

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 843**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/141** (2006.01)  
**C07C 67/08** (2006.01)  
**C07C 2/24** (2006.01)  
**C07C 45/50** (2006.01)  
**C07C 47/02** (2006.01)  
**C07C 31/125** (2006.01)  
**C07C 69/80** (2006.01)  
**C07C 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2015** **E 15195302 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 3170805**

54 Título: **Influencia de la viscosidad de mezclas de ésteres basadas en n-buteno mediante empleo selectivo de eteno en la obtención de productos previos de ésteres**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.02.2019**

73 Titular/es:  
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:  
**REEKER, HELENE;**  
**STOCHNIOL, GUIDO;**  
**MASCHMEYER, DIETRICH;**  
**ZANTHOFF, HORST-WERNER;**  
**SCHALLENBERG, JÖRG;**  
**GEILEN, FRANK;**  
**DYBALLA, KATRIN MARIE;**  
**FRIDAG, DIRK;**  
**PEITZ, STEPHAN;**  
**ALTMANN, LENA y**  
**FRANKE, ROBERT**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 701 843 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

Influencia de la viscosidad de mezclas de ésteres basadas en n-buteno mediante empleo selectivo de eteno en la obtención de productos previos de ésteres.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una mezcla de ésteres, en el que se somete una mezcla de empleo que contiene n-buteno, cuya composición se modifica en el tiempo, a una primera oligomerización bajo obtención de un oligómero, y al menos una parte de los oligómeros de buteno contenidos en el oligómero se hidroformilan en una hidroformilación para dar aldehídos, de los cuales al menos una parte se hidrogena mediante hidrogenación parcial en una mezcla de alcoholes, que se transforma a continuación en la mezcla de ésteres, y en la que se determina una aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres.

10 Las mezclas de ésteres aquí discutidas sirven como plastificante para cloruro de polivinilo (PVC). Son ejemplos de tales mezclas de ésteres, que se producen a escala industrial, son ftalato de diisononilo (DINP), benzoato de isononilo (INB) y ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo (DINCH).

La producción industrial de DINP se representa en la Figura 0 de manera simplificada.

15 Fig. 0: producción industrial de la mezcla de ésteres DINP a partir de materias primas C<sub>4</sub> según el estado de la técnica.

20 Como fuentes de materias primas sirven butenos, más exactamente n-buteno. En el caso de los butenos se trata de alquenos (sinónimo: olefinas) con cuatro átomos de carbono, que, por lo tanto, también se denominan C<sub>4</sub>-olefinas. En las figuras se emplea la abreviatura C<sub>4</sub> a tal efecto. Existen los cuatro isómeros estructurales de las C<sub>4</sub>-olefinas isobuteno, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno. El isobuteno es una olefina ramificada, las tres C<sub>4</sub>-olefinas lineales 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno se reúnen frecuentemente como n-buteno. Por lo tanto, se debe entender n-buteno como una mezcla de butenos lineales, y ésta contiene al menos una de las tres sustancias 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno, pero no forzosamente las tres sustancias. A modo de ejemplo, también se puede entender por n-buteno una mezcla de ambos 2-butenos, que está exenta de 1-buteno.

25 Se producen C<sub>4</sub>-olefinas, entre otros, en el craqueo con vapor de nafta (la denominada fracción de craqueo C<sub>4</sub>). Debido a las modificaciones en la base de materias primas, la disponibilidad de fracción de craqueo C<sub>4</sub> se ha reducido en los años precedentes, de modo que se deben explotar otras fuentes de C<sub>4</sub> en medida creciente, por ejemplo de craqueadores de nafta fluida catalítica (FCC-C<sub>4</sub>) o de la deshidrogenación de butano.

30 La composición exacta de n-buteno, que se emplea como sustancia de partida para la obtención de la mezcla de ésteres, depende en gran medida de la fuente de materias primas disponible. Además, la elaboración previa de la materia prima C<sub>4</sub>, en la que se agotan aún otras sustancias de valor, como 1,3-butadieno, isobuteno y 1-buteno y se eliminan sustancias interferentes, tiene una influencia sobre la composición de n-buteno.

Se encuentra una introducción en la química de C<sub>4</sub>-olefinas y su utilización industrial en:

Geilen, F. M., Stochniol, G., Peitz, S. and Schulte-Koerne, E.: Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Published Online: 31 JAN 2014 DOI: 10.1002/14356007.a04\_483.pub3

35 En la obtención de DINP, los butenos lineales se someten a una oligomerización (Oli) en un primer paso de reacción.

40 Se entiende por oligomerización la reacción de hidrocarburos consigo mismos, produciéndose hidrocarburos de cadena correspondientemente más larga. De este modo, por ejemplo mediante la oligomerización de dos olefinas con tres átomos de carbono (dimerización) se puede sintetizar una olefina con seis átomos de carbono. Por el contrario, si se unen tres olefinas con tres átomos de carbono entre sí (trimerización), se produce una olefina con nueve átomos de carbono.

Si se someten butenos a una oligomerización, en este caso se producen esencialmente olefinas con ocho átomos de carbono (C<sub>8</sub>-olefinas, frecuentemente llamadas "dibutenos"), olefinas con doce átomos de carbono (C<sub>12</sub>-olefinas, "tributenos"), así como en menor volumen olefinas con más de doce átomos de carbono (C<sub>12+</sub>-olefinas).

45 Por lo tanto, el producto de oligomerización, el denominado oligómero, contiene diferentes oligómeros de buteno, esto es, dibutenos, tributenos, oligómeros superiores, así como también butenos no transformados. Para el proceso

de producción aquí descrito solo son interesantes los dibutenos (2C4). Éstos se separan el oligómero mediante destilación. No obstante, esto no se representa en las figuras para mayor claridad.

Se encuentran particularidades de la oligomerización C<sub>4</sub>-olefinas practicada industrialmente en la literatura distinta de la de patentes, a modo de ejemplo en:

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

En la literatura de patentes, a modo de ejemplo el documento DE102008007081A1 describe una oligomerización de butenos. El documento EP1029839A1 se ocupa del fraccionamiento del oligómero en los oligómeros de buteno separados.

- 10 A la oligomerización sigue una hidroformilación (HiFo) como segundo paso de reacción. En este caso se hacen reaccionar los dibutenos (2C4) con gas de síntesis (H<sub>2</sub>+CO) – éste es una mezcla de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO) – en una mezcla de aldehídos con nueve átomos de carbono (C9-al).

Se encuentra una buena recopilación sobre el estado general de hidroformilación de olefinas en

- 15 R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012 (112), páginas 5675-5732, DOI:10.1021/cr3001803.

Además de los aldehídos deseados (C9-al), en la hidroformilación se producen también productos secundarios indeseables, que se deben separar de la mezcla de reacción de hidroformilación. La elaboración de mezclas de hidroformilación no es trivial; véase el documento WO2014131623. Ya que en este caso lo esencial no es el modo de obtención de aldehídos a partir de la mezcla de reacción de hidroformilación, esto no se representa en la figuras.

- 20 Los C<sub>9</sub>-aldehídos se hidrogenan a continuación para dar alcoholes con nueve átomos de carbono (C9-ol) en un tercer paso de reacción. En la hidrogenación (Hidro) se adiciona hidrógeno (H<sub>2</sub>) al aldehído, de modo que se produce un alcohol. Ya que en este caso se hidrogena una mezcla de diferentes aldehídos con nueve átomos de carbono (C9-al), tras la hidrogenación se presenta una mezcla de diferentes alcoholes con nueve átomos de carbono (C9-ol), que se llama isononanol, abreviado INA. Isononanol es una mezcla de alcoholes noilícos isómeros, como por ejemplo n-nonanol, y nonanoles ramificados una vez y/o varias veces, como, en especial, metilooctanol. En el documento EP1219584B1 se encuentra una descripción más detallada de la hidrogenación de aldehídos obtenidos mediante hidroformilación.

- 30 En un último paso de producción, la esterificación (Esterificación), la mezcla de alcoholes (C9-ol) se hace reaccionar para dar una mezcla de ésteres (Éster). Los ésteres se forman generalmente mediante adición de ácido a alcoholes, o mediante transesterificación de un éster existente en presencia de un alcohol.

