 6 átomos de carbono se consiguen las ventajas mencionadas.

El proceso correspondiente a la invención y los productos obtenidos por el mismo se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba considerarse limitada a estas formas de realización ilustrativas. Tanto si se trata de intervalos, fórmulas generales, o clases de compuestos indicados a continuación, éstos no deben comprender solamente los intervalos o grupos de compuestos respectivos, que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos y grupos parciales de compuestos, que pueden obtenerse por retirada de los valores individuales (intervalos) o compuestos. Para la mejor comprensión del proceso correspondiente a la invención, se ilustran adicionalmente los pasos de proceso a) a d) con ayuda de un tratamiento correspondiente a la invención de una corriente de hidrocarburos que contiene olefinas C₄, sin que la invención deba considerarse limitada a ellos.

El proceso correspondiente a la invención para la producción de al menos una olefina con 8 a 12 átomos de carbono a partir de al menos una olefina con 4 a 6 átomos de carbono por una síntesis en cuatro etapas, se caracteriza porque

- a) por una parte en el primer paso del proceso la al menos una olefina de partida se somete a hidroformilación,
- b) el al menos un aldehído obtenido en el primer paso a) se hidrogena en un segundo paso de proceso para dar el alcohol correspondiente,
- c) a partir del al menos un alcohol obtenido en el segundo paso del proceso b) se produce por escisión de agua al menos una 1-olefina y
- d) a partir de la al menos una 1-olefina(s) obtenida en el tercer paso de proceso c) se obtiene por metátesis con escisión de etileno al menos una olefina.

El proceso correspondiente a la invención puede realizarse de tal manera que solamente se emplee una olefina o bien una mezcla de olefinas. Particularmente puede emplearse una mezcla de olefinas con 4 a 6 átomos de carbono, y se obtiene respectivamente una mezcla de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono. Si en el contexto de la presente invención se hace referencia a "una olefina", debe entenderse con ello no sólo una molécula individual sino un grupo, como p.ej. una corriente, de compuestos olefínicamente insaturados, que exhiben la misma fórmula bruta y tienen opcionalmente una y la misma estructura. Cuando en el contexto de la presente invención se hace referencia a olefinas, deben entenderse con ello grupos/corrientes de compuestos olefínicamente insaturados, que tienen un número diferente de átomos C y/o una estructura diferente.

En el proceso correspondiente a la invención se emplean mezclas de hidrocarburos particulares, que contienen monoolefinas con 4 a 6 átomos de carbono, pero que están prácticamente exentas de hidrocarburos poli-insaturados, como p.ej. dienos o derivados de acetileno. En el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse mezclas

ES 2 310 766 T3

de hidrocarburos, que contienen olefinas con 3 números de átomos de carbono diferentes, olefinas con dos números de átomos de carbono diferentes u olefinas con el mismo número de átomos de carbono.

5 Las olefinas propiamente dichas o las mezclas de hidrocarburos que contienen olefinas, que pueden emplearse en el proceso correspondiente a la invención, pueden proceder de las fuentes más diversas. Olefinas con 6 átomos C están contenidas por ejemplo en fracciones de punto de ebullición bajo que se producen en el tratamiento del petróleo. Una fuente de olefinas con 5 átomos de carbono es la fracción C₅ de los craqueadores de olefinas.

10 En el proceso correspondiente a la invención se emplean preferiblemente hidrocarburos con 4 átomos de carbono. Particularmente pueden emplearse fracciones C₄ industriales, que tienen un contenido de isobuteno mayor que 3% en peso, preferiblemente mayor que 10% en peso y de modo particularmente preferido mayor que 20% en peso. La fuente más importante de olefinas C₄ es la fracción C₄ de la gasolina de craqueo procedente de los craqueadores con vapor. A partir de ella se produce después de extracción (destilación) del butadieno o de su hidrogenación selectiva para dar una mezcla de n-buteno, una mezcla de hidrocarburos (refinado I o fracción C₄ de craqueo hidrogenada), que
15 contiene isobuteno, 1-buteno y los dos 2-butenos. Otra materia prima para olefinas C₄ es la fracción C₄ procedente de las instalaciones de craqueo catalítico fluido (FCC), que puede elaborarse como se ha descrito arriba. Las olefinas C₄, producidas por síntesis Fischer-Tropsch, son asimismo, después de hidrogenación selectiva del butadieno contenido en ellas a n-butenos, una materia prima apropiada. Adicionalmente pueden ser materias primas apropiadas mezclas de olefinas que se obtienen por deshidrogenación de hidrocarburos C₄ o por reacciones de metátesis, u otras corrientes de
20 olefinas industriales apropiadas.

Debido al coste de separación, con frecuencia muy elevado, las olefinas presentes en la mezcla industrial a emplear como mezcla de partida no se separan por lo general, sino que las mezclas se emplean directamente en la etapa a) del proceso.

25 *Etapas a) del proceso*

La hidroformilación de todas las olefinas en la mezcla de reacción puede realizarse en una sola etapa. Para ello es necesario un catalizador, que sea capaz de realizar la hidroformilación de las olefinas con posición del enlace doble y/o
30 número de enlaces dobles diferente. Catalizadores que son apropiados para ello producen sin embargo, en la mayoría de los casos, solamente una pequeña selectividad para la formación de productos (aldehídos, alcoholes, formatos), que se forman por hidroformilación en posición terminal, y/o exhiben una velocidad de reacción demasiado pequeña para un proceso industrial.

35 Cuando los productos finales (olefinas con 8 a 12 átomos de carbono) deben ser utilizados principalmente como precursores para alcoholes plastificantes y alcoholes tensioactivos, es conveniente realizar la hidroformilación de tal manera que se obtenga una proporción mayor de productos, que se forman por hidroformilación en posición terminal; de hecho solamente los productos hidroformilados en posición terminal exhiben el mismo grado de ramificación que sus olefinas de partida, en tanto que en el caso de hidroformilación en posición intermedia aumenta el grado de
40 ramificación del producto formado en 1.

Las olefinas presentes en una mezcla industrial se diferencian en su reactividad considerablemente en la hidroformilación. Por regla general, las olefinas con enlaces dobles en posición terminal son más reactivas que las olefinas con enlaces dobles en posición intermedia, y las olefinas lineales más reactivas que las ramificadas. Especialmente en el
45 caso de las olefinas C₄ se cumple que 1-buteno es más reactivo que isobuteno e isobuteno es más reactivo que los dos 2-butenos. Esta diferente reactividad puede ser útil para obtener una proporción elevada de productos, que se forman por hidroformilación en posición terminal, es decir, a partir de 1-buteno debe formarse principalmente aldehído valérico y no 2-metilbutanal, a partir de isobuteno 3-metilbutanal y no 2,2-dimetilpropanal, y a partir de los dos 2-butenos la mayor cantidad posible de aldehído valérico (pentanal) y una pequeña cantidad de 2-metilbutanal.

50 Dado que hasta ahora no existe ningún catalizador, que promueva simultáneamente con una velocidad satisfactoria tanto la transformación de 1-buteno como la de isobuteno y la de los 2-butenos en productos que se forman por hidroformilación en posición terminal, la hidroformilación se realiza preferiblemente en al menos dos etapas.

55 En una primera etapa se efectúa la hidroformilación con un catalizador apropiado en condiciones en las cuales solamente se transforman α -olefinas (1-buteno, isobuteno), pero no los 2-butenos en los aldehídos correspondientes. En este caso, las condiciones se seleccionan de tal manera que el 1-buteno se transforma del modo más selectivo posible en aldehído valérico, y el isobuteno del modo más selectivo posible en 3-metilbutanal. Como catalizadores se emplean por ejemplo compuestos que contienen rodio y compuestos triorgánicos de fósforo, particularmente fosfinas como ligandos. La transformación puede realizarse en fase homogénea (análogamente al proceso UCC del documento EP 0 562 451) o en fase heterogénea (análogamente al proceso de Rhone-Poulenc-Ruhrchemie DE 026 27 354, EP 0 562 451). Debido a la separación más fácil del catalizador, esta primera etapa del paso a) del proceso se realiza preferiblemente de acuerdo con el segundo proceso. Las temperaturas de reacción son preferiblemente de 70 a 150°C, de modo preferible de 100 a 130°C. Las presiones de proceso son preferiblemente de 2 a 20 MPa, preferiblemente de
65 3 a 6 MPa.