En formato industrial, la mezcla de nonanol se esterifica con ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico (Ácido). La mezcla de ésteres empleada como plastificante es entonces el ftalato de diisononilo (DINP). En principio, éste se puede obtener también mediante transesterificación de un ftalato de dialquilo, en el contexto se emplea sobre todo ftalato de dimetilo.

- 35 Se pueden extraer particularidades de tales procedimientos de esterificación de los documentos EP1186593B1 y EP1300388B1.

- 40 Para la calidad del producto del plastificante obtenido es decisiva la viscosidad de la mezcla de ésteres. Dependiendo el fin de empleo del PVC plastificado es necesaria una viscosidad elevada, o bien una baja viscosidad. En ambos casos, los procesadores de plastificantes desean una viscosidad lo más constante posible de las mezclas de ésteres empleadas durante intervalos de tiempo de producción largos, ya que las recetas establecidas una vez se deben adaptar inoportunamente a calidades de producto fluctuantes. Por lo tanto, se recomienda a los fabricantes de plastificantes proporcionar sus mezclas de ésteres con viscosidad constante durante intervalos de tiempo largos.

- 45 Con vistas al aseguramiento de la calidad, la viscosidad de la mezcla de ésteres producida (Éster) se mide con un instrumento (visc), de modo que se obtiene una aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres considerando el error de medición.

La viscosidad de las mezclas de ésteres se determina decisivamente mediante la distribución de isómeros de la mezcla de alcoholes a esterificar. Este contexto se muestra en el documento EP1430014B1, e incluso se indica una

fórmula según la cual se puede calcular la viscosidad de la posterior mezcla de ésteres a partir de la analítica de la mezcla de alcoholes esterificada. En la Figura 0, la línea discontinua entre la descarga de hidrogenación (C9-ol) y el instrumento (visc), indica tal determinación matemática de la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres en base a la composición de alcoholes.

- 5 La composición de la mezcla de alcoholes depende a su vez de la distribución de isómeros de oligómeros de buteno hidroformilados. Una medida de la distribución de isómeros de oligómeros de buteno es el grado de ramificación, medido como índice iso; véase el documento US6433242B1.

10 El grado de ramificación de oligómeros de buteno resulta a su vez de la composición de las sustancias de empleo de oligomerización: una mezcla de C<sub>4</sub>-olefinas, que es especialmente rica en 1-buteno, conduce a oligómeros de buteno poco ramificados, mientras que tales sustancias de empleo C<sub>4</sub>, que están constituidas predominantemente por cis-2-buteno y trans-2-buteno, conducen a índices iso elevados sin medidas adicionales; véase el documento WO2014/207034A1.

Por lo tanto, en último término, la composición de las C<sub>4</sub>-olefinas empleadas es responsable de la viscosidad de la mezcla de ésteres obtenida en el desarrollo de producción representado en la Figura 0.

- 15 En tanto la fuente de C<sub>4</sub>-olefinas proporcione una calidad fiable – es decir, una mezcla C<sub>4</sub> con una composición constante en el tiempo – y se dominen los procesos de elaboración, se consigue obtener mezclas de ésteres con viscosidad constante.

20 No obstante, si solo se debe utilizar la fuente discontinua, que proporciona mezclas C<sub>4</sub>, cuya composición se modifica constantemente, con el control de proceso convencional apenas se puede obtener una calidad de plastificante constante.

Ya que las fuentes de C<sub>4</sub> fiables y de alta calidad, como craqueadores con vapor de nafta, son cada vez menos frecuentes, los fabricantes de productos basados en C<sub>4</sub> evitan cada vez más fuentes de materias primas alternativas que presentan una composición inferior en comparación con la fracción de craqueo C<sub>4</sub>.

- 25 De este modo, por ejemplo el documento WO2014/207034A1 describe cómo se pueden realizar aún oligómeros apropiados para la producción de plastificantes a partir de una mezcla C<sub>4</sub> inferior, que apenas contiene 1-buteno.

Otro inconveniente de fuentes de C<sub>4</sub> alternativas consiste en que la composición de las corrientes de materias primas suministradas está sujeta a fuertes modificaciones en el tiempo. En especial si varía constantemente el contenido en 1-buteno, que influye en gran medida sobre la viscosidad, es difícil garantizar una calidad de plastificante constante.

- 30 En el documento EP 15168100.4, o bien US 14/717,183, aún no publicado en el momento de la solicitud, se describen medidas técnicas que utilizan una fuente de C<sub>4</sub> variable en el tiempo para la producción de ésteres plastificantes. Estas medidas apuntan sobre todo al control de procedimiento y son muy costosas técnicamente.

35 Por todo lo expuesto anteriormente, la invención toma como base la tarea de indicar un procedimiento relativamente sencillo que posibilite transformar un n-buteno con composición variable en el tiempo en una mezcla de ésteres, cuya viscosidad se pueda mantener sensiblemente constante incluso durante un intervalo de tiempo largo, si se utiliza una fuente de C<sub>4</sub> discontinua que proporciona calidades fluctuantes durante este intervalo de tiempo.

Sorprendentemente, esto se consigue mediante empleo selectivo de una segunda materia prima, es decir, eteno. Se descubrió que se puede influir sobre la viscosidad de mezclas de ésteres basadas en n-buteno mediante empleo selectivo de eteno en la obtención de productos de partida de ésteres.

- 40 Por consiguiente, es objeto de la invención la influencia de la viscosidad de mezclas de ésteres basadas en n-buteno mediante empleo selectivo de eteno en la obtención de productos de partida de ésteres.

La invención propone concretamente dos medidas para el empleo de eteno, esto es, una vez directamente como C<sub>2</sub>-olefina y una vez como C<sub>8</sub>-olefina tras oligomerización previa separada.

- 45 En una primera forma de realización de la invención, en función de la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se añaden selectivamente oligómeros de eteno a los oligómeros de buteno a hidroformilar, que se obtienen sometiendo una mezcla de empleo exenta de n-buteno, que contiene eteno, a una segunda oligomerización llevada a cabo por separado de la primera oligomerización. En la segunda oligomerización