Opcionalmente, la hidroformilación de las 1-olefinas en sistemas polifásicos, donde la materia prima, el producto y el gas de síntesis están dispersados en una fase continua de catalizador, puede realizarse con velocidades en vacío

ES 2 310 766 T3

elevadas. Tales procesos se describen por ejemplo en DE 199 25 384 A1 y DE 199 57528 A1, a los cuales se hace referencia expresamente en esta memoria.

La hidroformilación de las 1-olefinas puede realizarse en una sola etapa o en dos etapas. En el caso de la hidroformilación en dos etapas, en el primer reactor se transforma predominantemente 1-buteno y en el segundo reactor predominantemente isobuteno. En ambos reactores pueden emplearse los mismos catalizadores o catalizadores diferentes. En el caso del empleo de catalizadores iguales, es posible un tratamiento común del catalizador.

Después de la hidroformilación de 1-buteno y partes del isobuteno en la primera etapa del paso a) del proceso que acaba de describirse, quedan en la mezcla hidrocarbonada de carga los 2-butenos y opcionalmente isobuteno y como máximo trazas de 1-buteno. Esta mezcla puede someterse como tal a hidroformilación con empleo de otro sistema de catalizador o después de separación en dos fracciones, una de las cuales contiene isobuteno y la otra los dos 2-butenos. Preferiblemente, la mezcla se separa y la fracción que contiene isobuteno y la fracción que contiene los 2-butenos se someten a hidroformilación por separado.

De modo opcional, la fracción que contiene como olefinas fundamentalmente 2-butenos, se somete a oligomerización para dar predominantemente olefinas C₈. Esto se realiza con ayuda de catalizadores que contienen níquel, preferiblemente catalizadores en lecho fijo, como por ejemplo en el proceso OCTOL (véase arriba).

El isobuteno o la fracción que contiene isobuteno puede someterse a hidroformilación con selectividades altas para dar 3-metilbutanal. Catalizadores apropiados para ello son complejos de rodio, que contienen ligandos fosfito mono- o polidentados. Ligandos fosfito dentados apropiados son por ejemplo fosfitos de triarilo, cuyos grupos arilo no sólo exhiben en posición orto respecto al oxígeno del fosfito un grupo voluminoso, sino que están sustituidos también en posición m- o p-, como p.ej. fosfito de tris(2,4-di-terc-butil-fenilo). La hidroformilación de isobuteno con empleo de un sistema catalizador, que contiene rodio y un bisfosfito, se describe por ejemplo en los documentos de patente US 4.668.651, US 4.769.498 y WO 85/03702, a los cuales se hace referencia expresamente y el contenido de cuyas publicaciones es objeto de la presente descripción.

Opcionalmente, la fracción de isobutenos separada puede reciclarse parcialmente a las etapas de hidroformilación dispuestas aguas arriba. Si se separan del isobuteno los hidrocarburos saturados, la misma puede reciclarse totalmente.

La hidroformilación de 2-butenos o fracciones que contienen 2-butenos puede realizarse con ayuda de catalizadores diferentes, formándose habitualmente una mezcla de 2-metilbutanal y aldehído valérico. En la mayoría de los casos el producto principal es 2-metilbutanal. El empleo de catalizadores de cobalto sin modificar como catalizador para la hidroformilación de 2-butenos se describe en EP 0 646 563 y el empleo de rodio sin modificar en EP 0 562 451. Adicionalmente, puede emplearse para la hidroformilación de 2-butenos el mismo sistema catalizador que para la hidroformilación de isobuteno, es decir, un complejo de rodio y fosfito de triarilo monodentado. Selectividades altas de aldehído valérico pueden obtenerse en el caso del empleo de un catalizador, constituido por rodio y bisfosfitos aromáticos voluminosos, como se describen por ejemplo en el documento EP 0 213 639. Sin embargo, las velocidades de reacción son pequeñas para un proceso industrial.

Como se ha expresado anteriormente, las olefinas presentes en el material de partida pueden someterse a hidroformilación por separado o juntas. Cuando no se asigna gran importancia a la linealidad de los productos finales, es conveniente hidroformilar las olefinas juntas. Por el contrario, si se desea un producto final lo menos ramificado posible, es conveniente realizar la hidroformilación en al menos dos etapas. En el caso de una mezcla de olefinas C₄, el último caso significa que en el primer reactor se transforma 1-buteno y opcionalmente isobuteno, y en el/los reactores conectados aguas abajo las olefinas restantes.

El catalizador se separa de las mezclas de hidroformilación según procesos conocidos. Por ejemplo, en procesos en los cuales el catalizador de rodio está presente homogéneamente en la mezcla de reacción, el catalizador puede separarse por destilación. En el caso de la transformación en fase heterogénea (dos fases líquidas) la separación del catalizador se realiza por separación de fases (Ed. B. Cornils, W.A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organic Compounds, vol. 1, p. 80, VCH-Verlag, 1996).

Las mezclas de hidroformilación pueden emplearse directamente después de la separación del catalizador en la etapa b) del proceso o bien separarse en dos o más fracciones por destilación o con otro método de separación. Particularmente puede ser ventajoso tratar la mezcla de hidroformilación de tal manera que se obtengan una o más fracciones de fracciones constituidas esencialmente por aldehídos.

Paso b) del proceso

Las mezclas de hidroformilación separadas del catalizador o los aldehídos o fracciones que contienen aldehídos separados de ellas por un proceso de separación como p.ej. destilación, se hidrogenan en el segundo paso de proceso b) del proceso correspondiente a la invención. En este caso, las mezclas de hidroformilación pueden hidrogenarse por separado o juntas. Por la hidrogenación se forman a partir de los aldehídos los alcoholes saturados correspondientes. Éstos son por ejemplo n-pentanol, 2-metilbutanol y 3-metilbutanol.

Para la hidrogenación pueden emplearse p.ej. catalizadores de níquel, cobre, cobre/níquel, cobre/cromo, cobre/cromo/níquel, cinc/cromo y níquel/molibdeno. Los catalizadores pueden estar exentos de soporte, o bien los materiales

de hidrogenación activos o sus precursores pueden estar depositados sobre soportes, como por ejemplo dióxido de silicio u óxido de aluminio. Catalizadores preferidos, sobre los cuales se hidrogenan las mezclas de hidroformilación, contienen en cada caso 0,3 a 15% en peso de cobre y níquel y, como activadores, 0,05 a 3,5% en peso de cromo, y ventajosamente 0,01 a 1,6% en peso, preferiblemente 0,02 a 1,2% en peso de un componente alcalino sobre un material soporte, preferiblemente óxido de aluminio y dióxido de silicio. Los datos de cantidades se refieren al catalizador todavía no reducido. El componente alcalino es opcional. Los catalizadores se emplean ventajosamente en una forma en la cual los mismos ofrecen una pequeña resistencia al paso de la corriente, p.ej. en forma de granalla, pelets o cuerpos conformados, como tabletas, cilindros, piezas extruidas en forma de cordón o anillos. Los mismos se activan convenientemente antes de su empleo, p.ej. por calentamiento en corriente de hidrógeno.

La hidrogenación, preferiblemente una hidrogenación en fase líquida, se realiza por lo general a una presión total de 0,5 a 50 MPa, particularmente de 1,5 a 10 MPa. Una hidrogenación en fase gaseosa puede realizarse también a presiones inferiores, estando presentes convenientemente grandes volúmenes de gas. Si se emplean varios reactores de hidrogenación, las presiones totales en los reactores individuales pueden ser iguales o diferentes dentro de los límites mencionados. Durante la hidrogenación en fase líquida o en fase gaseosa, las temperaturas de reacción pueden ser por regla general de 120 a 220°C, particularmente de 140 a 180°C. Tales hidrogenaciones se describen por ejemplo en las solicitudes de patentes DE 198 42 369 y DE 198 42 370, a las cuales se hace referencia expresamente en esta memoria.

En el proceso correspondiente a la invención se realiza la hidrogenación preferiblemente en presencia de agua. El agua necesaria puede estar contenida en la alimentación al reactor. No obstante, es posible también introducir agua en puntos apropiados en el aparato de hidrogenación. En el caso de la hidrogenación en fase gaseosa, el agua se añade convenientemente en forma de vapor de agua. Un proceso de hidrogenación preferido es la hidrogenación en fase líquida con adición de agua, como se describe por ejemplo en DE 100 62 448. De modo particularmente preferido, la hidrogenación se realiza con un contenido de agua de 0,05 a 10% en peso, particularmente 0,5 a 5% en peso, y muy particularmente 1 a 2,5% en peso. El contenido de agua se determina en este caso a la salida del hidrogenador.

Las mezclas obtenidas por la hidrogenación pueden emplearse o bien directamente en la etapa c) del proceso, o separarse por destilación o con otros métodos de separación en dos o más fracciones. Particularmente puede ser ventajoso, tratar la mezcla de hidrogenación de tal manera que se obtengan una o más fracciones que contienen esencialmente alcoholes con el mismo número de átomos de carbono.

Cuando, a partir de una fracción de hidrocarburos C₄, se somete una parte de las olefinas lineales contenidas en ella a hidroformilación en posición interna, puede ser ventajoso separar total o parcialmente el 2-metilbutanol formado a partir de ella por hidrogenación.

Paso c) del proceso

A partir de la mezcla de alcoholes contenida después de la hidrogenación según el paso b) o de los alcoholes o fracciones que contienen alcohol se producen en el tercer paso c) del proceso por escisión de agua las 1-olefinas respectivas. En el proceso correspondiente a la invención, esta deshidratación se realiza continua o discontinuamente en la fase gaseosa o fase mixta líquido/gas sobre catalizadores suspendidos o dispuestos en fragmentos en lecho fijo. Debido a la separación simple de los productos de reacción a partir de la mezcla de reacción, la escisión de agua se realiza preferiblemente sobre catalizadores sólidos en el intervalo de temperatura de 200 a 500°C en la fase gaseosa o fase mixta gas/líquido. Preferiblemente se realiza una deshidratación continua sobre un catalizador dispuesto en lecho fijo. Como catalizadores pueden emplearse óxidos de los metales alcalinos, de aluminio, indio, galio, silicio, escandio, itrio, lantano, titanio, circonio, torio y de las tierras raras. Pueden emplearse también óxidos mixtos y combinaciones de los óxidos anteriores. En el caso de algunos catalizadores, puede ajustarse por adición de óxidos alcalinos una acidez determinada.

Por la bibliografía técnica se conocen por ejemplo los siguientes catalizadores apropiados:

NiO/Al₂O₃; CuO/Al₂O₃; Al₂O₃ (J. Mol. Catal. A. Chem. (1997), 121 (2-3), S. 157-159);

ZrO₂; ZrO₂ sulfatado (J. Mol. Cat. A. Chem. (1997), 118 (1), S. 88-89);

Al₂O₃; Co₂O₃; ThO₂; In₂O₃ (J. Catal. (1988), 110 (2), S. 416-418);

HfO₂/ZrO₂ (J. Phys. Chem. (1980), 84 (1), 55-56);

Al₂O₃/Na₂O; ThO₂ (J. Catal. (1981), 68 (2), S. 383-387);

ThO₂ (J. Org. Chem. (1967), 32 (11), 3386-3389);

La₂O₃ (Z. Phys. Chem. (1985), 144, S. 157-163);

Ga₂O₃ (J. Org. Chem. (1977), 44 (13), S. 2142-2145);

ThO₂; Al₂O₃ (J. Org. Chem. (1972), 37 (8), S. 1240-1244);

ES 2 310 766 T3

Preferiblemente, la elección de los catalizadores y de las condiciones de reacción se realiza de tal manera que se evite sustancialmente la formación de productos secundarios, como por ejemplo de éteres así como la isomerización de las 1-olefinas formadas en olefinas con enlaces dobles en posición interna. Para la producción de las 1-olefinas a partir de los alcoholes primarios por escisión de agua en el paso c) del proceso se emplean por tanto preferiblemente en el proceso correspondiente a la invención catalizadores básicos o fuertemente básicos. Los catalizadores empleados pueden contener como componente principal óxido de aluminio (Al_2O_3) y/u óxido de circonio (ZrO_2) así como óxidos de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos. Como componentes adicionales pueden estar contenidos en el catalizador dióxido de titanio, dióxido de silicio y/u óxido de torio con 0,01 a 3% en peso, preferiblemente 0,5 a 5% en peso.

La proporción de óxidos metálicos básicos (los hidróxidos se calculan en óxidos) en el catalizador es preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, de modo particularmente preferido 0,1 a 5% en peso, y de modo especialmente preferido 0,1 a 3% en peso. Óxidos de metales alcalinos preferidos son óxido de sodio y/u óxido de potasio. Como óxidos de metales alcalinotérreos se emplean preferiblemente óxido de magnesio, estroncio y/o bario. Como catalizador en el paso c) se emplea de modo muy particularmente preferido un óxido de aluminio γ modificado con óxido de bario (BaO), que se compone formalmente de óxido de bario y óxido de aluminio.

Preferiblemente se emplean óxidos de aluminio γ con una superficie BET de 80 a 350 m^2/g , preferiblemente 120 a 250 m^2/g (determinada por absorción de N_2 según DIN 66131). Los catalizadores se producen según métodos conocidos. Métodos habituales son por ejemplo precipitación, impregnación o pulverización de un objeto de Al_2O_3 con una solución salina correspondiente y caracterización subsiguiente.

Asimismo puede ser ventajosa, en el caso del empleo de catalizadores como los descritos en el documento DE 103 59 628 y que contienen una proporción de dióxido de circonio de 80 a 99% en peso, una proporción de óxido de itrio de 0,5 a 10% en peso y un contenido de óxidos de metal alcalinotérreo o de metal alcalino de 0,1 a 3% en peso.

Los catalizadores se emplean preferiblemente en forma de bolas, tabletas, cilindros, piezas extruidas en cordón o anillos.

En el caso de la escisión continua de agua, pueden emplearse diversas variantes de proceso. El paso c) del proceso puede p.ej. realizarse en condiciones adiabáticas, politrópicas o prácticamente isotérmicas, es decir con una diferencia de temperatura típicamente inferior a 10°C. El paso del proceso puede realizarse en una sola etapa o en varias etapas. En el último caso, todos los reactores, convenientemente reactores tubulares, pueden operar en condiciones adiabáticas o prácticamente isotérmicas. Es asimismo posible hacer funcionar uno o más reactores en condiciones adiabáticas y los restantes en condiciones prácticamente isotérmicas. Preferiblemente, la escisión de agua se realiza en el paso directo. La misma puede realizarse, sin embargo, también con reciclaje del producto. En caso de la operación en paso directo, la carga específica del catalizador es 0,01 a 30, preferiblemente de 0,1 a 10 kg de alcohol por kg de catalizador y por hora. En el caso de la escisión de agua de acuerdo con el paso c) del proceso, la temperatura en la capa de catalizador es preferiblemente de 200 a 450°C, particularmente de 250 a 350°C. La escisión de agua (deshidratación) puede realizarse a presión reducida, con sobrepresión o a la presión normal.

El material de partida del paso c) del proceso puede transportarse al reactor de deshidratación en forma pura o previamente diluido. Como diluyente pueden emplearse gases o mezclas de gases inertes, como por ejemplo nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, gas de síntesis, metano o vapor de agua, o disolventes orgánicos inertes en las condiciones de reacción, que pueden separarse fácilmente de la salida del reactor.