- se tetrameriza eteno, entre otros, de modo que se forman C<sub>8</sub>-olefinas, que se producen mediante unión de cuatro C<sub>2</sub>-olefinas. En la oligomerización de eteno, además de C<sub>8</sub>-olefinas, también se producen C<sub>4</sub>-, C<sub>6</sub>- y olefinas superiores, que no se deben mezclar, no obstante, con el oligómero de la oligomerización de buteno. Si la hidroformilación apunta a la obtención de C<sub>m</sub>-aldehídos, las C<sub>m-1</sub> olefinas se separan del oligómero de la oligomerización de eteno, y se mezclan con el oligómero de buteno. Por lo tanto, si se trata de obtener C<sub>9</sub>-aldehídos en la hidroformilación, los tetrámeros de la C<sub>2</sub>-oligomerización se mezclan con las C<sub>8</sub>-olefinas de la C<sub>4</sub>-oligomerización (Dibuteno). Por consiguiente, la mezcla obtenida de este modo contiene dos tipos de C<sub>8</sub>-olefinas, es decir, por una parte dímeros de buteno y por otra parte tetrámeros de eteno. Esta mezcla de C<sub>8</sub>-olefinas de diferente génesis se somete a hidroformilación a continuación.
- 5
- 10 El efecto de la adición de oligómero basado en C<sub>2</sub> consiste en que los tetrámeros de eteno presentan una ramificación menor que los dímeros de buteno, y que, por consiguiente, mediante la adición de los C<sub>2</sub>-oligómeros mínimamente ramificados y los C<sub>4</sub>-oligómeros más altamente ramificados, se produce en total una mezcla de C<sub>8</sub>-olefinas con una menor ramificación. Esto conduce a su vez a una menor viscosidad de la mezcla de ésteres obtenida de este modo.
- 15 Por lo tanto, para reducir la viscosidad de la posterior mezcla de ésteres, la proporción de oligómeros de eteno en la mezcla C<sub>8</sub> se debe aumentar relativamente a los oligómeros de buteno. Por el contrario, si se debe aumentar la viscosidad, se reduce la adición de tetrámeros de eteno al sustrato a hidroformilar.
- En una segunda forma de realización de la invención, en función de la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se añade selectivamente eteno a la mezcla de empleo que contiene n-buteno, de modo que se trata de una co-oligomerización de eteno y n-buteno en el caso de la primera oligomerización. En este contexto, co-oligomerización significa que el eteno y el buteno se oligomerizan simultáneamente en el mismo recipiente de reacción en el mismo catalizador. La adición de los oligómeros de eteno y los oligómeros de buteno se efectúa entonces in situ en el reactor y no primeramente mediante adición de los oligómeros obtenidos por separado. Simultáneamente, en el reactor se forman también oligómeros que contienen tanto buteno como también eteno. De este modo se pueden formar C<sub>8</sub>-olefinas tanto a partir de dos moléculas de buteno, o a partir de cuatro moléculas de eteno, como también a partir de dos moléculas de eteno y una molécula de buteno.
- 20
- 25 El efecto de la viscosidad es el mismo: cuanto más elevada es la proporción de eteno en la co-oligomerización, tanto menor es la viscosidad de los posteriores ésteres. Correspondientemente, el control se efectúa a través del grado de adición de eteno a la corriente de empleo que contiene buteno.
- 30 Por lo tanto, la idea básica de la invención que une ambas formas de realización consiste en optimizar selectivamente la mezcla de empleo C<sub>4</sub> fluctuante, o bien los oligómeros de buteno derivados de la misma, mediante adición de eteno, o bien oligómeros de eteno, ya que de este modo se puede influir sobre la viscosidad resultante de la mezcla de ésteres.
- 35 La ventaja especial de este procedimiento consiste en que apenas se modifican los verdaderos procesos de producción, sino que, en su lugar, se influye sobre las sustancias a elaborar. A este respecto, la invención se diferencia de las medidas descritas en el documento EP 15168100.4, o bien US 14/717,183, que no ejercen ninguna influencia sobre las corrientes de sustancias, sino que modifican los parámetros de la instalación de manera costosa.
- Un inconveniente de este procedimiento por principio consiste ciertamente en que se está supeditado a una segunda fuente de materias primas, que proporciona la C<sub>2</sub>-olefina, y en lo posible en calidad constante.
- 40 Sin embargo, el eteno es un producto petroquímico bastante disponible, ya que se requiere en grandes cantidades para la producción de polietileno. Además, se puede obtener eteno a partir de yacimientos de gas no convencionales. Por consiguiente, existen múltiples posibilidades para llegar al eteno requerido para la puesta en práctica del procedimiento. Los costes añadidos vinculados a la fuente de C<sub>2</sub> se compensan pudiendo utilizar el procedimiento una fuente de C<sub>4</sub> inferior, que es claramente más económica que las fuentes de C<sub>4</sub> de alta calidad, y por consiguiente costosas, utilizadas hasta la fecha.
- 45 En un primer perfeccionamiento de la variante de la invención en la que se añaden oligómeros de eteno a la mezcla de empleo que contiene oligómero de n-butano, los oligómeros de eteno se obtienen sometiéndose una mezcla de empleo exenta de n-buteno, que contiene eteno y hexeno, a la segunda oligomerización, llevada a cabo por separado, de modo que se trata de una co-oligomerización de eteno y hexeno en el caso de la segunda oligomerización. En este contexto se entiende hexeno como concepto general para una o varias olefinas con seis átomos de carbono, como 1-hexeno o n-hexeno. La co-oligomerización de eteno y la C<sub>6</sub>-olefina tiene el efecto de que el hexeno actúa como disolvente para el eteno, con lo cual se pueden controlar mejor las condiciones de
- 50

reacción. Este efecto se describe en la solicitud de patente europea 15151621.8, aún no publicada en el momento de la solicitud.

5 Se recomienda separar el disolvente hexeno de los C<sub>8</sub>-oligómeros basados en eteno deseados, antes de mezclar éstos con el dibuteno. En caso contrario se arrastraría una carga que conduce a reacciones secundarias en las etapas posteriores, y puede reducir la calidad del éster.

10 Una ventaja tecnológica importante de la co-oligomerización de eteno con hexeno consiste en que ésta se puede efectuar en la fase líquida. Es decir, la oligomerización es fuertemente exotérmica, y en el hexeno como disolvente líquido se puede descargar fácilmente el calor de reacción. La oligomerización de buteno tiene lugar también en la fase líquida. Otra ventaja de la oligomerización de eteno líquido consiste en que para ésta se pueden emplear los mismos reactores y las mismas partes de la instalación que en la oligomerización de buteno, de modo que la complejidad de la instalación se mantiene reducida.

15 El hexeno apenas se encuentra disponible como materia prima aislada. No obstante, se puede obtener mediante oligomerización a partir de las habituales fuentes de C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>. Por consiguiente, el hexeno se obtiene a partir de una tercera oligomerización, llevada a cabo por separado de la primera y la segunda oligomerización, en la que se trimeriza eteno o se dimeriza propeno.

20 En lugar de producir el hexeno por separado, éste se puede obtener también a partir de la oligomerización de eteno, ya existente: en la segunda oligomerización, que siempre contiene eteno, también se produce siempre hexeno, independientemente de que esté presente otra olefina o un disolvente. Por lo tanto, en la primera forma de realización se forma hexeno como producto secundario en la tetramerización de eteno, y en la segunda forma de realización como producto secundario de co-oligomerización de n-buteno con eteno. Una variante del procedimiento consiste, por lo tanto, en obtener el hexeno a partir de la segunda oligomerización.

25 La ventaja de la co-oligomerización de eteno y hexeno consiste en que los trímeros de eteno, formados de por sí como producto secundario, se pueden emplear convenientemente como disolvente. Además, en contrapartida a otros disolventes concebibles, como por ejemplo isobutano, el hexeno como disolvente posibilita condiciones más convenientes respecto a la separación destilativa, ya que no se deben extraer cantidades de disolvente tan grandes bajo presiones elevadas a través de la cabeza. De este modo se reducen los costes para instalación y funcionamiento de la separación de disolvente.

30 Un perfeccionamiento preferente de la forma de realización del procedimiento, en el que se oligomerizan eteno y buteno por separado, consiste en llevar a cabo la oligomerización de eteno en presencia de un disolvente inerte, líquido. El eteno se disuelve al menos parcialmente en el disolvente líquido. Los oligómeros de eteno se presentan entonces en el disolvente, y se deberían separar antes del mezclado con los oligómeros de buteno. El disolvente se puede reciclar entonces y mezclar con eteno fresco. La ventaja de la oligomerización en presencia del disolvente inerte consiste en que se pueden controlar mejor las condiciones de reacción. Además es más sencillo oligomerizar el eteno, muy volátil, en la fase líquida en un catalizador sólido heterogéneo, y obtener de este modo una elevada intensidad de proceso. Como disolventes inertes entran en consideración aquellas sustancias que son tan inertes que no participan en la oligomerización. Pueden ser estos alcanos concretamente el propano, isobutano, pentano, hexano o heptano, o mezclas de estos alcanos. Sin embargo, se deben mezclar solo aquellos alcanos que tienen un punto de ebullición más elevado o más reducido que los oligómeros de eteno, de modo que la separación de oligómeros de eteno del disolvente no se complica demasiado.

40 Por lo demás, también puede ser ventajoso emplear un disolvente inerte en la C<sub>2</sub>-oligomerización, si ésta se efectúa en presencia de hexeno reactivo.

45 En un perfeccionamiento preferente de la forma de realización, en la que se oligomerizan eteno y buteno por separado, la adición selectiva de oligómeros de eteno a los oligómeros de buteno a hidroformilar se efectúa de modo que, en primer lugar, se define una viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, se compara la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres con la viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, y se aumenta la cantidad de oligómeros de eteno añadidos a los oligómeros de buteno a hidroformilar si la aproximación de la viscosidad real es mayor que la viscosidad teórica, o bien se reduce la cantidad de oligómeros de eteno añadidos a los oligómeros de buteno a hidroformilar si la aproximación de la viscosidad real es menor que la viscosidad teórica.