Se ha comprobado que, para obtener una selectividad lo más alta posible en este caso para la formación de 1-olefina, es ventajoso tratar de lograr solamente una conversión parcial del alcohol empleado. Preferiblemente, el paso c) del proceso se realiza de tal manera que la conversión en el paso directo es 30 a 90% en peso.

Como producto del paso c) del proceso se obtiene al menos una mezcla que contiene 1-olefina. La mezcla de reacción se separa preferiblemente en la/las 1-olefina(s) formada(s), el/los alcohol(es) primario(s), y opcionalmente productos secundarios, como por ejemplo éteres o compuestos de carbonilo, como p.ej. fracciones que contienen aldehídos. La separación puede realizarse p.ej. por destilación. La fracción de olefinas obtenida después de la separación puede opcionalmente tratarse para dar 1-olefina pura. La fracción que contiene alcohol, que comprende el alcohol no transformado, se devuelve preferiblemente a la deshidratación. El aldehído (n-pentanal) formado como producto secundario por ejemplo por la deshidratación de 1-hidroxialcano (1-pentanol), puede emplearse de nuevo después de hidrogenación al alcohol correspondiente, y por tanto no significa pérdida alguna de material. La hidrogenación puede realizarse en un dispositivo de hidrogenación separado. Sin embargo puede ser ventajoso alimentar los aldehídos obtenidos como producto secundario a la hidrogenación situada aguas arriba de la deshidratación (paso b). Por esta separación de los aldehídos de la mezcla obtenida en la deshidratación, hidrogenación subsiguiente y reflujo de los alcoholes obtenidos en la deshidratación, pueden obtenerse en el caso de la deshidratación correspondiente a la invención olefinas con una selectividad particularmente alta.

La fracción que contiene al menos una 1-olefina puede fraccionarse opcionalmente. Las fracciones individuales pueden emplearse por separado en la etapa de síntesis inmediata. Adicionalmente, es posible emplear una o más fracciones no ya en la etapa de síntesis inmediata, sino de cualquier otro modo. Es también posible producir una mezcla de dos o más de las fracciones y emplearla en la etapa d) inmediata del proceso. De este modo

ES 2 310 766 T3

es posible obtener como producto de la etapa d) del proceso mezclas de olefinas que tienen los isoíndices más diversos.

Si el material de partida del proceso correspondiente a la invención, que se emplea en el paso a) del proceso, es por ejemplo una corriente de hidrocarburos, particularmente una mezcla de hidrocarburos C_4 , que contiene isobuteno y butenos lineales o que está constituida por éstos, como p.ej. refinado I o fracción de craqueo C_4 hidrogenada selectivamente, se obtiene entonces, después de hidroformilación, hidrogenación y escisión de agua (pasos a) a c) del proceso) una mezcla de olefinas C_5 , que contiene las olefinas 1-penteno, 3-metilbuteno (1) y opcionalmente 2-metilbuteno (1). El 1-penteno tiene a la presión normal un punto de ebullición de 30°C, el 2-metilbuteno-1 uno de 31,2°C, y el 3-metilbuteno (1) uno de 20,1°C. Debido a los puntos de ebullición claramente diferentes, el 3-metilbuteno (1) puede separarse fácilmente después del paso c) del proceso por destilación de los otros dos isómeros, que están presentes en la fracción de 1-olefinas que contiene olefinas con 5 átomos de carbono. El 3-metilbuteno-1 es una olefina, para la cual se conocen varias aplicaciones industriales. Por ejemplo el mismo puede emplearse para la modificación de polipropileno.

La separación parcial o total del 3-metilbuteno-1 disminuye el grado de ramificación en la mezcla de isómeros restante. Por consiguiente, el producto objetivo que se forma en el paso de síntesis inmediato (olefinas C_8) exhibe un grado de ramificación reducido (isoíndice). Esto es particularmente ventajoso cuando el producto objetivo se emplea como precursor para alcoholes plastificantes.

Los productos disponibles por los pasos a) a c) anteriores del proceso, que pueden obtenerse en el caso del empleo de 1-buteno, isobuteno y/o 2-butenos, pueden deducirse de la Tabla 3.

TABLA 3

Productos de los pasos a) a c) del proceso

Componente C_4	Aldehído (productos del paso a) del proceso)	Alcohol (productos del paso b) del proceso)	Olefina (productos del paso c) del proceso)
1-buteno	Pentanal + 2-metilbutanal	Pentanol + 2-metilbutanol	1-penteno + 2-metilbuteno-1
2-buteno	2-metilbutanal + pentanal	2-metilbutanol + pentanol	2-metilbuteno-1 + 1-penteno
Isobuteno	3-metilbutanal (+ 2,2-dimetilpropanal)	3-metilbutanol (+ 2,2-dimetilpropanol)	3-metilbuteno-1

Paso d) del proceso

El producto obtenido por el paso c) del proceso puede conducirse total o parcialmente al paso d) del proceso. La o las olefinas obtenida(s) en el paso c) del proceso se someten preferiblemente a metátesis en condiciones en las cuales no tiene lugar prácticamente isomerización alguna de las materias primas y/o de los productos por desplazamiento de un enlace doble, en el paso d) del proceso. En este caso se forma(n) por escisión de etileno una o más olefinas con enlace doble en posición intermedia. El número de átomos de carbono de las olefinas formadas se deduce de la suma de las dos 1-olefinas que reaccionan entre sí disminuida en dos. Si se emplea una mezcla de 1-olefinas con el mismo número de átomos de carbono n , entonces las olefinas obtenidas como producto tienen el número de átomos de carbono $(2n-2)$. Si se emplean por ejemplo mezclas, que contienen olefinas con números de átomos de carbono n y m , entonces se forman olefinas producto con los números de átomo de carbono $(2n-2)$, $(2m-2)$ y $(n+m-2)$. El número máximo de las olefinas presentes en la mezcla de productos está dado, sin tener en cuenta los isómeros de configuración, por la suma de las diversas combinaciones lineales. Por ejemplo, a partir de una mezcla de 1-olefinas con las olefinas C_5 , 1-penteno y 3-metil-but-1-eno, pueden formarse las olefinas C_8 siguientes:

Oct-4-eno (cis y trans), 2-metil-hept-3-eno (cis y trans), y 2,5-dimetilhex-3-eno (cis y trans).

Para obtener exclusivamente olefinas C_8 lineales es necesario que la corriente de partida esté exenta de todas las olefinas con exclusión de 1-penteno. Una separación de este tipo puede realizarse por ejemplo por destilación. Si el objeto del paso d) del proceso son exclusivamente olefinas C_8 , entonces la mezcla de materias primas debe contener exclusivamente olefinas que contienen 5 átomos de carbono y cuyo enlace doble se encuentra en posición terminal.

ES 2 310 766 T3

A fin de evitar que a partir de las olefinas terminales se formen por isomerización olefinas internas, la reacción de metátesis se realiza preferiblemente en condiciones en las cuales se evita prácticamente una isomerización. Dado que el 2-metilbuteno-1 no entra comúnmente en ninguna reacción de metátesis consigo mismo, a no ser en condiciones de metátesis primeramente para dar 2-metilbuteno-2 y ulteriormente para dar 3-metilbuteno-1 pueden isomerizarse (sic), en el caso del empleo de mezclas de hidrocarburos en el paso d) del proceso, que contienen exclusivamente 2-metilbuteno-1, por metátesis cruzada y homometátesis del 2-metilbuteno-2 que se forma consigo mismo o con 2-metilbuteno-1 o 3-metilbuteno-1 pueden formarse una multiplicidad de compuestos diferentes, particularmente 3-metilbuteno-2 e isobuteno. Para evitar esto, se conducen preferiblemente al paso d) del proceso solamente aquellas corrientes que (sic) una relación de 1-penteno a 2-metilbuteno-1 mayor o igual que 1:1, preferiblemente de 1,1:1 a 100.000:1, y de modo particularmente preferido de 1000:1 a 10.000:1. En caso de que la corriente de producto obtenida en el paso c) del proceso no se cumplan, estas condiciones, la relación de 1-penteno a 2-metilbuteno-1 puede ajustarse por adición de 1-penteno o por separación de al menos una parte del 2-metilbuteno-1, p.ej. por destilación.

La metátesis puede realizarse en fase líquida homogénea o heterogéneamente sobre un catalizador sólido de modo continuo o discontinuo. En el proceso correspondiente a la invención, la metátesis se realiza preferiblemente sobre un catalizador fragmentado dispuesto en lecho fijo. La transformación puede realizarse sobre los catalizadores soportados conocidos, que contienen p.ej. óxidos de wolframio, molibdeno o renio. A fin de evitar en gran parte la isomerización de las olefinas y la formación de subproductos asociada a ello, se emplean preferiblemente en el proceso correspondiente a la invención catalizadores de renio.

Como catalizadores pueden emplearse por ejemplo los catalizadores de renio soportados conocidos por la bibliografía, Re_2O_7 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o bien catalizadores mixtos, como p.ej. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. La proporción de renio es en estos catalizadores de 1 a 20% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso. Adicionalmente, estos catalizadores pueden exhibir compuestos alcalinos o alcalinotérreos para ajuste de la acidez. Ejemplos de producción y utilización de tales catalizadores se dan p.ej. en DE 014 42 597, EP 0 268 525, EP 0 282 313, EP 0 438 134, EP 0 444 264, EP 0 710 638, EP 0 710 639 (basado en Re_2O_7) o DE 017 67 082, EP 0 319 065 y EP 0 245 653 (basado en MoO_3), a cuyo contenido se remite expresamente.

El paso d) del proceso se realiza preferiblemente a una temperatura de 20 a 200°C, en el caso del empleo de un catalizador basado en Re_2O_7 preferiblemente a una temperatura de 20 a 120°C, y de modo particularmente preferible a una temperatura de 50 a 100°C. La metátesis de las 1-olefinas puede realizarse en la fase líquida, en la fase gaseosa o en fase mixta líquido-gas. Durante la transformación en tubos de corriente los tiempos de reacción son preferiblemente de 5 a 40 minutos, de modo particularmente preferible de 10 a 25 minutos. Adicionalmente, es posible realizar la metátesis de acuerdo con el paso d) del proceso en una columna de destilación reactiva.

La conversión en el paso d) del proceso es preferiblemente de 25 a 80%, de modo particularmente preferible de 35 a 60%. La mezcla de reacción obtenida por el paso d) del proceso se acaba preferiblemente por destilación. La/las 1-olefina(s) no transformada(s) puede/pueden reciclarse al paso d) del proceso. Puede ser ventajoso reciclar una corriente parcial de la mezcla de reacción obtenida en el paso d) del proceso directamente al reactor o a la etapa del proceso y acabar la otra corriente parcial p.ej. por destilación. El etileno formado puede utilizarse para síntesis conocidas u opcionalmente transformarse en instalaciones aisladas en olefinas C_4 , que de nuevo pueden utilizarse como material de partida.

Una forma de realización especial preferida de la presente invención es un proceso para la producción de una mezcla de octenos isómeros a partir de una mezcla de hidrocarburos C_4 , que contiene como olefinas isobuteno y butenos lineales. En este caso las olefinas contenidas en la mezcla de hidrocarburos cargada se transforman por hidroformilación en los aldehídos C_5 respectivos, que después de hidrogenación y escisión de agua dan una mezcla de 1-pentenos isómeros. Su metátesis da las olefinas objetivo por escisión de etileno, particularmente 4-octeno o mezclas de octenos.

Por el proceso correspondiente a la invención se puede utilizar también ahora isobuteno para la producción de alcoholes plastificantes. En el caso de la producción convencional de alcoholes plastificantes o de sus productos de partida, las olefinas C_8 , el isobuteno se separa habitualmente en primer lugar de la corriente que contiene olefinas C_4 , dado que tiene lugar una dimerización en presencia de isobuteno para dar olefinas C_8 altamente ramificadas. Particularmente la dimerización de dos moléculas de isobuteno y oxidación e hidrogenación subsiguientes conduce a 3,5,5-trimetilhexanol, que tiene un isoíndice de 3. Los plastificantes producidos de este modo exhiben una viscosidad muy alta, por lo que hoy en día apenas pueden emplearse. En el proceso correspondiente a la invención, el isobuteno puede transformarse fácil y prácticamente exento de productos secundarios en 3-metilbutanal por hidroformilación. La hidrogenación y deshidratación en posición terminal proporciona 3-metilbuteno-1. A partir de dos moléculas de 3-metilbuteno-1 se obtienen en la metátesis 2,5-dimetilhexeno-3 y etileno. La hidroformilación de 2,5-dimetilhexeno-3 e hidrogenación subsiguiente proporciona como producto principal 3,6-dimetilheptanol. El producto de posición interna 2-isopropil-4-metil-pentanol se forma habitualmente sólo en pequeñas cantidades. Es fácil reconocer la ventaja del proceso correspondiente a la invención, en el cual se obtiene una mezcla de alcoholes con un isoíndice próximo a 2. Esta proporciona, transformada en plastificantes, como p.ej. di- C_9 -ftalato, un plastificante que, en lo que respecta a las propiedades técnicas de aplicación, como p.ej. la viscosidad, está comprendido dentro de la banda de fluctuación de los productos habituales del mercado.

El isoíndice o la viscosidad pueden mejorarse todavía adicionalmente, si el etileno formado en la metátesis se dimeriza a 1-buteno y se recicla como materia prima al paso a) del proceso. Según el esquema expuesto detalladamente, se forman entonces también octenos lineales (isoíndice 0) y una parte del isobuteno se incorpora en metilheptenos (isoíndice 1).

Para completar, se indica una posibilidad adicional de ahorro de materias primas. La fracción C₄ de craqueo bruta contiene naturalmente, dependiendo de su procedencia, cantidades variables de butanos saturados, n-butano e isobutano. Después de la secuencia de reacción completa éstos quedan como inertes, obteniéndose el butano bruto, que en contraposición al procedimiento convencional contiene apenas ya componentes reactivos. Finalmente se forman, como en cualquier proceso técnico, ciertas cantidades de subproductos no aprovechables. Esto no se ha discutido hasta ahora, pero es habitual para cualquier experto. Por ejemplo, la hidroformilación puede realizarse de hecho en condiciones altamente selectivas, pero se producen siempre pequeñas cantidades de materiales de punto de ebullición elevado, por ejemplo por aldolización de los aldehídos formados en la hidroformilación. Asimismo en la hidrogenación de los aldehídos se producen pequeñas cantidades de materiales de punto de ebullición elevado, así como en la deshidratación subsiguiente. La deshidratación tiene lugar de hecho predominantemente en posición terminal, por ejemplo con selectividad de hasta 95%. El resto son sin embargo olefinas internas. Esto da luego respectivamente en la metátesis productos con número de C distinto de 2 y 8, y de hecho propeno, butenos, pentenos y hexenos. Si están contenidas mayores cantidades de 2-metilbuteno-1, la cantidad de subproductos puede aumentar todavía más, dado que el 2-metilbuteno-1 en contraposición a 3-metilbuteno-1 y penteno-1 se isomeriza fácilmente para dar olefinas internas, lo que conduce en la metátesis a subproductos.