50 Por consiguiente, en la forma de realización en la que se co-oligomerizan eteno y buteno, la adición selectiva de eteno a la mezcla de empleo se efectúa de modo que, en primer lugar, se define una viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, se compara la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres con la viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, y se aumenta la cantidad de eteno añadido a la mezcla de empleo si la

aproximación de la viscosidad real es mayor que la viscosidad teórica, o bien se reduce la cantidad de eteno añadido a la mezcla de empleo si la aproximación de la viscosidad real es menor que la viscosidad teórica. Este método de control se basa en el conocimiento de que la viscosidad aumenta con proporción de eteno ascendente, y viceversa.

5 La aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se requiere para poder estimar si la proporción de eteno, o bien oligómeros de eteno, se debe reducir o aumentar para sostener en último término la viscosidad de la mezcla de ésteres. En el caso más sencillo, la determinación de la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se efectúa mediante medición.

10 Para la realización de la invención carece de importancia para qué viscosidad real se determina la aproximación según qué método de medición bajo qué condiciones. En último término, la viscosidad teórica se determina, tanto respecto a su tamaño como también respecto a su método de medida, por los usuarios que emplean la mezcla de ésteres. Por consiguiente, la aproximación de la viscosidad real se determina según el método que se determina para la viscosidad teórica.

15 A modo de ejemplo es posible determinar la aproximación de la viscosidad real según la norma ASTM D7042. En el ámbito de la exactitud de medición, la aproximación de la viscosidad real corresponde entonces a la verdadera viscosidad real.

20 La medición de la viscosidad real de la mezcla de ésteres presupone que el último paso del procedimiento (la esterificación) ha concluido ya. No obstante, en la práctica industrial, la esterificación se efectúa generalmente de manera discontinua, mientras que los demás pasos de reacción previos se pueden llevar a cabo continuamente. Esto significa que transcurre algún tiempo hasta que la esterificación ha concluido y se puede medir la viscosidad obtenida. No obstante, entretanto transcurren una oligomerización, una hidroformilación y una hidrogenación de manera continua, y ya no se puede ejercer influencia sobre la distribución de isómeros de la mezcla de alcoholes producida mientras tanto, si la medición debe proporcionar una desviación inaceptable de la viscosidad teórica: mediante la esterificación discontinua se ocasiona un tiempo muerto que reduce claramente la calidad la regulación.

25 Para evitar este problema, en lugar de ello la invención propone determinar la aproximación de la viscosidad real mediante cálculo, efectuándose el cálculo en base a una analítica de alcoholes. Se da a conocer un procedimiento de cálculo apropiado, según el cual se puede determinar la viscosidad de la posterior mezcla de ésteres a partir de la composición, en el documento EP1430014B1.

30 Una ventaja especial de la determinación matemática de la aproximación de la viscosidad real a través de la anterior fórmula consiste en que la analítica de los alcoholes se puede efectuar de manera automatizada y continua; esto es, mediante cromatografía de gases. Por consiguiente, la viscosidad se puede determinar asimismo de manera continua y prácticamente sin tiempo muerto. De este modo es posible reaccionar a fluctuaciones en la composición de butenos mediante adición de eteno, o bien oligómeros de eteno, en una fase temprana. La calidad de regulación se mejora considerablemente.

35 Alternativamente, la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se puede determinar mediante cálculo, efectuándose el cálculo en base a una analítica de la mezcla de aldehídos. El cálculo se efectúa análogamente al procedimiento descrito en el documento EP1430014B1.

40 Asimismo, la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres mediante cálculo en base a una analítica de los oligómeros a hidroformilar. En el caso de la determinación de la aproximación de la viscosidad real se deben considerar todos los C<sub>8</sub>-isómeros; también aquellos que proceden de eteno, o bien se han producido mediante unión de C<sub>2</sub> con C<sub>2</sub> con C<sub>4</sub> o a partir de unión de C<sub>2</sub> con C<sub>6</sub>. El cálculo se efectúa análogamente al procedimiento descrito en el documento EP1430014B1.

45 La presente invención está determinada para el empleo de fuentes de C<sub>4</sub>, que proporcionan continuamente una corriente de materia prima, que está sujeta a fluctuaciones en el tiempo respecto a su composición. Tal fuente de C<sub>4</sub> discontinua proporciona típicamente una mezcla de empleo que contiene n-buteno, que se compone de una combinación de las siguientes corrientes másicas de sustancias, que se modifican dentro de los intervalos de corrientes másicas de sustancia indicados con una respectiva velocidad de modificación, situada en el intervalo de velocidad de modificación indicado:

## ES 2 701 843 T3

Sustancia	Corriente másica de sustancia	Velocidad de modificación
Isobuteno:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0,05 g/s <sup>2</sup> a 0,05 g/s <sup>2</sup>
1-buteno:	0 kg/s a 6 kg/s	- 0,30 g/s <sup>2</sup> a 0,30 g/s <sup>2</sup>
2-buteno (cis + trans):	1 kg/s a 13 kg/s	- 0,30 g/s <sup>2</sup> a 0,30 g/s <sup>2</sup>
Isobutano:	0 kg/s a 3 kg/s	- 0,15 g/s <sup>2</sup> a 0,15 g/s <sup>2</sup>
n-butano:	1 kg/s a 7 kg/s	- 0,30 g/s <sup>2</sup> a 0,30 g/s <sup>2</sup>
Otras sustancias:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0,05 g/s <sup>2</sup> a 0,05 g/s <sup>2</sup>

La velocidad de modificación se entiende matemáticamente como el diferencial temporal de corriente másica de sustancia.

5 De este modo, una corriente de mezcla de empleo según especificación podría proporcionar por segundo 1 kg de 1-buteno, pudiéndose modificar este valor con una velocidad de 0,25 g/s<sup>2</sup>. Esto significa que, en el intervalo de 100 000 segundos (= 28 horas), la corriente másica parcial de 1-buteno aumenta hasta 3,5 kg/s. Por el contrario, también corresponde a especificación una reducción del contenido en 1-buteno con una velocidad de modificación de -0,1 g/s<sup>2</sup>, de modo que se agota completamente un 1 kg/s de corriente de 1-buteno en un intervalo de menos de tres horas (esto es, en 10 000 segundos), de modo que la corriente C<sub>4</sub> está repentinamente exenta de 1-buteno. Ya que todos los componentes están sujetos a fluctuaciones en el tiempo, también se pueden producir fluctuaciones de la corriente másica total. Estas fluctuaciones se acotan mediante los límites del intervalo de funcionamiento de la respectiva instalación.

15 Para compensar estas fluctuaciones, según la invención se emplea etano en la obtención de los productos de partida de ésteres. No obstante, este etano se debe poner a disposición continuamente y con fluctuaciones reducidas, de modo que las fluctuaciones de la mezcla de empleo que contiene etano no solapen con las fluctuaciones de la mezcla de empleo que contiene n-buteno. En principio, la composición de las corrientes de C<sub>2</sub> no se modifica tan intensamente como la de las corrientes de C<sub>4</sub>, ya que únicamente existe un isómero de etano, mientras que el n-buteno se presenta en tres estructuras isoméricas.

20 El etano empleado selectivamente se obtiene preferentemente a partir de una fuente de etano continua, que proporciona una combinación de las siguientes corrientes másicas de sustancia, que se modifican en los intervalos de corriente másica de sustancia con una respectiva velocidad de modificación, situada en el intervalo de velocidad de modificación indicado:

Sustancia	Corriente másica de sustancia	Velocidad de modificación
Eteno:	0,1 kg/s a 5 kg/s	- 0,01 g/s <sup>2</sup> a 0,01 g/s <sup>2</sup>
n-buteno:	0 kg/s a 0,01 kg/s	- 0,01 g/s <sup>2</sup> a 0,01 g/s <sup>2</sup>
Otras sustancias:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0,05 g/s <sup>2</sup> a 0,05 g/s <sup>2</sup>

25 En comparación con la especificación de la corriente C<sub>4</sub>, la corriente C<sub>2</sub> es sensiblemente constante. Para un buen orden se clarificó que la corriente C<sub>2</sub> no contiene prácticamente n-buteno.