Puesto que el primer paso de la secuencia de reacciones propiamente dicha es la hidroformilación, es necesario gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en relación molar aproximada de 1:1. Éste se produce habitualmente por oxidación parcial de hidrocarburos, por ejemplo por oxidación parcial de fueloil pesado. Éste puede reemplazarse ahora por todos los productos secundarios de la cadena del proceso, dado que solamente se forman productos secundarios que contienen C, H y opcionalmente O, como los materiales de punto de ebullición elevado de la hidroformilación. Asimismo, los hidrocarburos inertes totales, butano, isobutano y restos eventuales de olefinas no transformadas, y precisamente el butano bruto, que queda sobrante al final de la cadena, pueden emplearse para la obtención de gas de síntesis. Dado que a partir del gas de síntesis en la etapa de metátesis se forma finalmente etileno, todos los productos secundarios se transforman finalmente por completo en productos valiosos. Asimismo, las cantidades considerables de butanos e isobutano inertes, en el caso de una producción en gran escala, van a parar al gas de síntesis de esta manera en la cadena de agotamiento sin procesos costosos como deshidrogenación de los butanos a butenos. Si se utiliza finalmente el etileno para la producción de 1-buteno por dimerización, se consigue un aprovechamiento completo de la fracción C₄ total de craqueo para dar un único producto sin subproductos o residuos, y por tanto un aprovechamiento completo de la materia prima.

Con el proceso correspondiente a la invención pueden producirse mezclas que contienen al menos una olefina con 8 a 12 átomos de carbono. Con el proceso correspondiente a la invención puede producirse por ejemplo isoooteno, empleándose como material de partida una fracción C₄, que tiene un contenido de isobuteno mayor que 3% en peso, preferiblemente mayor que 10% en peso. Las olefinas objetivo formadas o la mezcla puede(n) emplearse como precursor para la producción de muchos otros materiales, por ejemplo de aldehídos, alcoholes y/o ácidos carboxílicos, particularmente para la producción de alcoholes plastificantes. Por ejemplo se forma por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente a partir de una mezcla de olefinas C₈ (isoooteno) producida de acuerdo con la invención una mezcla de nonanoles (isononanol), que es apropiada para la producción de plastificantes.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el proceso correspondiente a la invención, sin limitar el campo de aplicación, que se deduce de la descripción y de las reivindicaciones de patente.

Ejemplo 1

Hidroformilación del refinado I

La hidroformilación se realizó en un aparato de ensayo que se representa esquemáticamente en Fig. 1. El tubo de reacción (6) tenía una longitud de 3 m y un diámetro de 17,3 mm (volumen 705 ml) y contenía elementos mezcladores estáticos de la firma Sulzer con un diámetro hidráulico de 2 mm. La solución acuosa de catalizador (2) se bombeó al ciclo con una bomba (1). Se añadieron a la solución de catalizador refinado I (3) y gas de síntesis (4). La mezcla multifásica (5) así obtenida se bombeó a través de la tobera de mezcla (11) al reactor tubular (6). La mezcla (7) resultante, constituida por producto, material de partida no transformado y el catalizador se desgasificó en el recipiente (8). La mezcla gaseosa que se desprendía por la tubería (9) no se recicló al reactor (tubería (10) cerrada, opcional pero posible). Los hidrocarburos C₄ contenidos en la corriente gaseosa (12) se condensaron en el refrigerante (13) en el campo de temperatura de -50 a -78°C, (14). La corriente líquida (15) producida después de la desgasificación en el recipiente (8) se condujo a un recipiente de separación de fases (16). En éste se separó la fase acuosa de catalizador (2) y se devolvió de nuevo al ciclo. El calor de reacción pudo disiparse elegantemente a través de los cambiadores de calor exteriores (17, 19 y 20). La fase orgánica (18) contenía el producto hidroformilado.

ES 2 310 766 T3

La solución de catalizador empleada estaba constituida por los componentes siguientes:

290,3 g TPPTS (trisulfonato de trifenilfosfina) en forma de la sal trisódica (0,511 mol)

403 g etilenglicol

318 g agua

1,88 g acetato de rodio (0,0085 mol)

Así pues, la concentración de rodio en la fase de catalizador era 800 ppm en peso, y la relación molar rodio/fósforo era 1/60.

Como gas de síntesis se utilizó una mezcla de 50% en volumen de hidrógeno y 50% en volumen de monóxido de carbono.

El refinado I empleado tenía la composición siguiente:

Isobutano	3,10% en peso
n-Butano	7,90% en peso
trans-2-Buteno	8,80% en peso
1-Buteno	28,10% en peso
Isobuteno	45,54% en peso
cis-2-Buteno	6,48% en peso
Otros	0,08% en peso

Se condujeron a través del reactor tubular a 115°C y a una presión de 50 bar, 400 kg por hora de solución de catalizador, 600 NI/h de gas de síntesis y 3 kg de refinado I. Después de la separación de la fase de catalizador se obtuvieron, con inclusión del condensado de gas 3340 g de fase de producto con la composición siguiente (en % en peso).

Isobutano	2,78
n-Butano	7,10
trans-Buteno	7,90
1-Buteno	8,41
Isobuteno	38,86
cis-Buteno	5,82
2-Metilbutanal	1,17
3-Metilbutanal	3,04
n-pentanal	24,10
2-Metilbutanol	0,06
Metilpropil-dioxolano	0,07
1-Pentanol	0,27
2-n-Butil-1,3-dioxolano	0,31
Otros	aprox. 0,1
Etilenglicol	< 0,01

ES 2 310 766 T3

Esto correspondía en paso directo a una conversión de 1-buteno de 66,66%. La selectividad para productos hidroformilados en posición terminal (n-pentanal, n-pentanol, 2-n-butil-1,3-dioxolano) era 95,4%. El isobuteno se transformó hasta 5%, siendo la selectividad para la formación del 3-metilbutanal formado por hidroformilación terminal mayor que 99%.

No pudo observarse una transformación de los 2-butenos.

Debido a la falta de un aparato de destilación a presión apropiado, no se realizó la separación por destilación de la mezcla de reacción. En la producción industrial, el gas de síntesis se habría separado opcionalmente junto con una parte de los hidrocarburos C_4 y se habría reciclado al reactor tubular. La mezcla residual se habría separado en una mezcla de aldehídos brutos, en una fracción de isobutano (p.e. = -11,4°C), una fracción con isobuteno (p.e. = -6,9°C) y 1-buteno (p.e. = -6,3°C) así como una fracción con cis-2-buteno (p.e. = 3,7°C), trans-2-buteno (p.e. = 0,9°C) y con n-butano (p.e. = -0,5°C).

La fracción que contenía las 1-olefinas no transformadas (1-n-buteno, isobuteno) podía reciclarse al reactor tubular, por lo que es posible una conversión completa de las 1-olefinas en el reactor tubular. La fracción que contenía los 2-butenos podía emplearse en una segunda etapa de hidroformilación (véase el Ejemplo 2). A partir de aldehído bruto podían separarse por destilación los dioxolanos e incorporarse al reactor tubular. Estos se forman en presencia de la solución acuosa de catalizador con los aldehídos subyacentes en equilibrio. La separación por destilación de tales mezclas constituye técnica anterior.

Este ejemplo muestra que las dos α -olefinas (isobuteno y 1-buteno) sin conversión de los 2-butenos existentes en la mezcla se transforman con selectividades superiores a 95% en productos formados por hidroformilación terminal, y que por reciclo de las α -olefinas no transformadas es posible una conversión total.

Ejemplo 2

Hidroformilación de 2-butenos

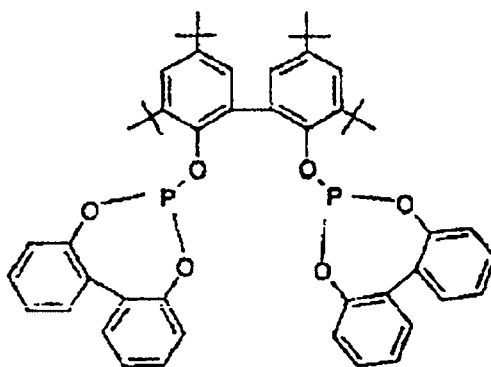
Para producir a partir de 2-butenos una mezcla de hidroformilación con proporción elevada de n-pentanal, es decir un producto que se ha formado por hidroformilación terminal, debe emplearse un catalizador, que provoque el desplazamiento de los enlaces dobles en los butenos lineales en condiciones de hidroformilación; de hecho, el n-pentanal puede formarse solamente a partir de 1-buteno, que está en equilibrio con los 2-butenos.