Todas las oligomerizaciones de olefina descritas en este caso se llevan a cabo preferentemente en la fase líquida en presencia de un catalizador sólido, heterogéneo, que contiene níquel, silicio y aluminio. Se da a conocer un catalizador apropiado en el documento US2581228.

5 Por el contrario, la hidroformulación se efectúa en presencia de un sistema catalizador homogéneo, que comprende cobalto, o bien rodio. Los sistemas catalizadores basados en Rh pueden comprender adicionalmente un compuesto orgánico de fósforo como ligando. Franke et al abordan sistemas catalizadores apropiados en su publicación citada anteriormente.

10 La descarga de hidroformilación se somete a una hidrogenación para transformar los aldehídos contenidos en alcoholes. La hidrogenación catalítica de aldehídos para dar alcoholes se describe ampliamente en la literatura, ésta se puede desarrollar por vía heterogénea, como también homogénea. Proporcionan una visión de conjunto:

J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, G. D. Frey, Alcohols Aliphatic in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2013

y

15 D. Sanfilippo, P. N. Rylander, Hydrogenation and Dehydrogenation in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2009.

El proceso de hidrogenación no tiene una influencia mensurable sobre la distribución de isómeros, es decir, los isómeros de esqueleto de aldehído se encuentran de nuevo en el alcohol en la misma proporción.

20 La transformación de la mezcla de alcoholes en la mezcla de ésteres se efectúa preferentemente de modo que la mezcla de alcoholes se esterifica con un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico. Éstos son procedimientos conocidos en sí, cuyos detalles se pueden extraer de los documentos EP1186593B1 y EP1300388B1. La mezcla de ésteres también se puede obtener en principio mediante transesterificación de un éster presente con el C<sub>9</sub>-alcohol. El documento EP1430014B1 muestra que el paso de proceso de generación de éster no tiene ninguna influencia sobre la calidad del plastificante, ésta se determina exclusivamente por las propiedades del C<sub>9</sub>-alcohol.

25 Los pasos de reacción oligomerización, hidroformilación e hidrogenación, comprendidos por el procedimiento, se llevan a cabo preferentemente de manera continua, ya que las fuentes de C<sub>4</sub> empleadas proporcionan también materia prima continua. Alguno de los pasos de esterificación se efectúa preferentemente en funcionamiento discontinuo, ya que, en este caso, se trata de una reacción de equilibrio cuyo equilibrio se debe desplazar en sentido del éster a través de la destilación.

30 En tanto en el caso de la mezcla de alcoholes obtenida se trate de una mezcla de alcoholes noílicos isómeros (INA), como por ejemplo n-nonanol, y nonanoles ramificados una vez y/o varias veces, como especialmente metiloctanol, se ofrece transformar éstos en ftalato de diisononilo (DINP) con ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico. En el caso de DINP se trata de una mezcla de ésteres que se puede emplear como plastificante para PVC.

35 El desarrollo de diferentes variantes de procedimiento se explicará ahora por medio de diagramas de flujo simplificados. A tal efecto muestran:

la Figur 1: primera forma de realización del procedimiento según la invención con oligomerización de eteno y buteno separada

la Figura 2: perfeccionamiento de la primera forma de realización del procedimiento según la invención, en el que se oligomeriza eteno en presencia de hexeno

40 la Figura 3: primera variante de la forma de realización mostrada en la Figura 2, en el que se obtiene el hexeno mediante trimerización de eteno

la Figura 4: segunda variante de la forma de realización mostrada en la Figura 2, en el que se obtiene el hexeno mediante dimerización de propeno

45 la Figura 5: segunda forma de realización del procedimiento según la invención con co-oligomerización de eteno y buteno

la Figura 6: primera forma de realización del procedimiento según la invención con oligomerización de eteno y buteno separada, efectuándose la oligomerización de eteno en presencia de un disolvente inerte

la Figura 7: tercera variante de la forma de realización mostrada en la Figura 2, en el que se obtiene el hexeno como producto secundario de oligomerización de eteno.

5 Como es sabido, en la primera forma de realización del procedimiento mostrada en la Figura 1 se somete una mezcla de empleo que contiene n-buteno (C4) a una primera oligomerización (Oli I). En este caso se produce un oligómero, que contiene diferentes oligómeros de buteno, entre otros dímeros, trímeros y tetrameros de n-buteno. Para el procedimiento son únicamente interesantes los dímeros de n-buteno, el dibuteno (2C4), que representa una  
10 mezcla de diversas C<sub>8</sub>-olefinas. El dibuteno (2C4) se separa por destilación del oligómero de la primera oligomerización (Oli I), lo que no se representa en la figura por motivos de simplificación.

Paralelamente se somete una mezcla de empleo que contiene eteno (C2) a una segunda oligomerización (Oli II). La oligomerización de eteno (Oli II) y la oligomerización de buteno (Oli I) se desarrollan en reactores diferentes, es decir, por separado localmente.

15 En la segunda oligomerización (Oli II) se producen diferentes oligómeros de eteno, entre otros los tetrameros de eteno (4C2), que representan a su vez una mezcla de diferentes olefinas con ocho átomos de carbono (C8).

Los tetrameros de eteno (4C2) se distinguen del dibuteno (2C4) por su menor grado de ramificación.

20 Los oligómeros de eteno y buteno se combinan con una mezcla de olefinas con ocho átomos de carbono (C8). En este caso se produce una mezcla física de ambos tipos de oligómeros. Debido al catalizador ausente, no tiene lugar una reacción química entre las C<sub>8</sub>-olefinas para dar oligómeros superiores. La adición de oligómeros de eteno a los oligómeros de buteno se efectúa selectivamente en función de una aproximación de la viscosidad real del producto del procedimiento, de la mezcla de ésteres (Éster). Con este fin, la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se determina por un instrumento (visc). La determinación se efectúa mediante medición y/o mediante predicción matemática a partir de la analítica de los productos de partida mezcla de olefinas (C8), mezcla de aldehídos (C9-al) o mezcla de alcoholes (C9-ol). En los dibujos, la representación matemática se representa con  
25 línea discontinua, la medición con una línea continua para el instrumento (visc).

30 Ya que una proporción elevada de oligómeros de eteno (4C2) en la mezcla de olefinas con ocho átomos de carbono (C8) a hidroformilar reduce la viscosidad de la mezcla de ésteres, la proporción de oligómeros de eteno en la mezcla de olefinas a hidroformilar (C8) se aumenta selectivamente si la aproximación, determinada en este momento, de la viscosidad real sobrepasa una viscosidad teórica definida previamente. Por el contrario, la proporción de oligómeros de eteno en la mezcla de olefinas a hidroformilar (C8) se reduce selectivamente si una comparación de la aproximación de la viscosidad real con la viscosidad teórica da por resultado que la viscosidad real es demasiado reducida.

35 En el más sencillo de los casos, el ajuste de la proporción de mezcla de tetrameros de eteno (4C2) respecto a los dímeros de buteno (2C4) dentro de la mezcla de olefinas a hidroformilar C8 se efectúa manualmente mediante el operador de la instalación, e idealmente de manera automatizada a través de la técnica de regulación habitual.

Los demás pasos de procedimiento para la producción de la mezcla de ésteres (Éster) corresponden al estado de la técnica descrito por la Figura 0.

40 El hecho de que, con la corriente tras el mezclado de oligómeros de eteno y buteno, el desarrollo del procedimiento corresponda al estado de la técnica, muestra que una instalación existente para la producción de mezclas de ésteres a base de n-buteno se puede renovar con gasto controlable para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, esto es, mediante instalación de la oligomerización C2 (Oli II) y la instalación para el mezclado de oligómeros de eteno y buteno, además de su control, en dependencia de la aproximación de la viscosidad real.

45 La Figura 2 muestra el diagrama de flujo de un perfeccionamiento preferente de la forma de realización mostrada en la Figura 1. Éste está caracterizado por que el eteno (C2) se oligomeriza en presencia de olefinas con seis átomos de carbono (C6). Por consiguiente, la segunda oligomerización es una co-oligomerización (Co-Oli) de eteno y hexeno. La co-oligomerización de eteno y hexeno tiene la ventaja de que el hexeno se puede emplear como disolvente para el eteno, de modo que la co-oligomerización en la fase líquida se puede efectuar en un catalizador sólido (catálisis heterogénea). Esto facilita la descarga de calor de la reacción exotérmica a través del disolvente, aumenta la intensidad del proceso y permite el empleo del equipo que se emplea también para la C<sub>4</sub>-oligomerización (Oli I). De este modo se reducen los costes de desarrollo. Las C<sub>8</sub>-olefinas obtenidas a partir de la co-oligomerización  
50

de eteno y hexeno se separan y seguidamente – como se explica por medio de la Figura 1 – se añaden selectivamente al dibuteno (2C4).

Olefinas con seis átomos de carbono (Hexen) no son una materia prima estándar de la petroquímica sucesiva. No obstante, los hexenos se pueden producir mediante oligomerización de las materias primas estándar eteno y propeno.

En la Figura 3 se muestra cómo se puede obtener el hexeno (C6) mediante trimerización de eteno (C2). De este modo se somete una parte de eteno necesario de por sí a una tercera oligomerización (Oli III) llevada a cabo por separado de la primera y la segunda oligomerización, y se separan los trimeros de eteno (3C2) obtenidos en este caso.

En tanto, además de la fuente de C<sub>4</sub> y la fuente de C<sub>2</sub>, se disponga también de una fuente de C<sub>3</sub>, el hexeno también se puede obtener por separado sometiendo el propeno (C3) a una tercera oligomerización (Oli III) llevada a cabo por separado de la primera y la segunda oligomerización. Los dímeros de propeno producidos en este caso (2C3) se separan y se co-oligomerizan con el eteno. Esta variante se muestra en la Figura 4.

La segunda forma de realización de la invención prevé que el eteno se someta a una co-oligomerización junto con el buteno, en lugar de mezclar los oligómeros generados por separado. Por consiguiente, el mezclado tiene lugar antes de la oligomerización, y no después. En la Figura 5 se representa un correspondiente diagrama de flujo de procedimiento.

Por consiguiente, en función de la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se añade eteno (C2) de una fuente de C2 constante a la mezcla de empleo que contiene n-buteno (C4). En tanto la aproximación de la viscosidad real sea menor que la viscosidad teórica definida previamente, se reduce la adición de eteno. Si de la comparación resulta que la aproximación de la viscosidad real es mayor que la viscosidad teórica se adiciona más eteno a la mezcla de empleo que contiene n-buteno.

A continuación, la mezcla que contiene n-buteno y eteno (C2+C4) se somete a una co-oligomerización (Co-Oli), llevada a cabo en un recipiente de reacción común.

A partir del oligómero de la co-oligomerización (Co-Oli) se separan las olefinas con ocho átomos de carbono (C8) mediante destilación, lo que no se representa en el dibujo. Las C8-olefinas sirven entonces como material de empleo para la hidroformilación (Hidro). La hidroformilación y los demás pasos del proceso se efectúan como en la primera forma de realización.

El hecho de que, con la corriente tras el mezclado de oligómeros de eteno y buteno, el equipo corresponda al estado de la técnica, muestra que una instalación existente para la producción de mezclas de ésteres a base de n-buteno se puede renovar con gasto controlable para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, esto es, mediante incorporación de la C<sub>4</sub>-oligomerización a una C2/C4-co-oligomerización y mediante instalación de la instalación para la adición de eteno a la mezcla de empleo que contiene n-buteno, además de su control, en dependencia de la aproximación de la viscosidad real.

La Figura 6 muestra una configuración especial del procedimiento con oligomerización de buteno y eteno separada: para poder llevar a cabo la segunda oligomerización (Oli II) en la fase líquida, el eteno (C2) obtenido a partir de la fuente se disuelve primeramente en un disolvente inerte, líquido (Disolv). Como disolvente son apropiados sobre todo alcanos, como propano, isobutano, pentano, hexano, heptano. La oligomerización de eteno (Oli II) se efectúa entonces dentro del disolvente líquido en el catalizador sólido heterogéneo. Los tetrámeros de eteno obtenidos en este caso se presentan entonces disueltos en el disolvente (4C2, Disolv). Antes de mezclar los tetrámeros de eteno (4C2) con el dibuteno (2C4) se debe separar el disolvente (Disolv). Esto se efectúa en una columna de destilación, representada excepcionalmente en este caso. El punto de ebullición, o bien el intervalo de ebullición del disolvente debía estar lo más alejado posible del de los oligómeros de eteno para simplificar la separación. Si éste se sitúa por encima de los tetrámeros de eteno, éstos se separan a través de la cabeza, como se representa en la Figura 6. El disolvente de punto de ebullición elevado permanece en la cola de destilación, se recicla y se mezcla con eteno fresco antes de la fuente de C<sub>2</sub>. El proceso restante corresponde al conocido por la Figura 1.

Otra forma de realización del procedimiento está caracterizada por que el disolvente hexeno se obtiene como producto secundario de la oligomerización de eteno.

El motivo de ello es que, también en la co-oligomerización de eteno y hexeno, además de C<sub>8</sub> también se forma nueva C<sub>6</sub>-olefina a su vez. A través de condiciones de reacción apropiadas y, en caso dado, mediante ausencia de un disolvente inerte adicional, la cantidad de C<sub>6</sub>-olefina formada respecto a la consumida se puede mantener

constante en el balance, de modo que es posible una circulación constante. Alternativamente, además de las C<sub>8</sub>-olefinas, en cualquier oligomerización de eteno también se pueden separar y emplear para otro fin mayores cantidades de hexeno como producto secundario.

5 La Figura 7 muestra un correspondiente diagrama de flujo de procedimiento. La estructura de la instalación corresponde esencialmente a la mostrada en la Figura 2. No obstante, como disolvente no se emplea exclusivamente un disolvente inerte, sino hexeno reactivo. En el caso de hexeno se trata de trímeros de eteno (3C2), que se forman en la co-oligomerización (Co-Oli) de eteno y hexeno. Los trímeros de eteno (3C2) que sirven como disolvente se separan por destilación a partir del oligómero de la co-oligomerización (Co-Oli), se reciclan al menos parcialmente y se mezclan con eteno fresco. En tanto esté presente, el hexeno excedente (Exceso C6) se esclusa y se emplea de otro modo. Además de hexeno, en este proceso también se puede emplear paralelamente un disolvente inerte, que se conduce igualmente en circuito.

Los siguientes resultados experimentales demuestran cómo se puede influir sobre la viscosidad de mezclas de ésteres basadas en n-buteno mediante empleo selectivo de eteno en la obtención de productos de partida de ésteres:

#### 15 Ejemplo 1: oligomerización de butenos para dar di-n-buteno

Se cargaron 355 g de un catalizador heterogéneo, basado en níquel y sílice-alúmina (véase el documento US 2581228) en un reactor tubular temperado externamente con aceite, accionado por vía sensiblemente isotérmica, de 2 m de longitud y 2,1 cm de diámetro interno. Como portador de calor sirvió el producto Marlotherm de la firma Sasol. La reacción se llevó a cabo a una presión absoluta de  $30 \cdot 10^5$  Pa en la fase líquida. A continuación se condujo sobre la misma, en paso directo, un refinado III de la citada sustancia de empleo, cuya composición se representa en la Tabla 1, con una corriente cuantitativa de 1 kg/h a una temperatura de camisa tubular de 80°C, y se oligomerizó en el curso de la misma. Después de un tiempo de 40 h se alcanzó un estado en el que ya no se modificó la conversión.

Tabla 1: composición de refinado III

1-buteno	<i>cis</i> -2-buteno	<i>trans</i> -2-buteno	<i>n</i> -butano	Isobutano	Otras sustancias
[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
24 a 29	11 a 16	20 a 24	16-18	21-23	menos de 0,5

25 Tras la etapa de reacción se separaron los oligómeros de los butanos y butenos no transformados y se analizó su composición. Para la identificación de isómeros de esqueleto de octeno se empleó una analítica por GC hidrogenante, en la que las olefinas oligoméricas se hidrogenan primeramente para dar alcanos. Los alcanos obtenidos de este modo se separaron entonces mediante cromatografía de gases y se detectaron. Se puede diferenciar entre tres C<sub>8</sub>-isómeros relevantes: C8 lineal (formado a partir de n-octenos), C8 ramificado una vez (formado a partir de metilheptenos) y C8 ramificado dos veces (formado a partir de dimetilhexenos). Los resultados se reúnen en la Tabla 2.