En el caso del empleo de un catalizador de hidroformilación que conduzca a isomerización rápida, es indiferente si se seleccionan 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno o una mezcla cualquiera de los butenos lineales como material de partida, dado que se establece siempre un equilibrio entre los isómeros del enlace doble.

Por esta razón no se empleó en el Ejemplo 2 mezcla alguna 2-buteno/n-butano, como la que habría podido separarse a partir del producto de reacción del Ejemplo 1, sino que se utilizó una corriente disponible técnicamente (designada como butano bruto) con la composición siguiente:

n-Butano	62% en peso
trans-2-Buteno	24% en peso
cis-2-Buteno	11% en peso
1-Buteno	3% en peso

Los ensayos de hidroformilación se realizaron en un autoclave de 100 ml provisto de mantenimiento a presión constante, medida de caudal, agitador de paletas y bomba HPLC, de la firma Parr. Se introdujo en el autoclave bajo una atmósfera de argón una solución de nonanoato de Rh (firma Chempur) en tolueno con un contenido de 0,0231 g de nonanoato de Rh y una solución de 0,2285 g del ligando A (producido basándose en US 4.885.401, UCC) en tolueno. La cantidad de tolueno se completó luego hasta 42 g.



Ligando A

A continuación se llevó la mezcla rodio-ligando con agitación (1000 U/min) con gas de síntesis (CO:H_2 1:1) a una presión de 5-10 bar (presión teórica 25 bar) y se calentó a 120°C . Una vez alcanzada la temperatura de reacción deseada, se dosificaron 30 ml (18,8 g) de butano bruto con la composición indicada anteriormente a través de una bomba HPLC, y se ajustó luego la presión a la presión teórica de 25 bar. Durante el tiempo de transcurso del ensayo se tomaron muestras en momentos determinados. La reacción se condujo a presión constante (regulador de presión de la firma Bronkhorst (NL)) durante 5,5 horas. El autoclave se enfrió después del final del tiempo de reacción a la temperatura ambiente, se despresurizó y se lavó con argón. En cada caso se trataron 0,2 ml de la solución del autoclave con 0,8 ml de n-pentano y se analizaron por cromatografía gaseosa.

Ejemplo No	Concentración de Rh [ppm]	Relación molar Ligando-Rh	Tiempo [h]	Temperatura $^\circ\text{C}$	Presión [bar]	Conversión [%]	Selectividad [%] a) a pentanales b) a n-pentanal
2a	100	5/1	3,5	120	25	85,8	a) 100 b) 82
2b	100	5/1	5,5	120	25	95,3	a) 100 b) 82

El ejemplo 2 muestra que a partir de la materia prima, que contiene solamente una pequeña cantidad de 1-buteno, puede obtenerse aldehído n-valérico con alta n-selectividad y altas conversiones.

Los dos Ejemplos 1 y 2 indican que una mezcla de olefinas C_4 puede transformarse predominantemente en productos que se han formado por hidroformilación terminal y opcionalmente una reacción subsiguiente.

La hidrogenación de aldehídos obtenidos por hidroformilación o de mezclas de hidroformilación es técnica anterior en líneas generales. Sin embargo, las mezclas de hidroformilación producidas en los Ejemplos 1 y 2 no se hidrogenaron y se acabaron para dar los pentanoles respectivos sino que, debido a su sencillez, se emplearon en los ensayos de deshidratación (Ejemplo 4-5) pentanoles disponibles técnicamente (firma Celanese).

Ejemplo 3

Producción de un catalizador de deshidratación

Como material soporte para la producción de un catalizador de deshidratación se utilizó un óxido de aluminio γ ácido con un contenido de Na_2O inferior a 300 ppm en peso, de la firma Axens. Este óxido de aluminio con una superficie BET de $225 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0,68 \text{ ml/g}$ se encontraba en forma de piezas extruidas (cilindros con una longitud de 4-6 mm y un diámetro de 1,25 mm). Como precursor de bario para la modificación básica del óxido de aluminio con óxido de bario (BaO) se empleó nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Antes de la incorporación de la sal de bario se secó primeramente el óxido de aluminio a 90°C durante 5 h en un armario de secado con aire circulante. 200 g del material extruido en cordones secado se impregnaron seguidamente en un tambor rotativo (tambor grageador) a la temperatura ambiente con una solución constituida por 130 ml de agua y 5,19 g de nitrato de bario, con ayuda de una tobera de atomización.

ES 2 310 766 T3

Después de la impregnación, se secó el material extruido cargado con sulfato de bario primeramente a 110°C durante 5 h en un armario de secado con aire circulante. La calcinación subsiguiente, durante la cual la sal de bario se transforma en óxido de bario o en un compuesto bario/aluminio/oxígeno, se realizó en un reactor de lecho fluidizado en corriente de aire durante 10 h a 450°C. El catalizador acabado contenía 1,5% en peso de compuestos de bario, calculados como óxido de bario.

Ejemplo 4

10 Producción de 1-penteno a partir de 1-pentanol

Se transformó 1-pentanol en un reactor de lecho fijo con circulación calentado eléctricamente sobre el catalizador producido de acuerdo con el Ejemplo 3. Antes de la entrada en el reactor, el material de partida líquido se evaporó en un evaporador conectado aguas arriba a 220°C. A una temperatura de reacción de 350°C, se hicieron pasar por hora 24 g de 1-pentanol a través de 15,1 g de catalizador en la fase gaseosa, correspondiente a un valor WHSV de 1,59 h⁻¹. El producto gaseoso se enfrió en un refrigerante y se recogió en un recipiente de vidrio. El producto tenía la composición siguiente calculada en base anhidra, determinada por cromatografía de gases:

20	1-Penteno	93,1% en peso
	trans-2-Penteno	1,9% en peso
	cis-2-Penteno	4,1% en peso
25	1-Pentanol	0,1% en peso
	Otros materiales	0,8% en peso

30 Ejemplo 5

Producción de 3-metilbut-1-eno a partir de 3-metilbutan-1-ol

Se transformó 3-metilbutan-1-ol en un reactor de lecho fijo con circulación, calentado eléctricamente, sobre el catalizador producido de acuerdo con el Ejemplo 3. Antes de la entrada en el reactor, el material de partida líquido se evaporó a 220°C en un evaporador intercalado aguas arriba. A una temperatura de reacción de 340°C se hicieron pasar por hora 24 g de 3-metilbutan-1-ol a través de 15,1 g de catalizador en la fase gaseosa, correspondiente a un valor WHSV de 1,59 h⁻¹. El producto gaseoso se enfrió en un refrigerante y se recogió en un recipiente de vidrio. El producto tenía la composición siguiente calculada en base anhidra:

45	3-Metilbut-1-eno	91,1% en peso
	cis-2-Metilbut-2-eno	4,5 % en peso
	trans-2-Metilbut-2-eno	2,5% en peso
50	3-Metilbutan-1-ol	1,3% en peso
	Otros materiales	0,6% en peso

55 Ejemplo 6

Producción de un catalizador de metátesis renio/óxido de aluminio

Una mezcla de 20 g de tabletas de óxido de aluminio γ , 1,39 g de heptóxido de renio (Re_2O_7) (firma Merck), 270 ml de 1,4-dioxano y 30 ml de agua se hirvió a reflujo durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró a sequedad por evaporación con ayuda de un evaporador rotativo a temperaturas de hasta 80°C y a un vacío de hasta 20 mbar. El sólido que quedaba se introdujo en un reactor de metátesis y se sometió a presecado en el mismo a 120°C en corriente de nitrógeno (5 l/h) durante 1 hora. A continuación se elevó la temperatura a 550°C en corriente de nitrógeno. Después de alcanzar esta temperatura, se transfirió con caudal de gas constante una mezcla de gases constituida por 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno. Después de 16 horas a 550°C se enfrió el catalizador en corriente de nitrógeno (5 l/h) a la temperatura de reacción. El catalizador contenía 6,5% en peso de óxido de renio.