35 Para representar el proceso total observado se recogió la descarga de producto (aprox. 5 kg) y se sometió a una separación destilativa para separar la fracción C<sub>8</sub> deseada de los butenos y butanos remanentes de menor punto de ebullición no transformados, y los oligómeros de punto de ebullición más elevado y productos secundarios. El producto purificado se puso a disposición para la hidroformilación.

#### Ejemplo 2: oligomerización de eteno en el disolvente isobutano

40 Se cargaron 263 g de un catalizador heterogéneo basado en níquel y sílica-alúmina (véase el documento US 2581228) en un reactor tubular temperado externamente con aceite, provisto de un termoelemento, de 2 m de longitud y 2,1 cm de diámetro interno. A continuación se condujo sobre el mismo, en paso directo, una mezcla de un promedio de un 13 % en peso de eteno y un 87 % en peso de isobutano con una corriente cuantitativa total de 1 kg/h a una temperatura establecida de 30°C. La presión se mantuvo constante a  $30 \cdot 10^5$  Pa. Tras un tiempo de 106 h se alcanzó un estado en el que la conversión ya no se modificaba. Los resultados de oligomerización de eteno se reúnen igualmente en la Tabla 2. La mezcla de productos se recogió de nuevo y el C8 producido se liberó de

impurezas de punto de ebullición más elevado y más reducido mediante destilación, y se puso a disposición para la hidroformilación.

Ejemplo 3: co-oligomerización de eteno y 1-hexeno en el disolvente n-hexano

5 Se cargaron 501 g de un catalizador heterogéneo basado en níquel y sílica-alúmina (véase el documento US 2581228) en un reactor tubular temperado externamente con aceite, provisto de un termoelemento, de 2 m de longitud y 2,1 cm de diámetro interno. A continuación se condujo sobre el mismo, en paso directo, una mezcla constituida por un promedio de un 10 % en peso de eteno, un 49 % en peso de 1-hexeno y un 41 % en peso de n-hexano con una corriente cuantitativa total de 1 kg/h a una temperatura establecida de 50°C. La presión se mantuvo constante a  $30 \cdot 10^5$  Pa. Los resultados de co-oligomerización de eteno se reúnen igualmente en la Tabla 2. La  
10 mezcla de productos se recogió de nuevo y el C8 producido se liberó de impurezas de punto de ebullición más elevado y más reducido mediante destilación, y se puso a disposición para la hidroformilación.

Tabla 2: resultados de ensayos de oligomerización

Ej.	Alimentación	WHSV	X(C4)	X(C2)	Proporción C8	C8-Sel.		
						Ramificado dos veces	Ramificado una vez	Lineal
1	C4	2,8 h <sup>-1</sup>	43%	-	86%	25%	59%	16%
2	C2	4,7 h <sup>-1</sup>	-	99%	7%	11%	48%	39%
3	C2 + C6	2,0 h <sup>-1</sup>	-	87%	89%	1%	25%	73%

Ejemplo 4: hidroformilación de diferentes mezclas de C<sub>8</sub>-olefinas

15 Se pesaron respectivamente 0,013 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> y 0,67 g de fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenilo) en un matraz Schlenk de 100 ml inertizado con argón. A continuación se trasladaron 50 g de C<sub>8</sub>-olefina en contracorriente de argón al matraz Schlenk. La disolución producida se trasladó entonces a un autoclave de 100 ml de la firma Parr Instruments, igualmente inertizado con argón. El autoclave estaba equipado de un agitador de entrada de gas. Al  
20 comienzo del ensayo se puso en funcionamiento el agitador con 1200 rpm y se alimentó con  $20 \cdot 10^5$  Pa de gas de síntesis (CO/H<sub>2</sub> = 1:1 (% en volumen)). A continuación se temperó el autoclave a 120°C. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se aumentó la presión de gas de síntesis a  $50 \cdot 10^5$  Pa. Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de una regulación de presión con gas de síntesis. La reacción se realizó durante 17 horas. Se hidroformiló respectivamente hasta conversión completa. Tras refrigeración y descompresión del autoclave se trasladó la descarga de reacción a un matraz Schlenk de 1 L de tamaño lavado con argón.

25 Este ensayo se repitió en total cinco veces para cada olefina, y se reunieron las cinco descargas de reacción de los ensayos individuales para una olefina en cada caso. Las tres fracciones de producto de las descargas de reacción recogidas se separaron entonces del catalizador por medio de destilación con ayuda de un evaporador rotatorio de la firma Heidolph (tipo Laborota 4002 con bomba ILMVAC) a 1 mbar y 120 °C a 100 rpm, extrayéndose los  
30 productos, mezclas de C<sub>9</sub>-aldehídos, a través de la cabeza. Los rendimientos en C<sub>9</sub>-aldehído ascendían aproximadamente a un 96 % en cada caso.

Ejemplo 5: hidrogenación de diversas mezclas de C<sub>9</sub>-aldehídos para dar las correspondientes mezclas de C<sub>9</sub>-alcoholes

35 Se diluyeron con 150 ml de metanol y se refrigeraron a 0°C 180 g (1,26 moles) de la respectiva mezcla de aldehídos de la hidroformilación. A esta disolución se añadieron lentamente bajo agitación 2 equivalentes de borohidruro sódico (23,9 g, 0,63 moles, Sigma Aldrich) de modo correspondiente a la masa de aldehído (corresponde a 1 equivalente molar de H<sub>2</sub>). Una vez efectuada la adición se agitó la mezcla de reacción 2 h a temperatura ambiente. A continuación se extrajo tres veces la disolución de producto con 200 ml de diclorometano respectivamente, y se lavó de nuevo el diclorometano que contenía el producto con una disolución saturada de cloruro amónico. A continuación

se secó sobre sulfato sódico y se separó el diclorometano de la mezcla de C<sub>9</sub>-alcoholes mediante destilación. El rendimiento de producto ascendía aproximadamente a un 89 % en cada caso.

Ejemplo 6: esterificación de C<sub>9</sub>-alcoholes con anhídrido de ácido ftálico para dar ftalato de diisononilo (DINP) y determinación de viscosidades

- 5 En una instalación que comprendía matraz de destilación de 250 ml con varilla agitadora magnética, boquilla de toma de muestras, separador de agua con refrigerador intensivo montado, así como termómetro, se dispusieron respectivamente 37,02 g (0,25 moles) de anhídrido de ácido ftálico (Sigma Aldrich), 90 mg (0,1 % en moles, referido a anhídrido de ácido ftálico) de ortotitanato de tetrabutilo y 79,34 g (0,55 moles) de una mezcla de C<sub>9</sub>-alcoholes obtenida según los ejemplos 1 a 5, y se esterificó a 220°C. Para la eliminación rápida de agua se añadieron 40 g de ciclohexano como agente de arrastre. La reacción había concluido después de 7 horas. El alcohol excedente, así como el agente de arrastre, se separaron por destilación a 180°C y un vacío de 3 mbar. A continuación se refrigeró a 80°C, se neutralizó con 1 ml de una disolución acuosa de NaOH al 10 % en peso en 10 ml de H<sub>2</sub>O, y se agitó 15 minutos a presión normal. Después se secó la carga a esta temperatura a 500 Pa, y a continuación se liberó de trazas de agua y alcohol mediante introducción de nitrógeno a una temperatura de 180°C y una presión entre 500 Pa y 100 Pa. Tras refrigeración a 80°C se filtró el producto. La pureza del producto se determinó por medio de cromatografía GC. La viscosidad de los productos se midió con un viscosímetro Stabinger TM SVMTM 3000 (Anton Paar) en ajuste a la norma ASTM D 7042.