ES 2 310 766 T3

Ensayos de metátesis (Ejemplos 7 a 9)

El material de partida (pentenos) se suministró a partir de una mezcla previa enfriada a -15°C, que para cuantificación de la masa empleada (o del caudal másico) se mantenía sobre una balanza, con ayuda de una bomba de manguera a través de un evaporador (matraz redondo en un baño de aceite caliente a 100°C) a la cabeza de un reactor de metátesis. Este reactor estaba constituido por un tubo con una longitud de 500 mm y un diámetro de 24 mm. El reactor se termostató con ayuda de una manta calefactora. A partir de la mezcla de salida del reactor se condensaron, pesaron y analizaron por cromatografía de gases los productos líquidos a -15°C.

Ejemplo 7

Metátesis de 1-penteno

A través de 21,4 g de catalizador óxido de renio/óxido de aluminio (Ejemplo 6) se hizo pasar a una temperatura de 100°C 1-penteno con una velocidad de 95 g/h. La conversión de 1-penteno fue en este caso 35% y la selectividad para 4-octenos 98,7%.

Ejemplo 8

Metátesis de 3-metilbut-1-eno

A través de 21,4 g de catalizador óxido de renio/óxido de aluminio (Ejemplo 6) se hizo pasar a una temperatura de 100°C 3-metilbut-1-eno con una velocidad de 95 g/h. La conversión de 3-metilbut-1-eno fue en este caso 35% y la selectividad para 2,5-dimetil-3-hexenos superior a 99%.

Ejemplo 9

Metátesis de una mezcla de 1-penteno y 3-metilbut-1-eno

A través de 21,4 g de catalizador óxido de renio/óxido de aluminio (Ejemplo 6) se hizo pasar a una temperatura de 100°C una mezcla equimolar de 1-penteno y 3-metilbut-1-eno con una velocidad de 95 g/h. La conversión de ambas olefinas de la carga fue 35% y el rendimiento en olefinas C₈ fue 99%. La fracción de olefinas C₈ estaba constituida por 25% de 4-octenos, 25% de 2,5-dimetil-3-hexenos y 50% de 2-metilhept-3-enos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la producción de al menos una olefina con 8 a 12 átomos de carbono a partir de al menos una olefina con 4 a 6 átomos de carbono por una síntesis en 4 etapas, **caracterizado** porque
- a) en un primer paso de proceso se somete a hidroformilación al menos una olefina de partida,
- b) el al menos un aldehído obtenido en el primer paso a) se hidrogena al alcohol correspondiente,
- 10 c) a partir del al menos un alcohol obtenido en el segundo paso de proceso b) se produce por escisión de agua al menos una 1-olefina, y
- 15 d) a partir de la al menos una 1-olefina obtenida en el tercer paso c) del proceso, se obtiene por metátesis con escisión de etileno al menos una olefina.
2. Proceso según la reivindicación 1,
- caracterizado** porque,
- 20 se emplea una mezcla de olefinas con 4 a 6 átomos de carbono y se obtiene una mezcla de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono.
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2,
- 25 **caracterizado** porque,
- en el segundo paso b) del proceso se emplea como catalizador un catalizador de níquel, cobre, cobre/níquel, cobre/cromo, cobre/cromo/níquel, cinc/cromo, y níquel/molibdeno.
- 30 4. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3,
- caracterizado** porque,
- 35 en el tercer paso c) del proceso, la escisión de agua se realiza continuamente sobre un catalizador sólido, que está constituido formalmente por óxido de aluminio y óxido de bario.
5. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,
- 40 **caracterizado** porque,
- en el cuarto paso d) del proceso se emplea un catalizador de renio, que contiene Re_2O_7 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o sobre soportes mixtos, seleccionados de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- 45 6. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5,
- caracterizado** porque,
- 50 como material de partida en el paso a) del proceso se emplea una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y butenos lineales o está constituida por éstos.
7. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6,
- caracterizado** porque,
- 55 como material de partida se emplea una fracción C_4 , seleccionada de refinado I, fracción C_4 de craqueo hidrogenada selectivamente, fracciones C_4 de instalaciones de craqueo catalítico fluido (FCC) u olefinas C_4 producidas por síntesis Fischer-Tropsch.
- 60 8. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7,
- caracterizado** porque,
- 65 como material de partida se emplean fracciones C_4 industriales, que tienen un contenido de isobuteno mayor que 3% en peso.
9. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8,

ES 2 310 766 T3

caracterizado porque,

a partir de la fracción de 1-olefinas obtenida según el tercer paso c) del proceso, que contiene olefinas con 5 átomos de carbono, se separa 3-metilbut-1-eno.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

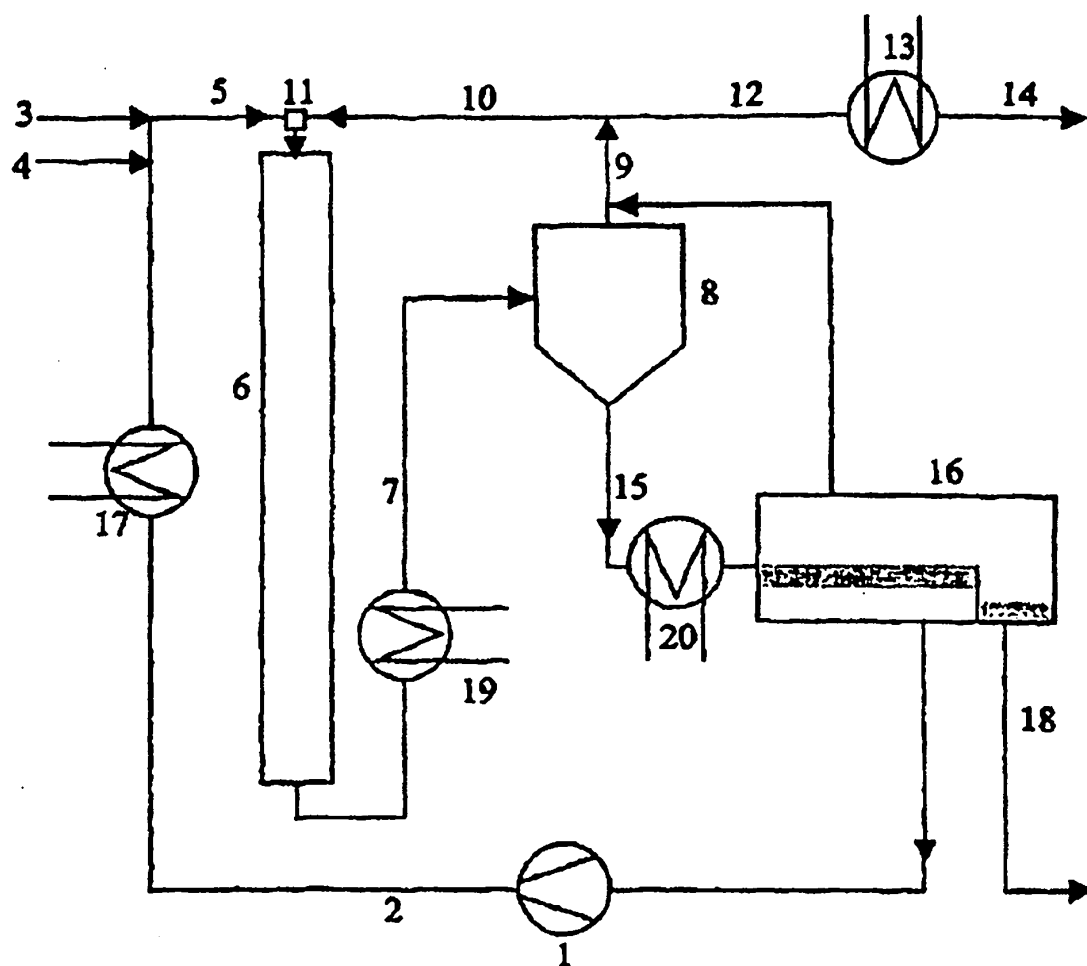


Fig. 1