Medición de viscosidad según la norma ASTM D7042

- 20 El viscosímetro Stabinger SVM 3000 es un aparato combinado, con el que se pueden determinar densidad y viscosidad. A tal efecto, en el aparato están dos conectadas en serie dos células de medición. Para la determinación de la viscosidad está montado un viscosímetro de rotación con geometría cilíndrica, y para la determinación de la densidad una célula de medición de densidad según el principio de resonador de flexión. De este modo, mediante inyección única de la muestra se determinan ambos valores de medida. Las muestras se miden a 20°C. Las células de medida se temperan a través de un elemento Peltier (reproducibilidad 0,02 °C). Las muestras se miden con el modo de medición preestablecido "M0-ASTM (PRECISE)" medición con máxima precisión y repeticiones, para ensayos según la norma ASTM D7042. A tal efecto se dosifican aproximadamente 0,5 ml de muestra de manera adicional para cada medición (para excluir inclusiones de aire o impurezas). En las repeticiones internas se muestra entonces un resultado válido solo cuando la desviación de valores no es mayor que +/-0,1% del valor de medición para la viscosidad y +/-0,0002 g/cm<sup>3</sup> para la densidad. Adicionalmente a las repeticiones internas, se lleva a cabo una determinación doble de cada muestra. Tras cada determinación se purifica el aparato con acetona y se seca con aire (bomba incorporada).

Los resultados de las mediciones de viscosidad se reflejan en la Tabla 4.

Tabla 4: resultados de mediciones de viscosidad dinámicas

Fuente de C8 <sup>(Síntesis de C8 del Ej. n°)</sup>	Viscosidades partiendo de las mezclas de fuentes de C8 [mPa•s]				
	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
2C4 + 4C2 <sup>(1+2)</sup>	97,5	91,6	88,8	86,2	81,5
2C4 + C8 de C2+C6 <sup>(1+3)</sup>	97,5	90,3	87,1	84,1	78,7

- 35 Ejemplo 7: co-oligomerización de butenos y eteno

- Los experimentos de oligomerización de la sustancia de empleo que contenía n-buteno, refinado III, en comparación directa con la co-oligomerización de eteno con refinado III, se llevaron a cabo a escala de laboratorio en reactores tubulares de lecho fijo accionados continuamente. A tal efecto se cargaron 12 g de un catalizador heterogéneo basado en níquel y sílica-alúmina (véase el documento US 2581228) en un reactor tubular temperado externamente con aceite, de 1,6 m de longitud y 0,7 cm de diámetro interno. A continuación se condujeron sobre el mismo, en

5 paso directo por una parte, refinado III, por otra parte una mezcla de un 2 % en peso de eteno y un 98 % en peso de refinado III con una corriente cuantitativa total entre 75 y 184 g/h a una temperatura establecida de 80°C. La reacción se llevó a cabo a una presión absoluta de  $28 \cdot 10^5$  Pa en la fase líquida. La composición del refinado III se representa en la Tabla 1. La analítica de la alimentación y la descarga del reactor se efectuó por medio de analítica por GC online. Mediante variación de la carga volumétrica específica (weight hourly space velocity WHSV) entre  $1,5 \text{ h}^{-1}$  y  $25 \text{ h}^{-1}$  se ajustaron diferentes rendimientos objetivo comparables.

10 La selectividad de producto  $C_8$  obtenida, así como las selectividades respecto a octenos lineales, ramificados una vez y dos veces, se reflejan en la Tabla 5 de manera ejemplar para dos diferentes pares de ensayo, con rendimientos en buteno comparables en cada caso. Los rendimientos en buteno  $X(C_4)$  se calcularon a partir de la diferencia de la proporción de buteno en la alimentación del reactor y de la proporción de buteno en la descarga del reactor (Ecuación 1). En este caso, los butenos contenidos en la corriente de entrada de refinado y los butenos formados como intermedio mediante la dimerización de eteno no se consideraron diferenciados en mayor medida. El eteno se transformó en un 100 % en los ejemplos indicados en este caso.

$$X_{C_4} = (m^{\text{butenos, 0}} - m^{\text{butenos, i}}) / m^{\text{butenos, 0}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

15 Tabla 5: resultados de oligomerización de refinado III en comparación directa con la co-oligomerización de refinado III y eteno

No.	Alimentación	WHSV	X(C4)	X(C2)	Proporción C8	C8-Sel.		
						Ramificado dos veces	Ramificado una vez	Lineal
6a	C4	$12,5 \text{ h}^{-1}$	10%	-	92%	13%	57%	28%
6b	C4+C2	$15,3 \text{ h}^{-1}$	9%	100%	50%	12%	56%	31%
6c	C4	$6,3 \text{ h}^{-1}$	14%	-	91%	15%	58%	24%
6d	C4+C2	$9,2 \text{ h}^{-1}$	13%	100%	56%	14%	57%	27%

Conclusión:

20 En la comparación de  $C_8$ -isómeros en la Tabla 2 se evidencia rápidamente que la oligomerización de eteno puro, así como la co-oligomerización de eteno con hexeno, conducen a  $C_8$ -olefinas más lineales y claramente menos ramificadas dos veces. Si se recurre a los resultados de mediciones de viscosidad de los productos esterificados sintetizados de este modo, se evidencia que la proporción más elevada de  $C_8$ -olefinas lineales y la proporción más reducida de  $C_8$ -olefinas ramificadas dos veces, debido al empleo de eteno, conduce a una reducción de las viscosidades de los correspondientes plastificantes en función de las cantidades de eteno empleadas. En este caso se puede observar una relación casi lineal entre la viscosidad descendente y la proporción ascendente de mezclas  $C_8$  basadas en eteno.

30 La comparación directa de la oligomerización de buteno puro con la co-oligomerización de un 2 % de eteno con un 98 % de buteno muestra que la selectividad a  $C_8$ -olefina lineal, en cada caso con aproximadamente los mismos rendimientos en la co-oligomerización, es aproximadamente un 2 % más elevada, y la selectividad a  $C_8$ -olefina ramificada dos veces es un 1 % menor que en la oligomerización de buteno puro. Según las relaciones entre la linealidad de  $C_8$ -olefinas y la viscosidad del posterior plastificante resultante de la misma, mostradas en los ejemplos precedentes, también es de esperar una menor viscosidad de plastificante en la co-oligomerización de eteno con butenos, debido al efecto positivo del eteno.

Lista de signos de referencia

## ES 2 701 843 T3

	C4	Olefinas con cuatro átomos de carbono
	Oli	Oligomerización
	C8	Olefinas con ocho átomos de carbono
	2C4	Dibuteno
5	HiFo	Hidroformilación
	H2	Hidrógeno
	CO	Monóxido de carbono
	H2+CO	Gas de síntesis
	C9-al	Aldehídos con 9 átomos de carbono
10	Hidro	Hidrogenación
	C9-ol	Alcoholes con nueve átomos de carbono
	Esterificación	Esterificación
	Ácido	Ácido, o bien anhídrido
	Éster	Mezcla de ésteres
15	Visc	Instrumento para la determinación de la viscosidad
	Oli I	Primera oligomerización
	C2	Eteno
	Oli II	Segunda oligomerización
	4C2	Tetrámeros de eteno
20	Co-Oli	Co-oligomerización
	C6	Olefinas con seis átomos de carbono
	3C2	Trímeros de eteno
	C3	Propeno
	2C3	Dímeros de propeno
25	C4+C2	Mezcla que contiene n-buteno y eteno
	Disolv	Disolvente
	C2, Disolv	Eteno, disuelto en disolvente
	4C2, Disolv	Tetrámeros de eteno, disueltos en disolvente
	C2+C6	Mezcla que contiene eteno y n-hexeno
30	4C2, 3C2	Tetrámeros de eteno, disueltos en trímeros de eteno

Exceso C6      Olefinas con seis átomos de carbono formadas en exceso

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de ésteres, en la que se somete una mezcla de empleo que contiene n-buteno, cuya composición se modifica en el tiempo, a una primera oligomerización bajo obtención de un oligómero, y al menos una parte de los oligómeros de buteno contenidos en el oligómero se hidroformilan en una hidroformilación para dar aldehídos, de los cuales al menos una parte se hidrogena mediante hidrogenación parcial en una mezcla de alcoholes, que se transforma a continuación en la mezcla de ésteres, y en la que se determina una aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres, caracterizado por que, en función de la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se añaden selectivamente oligómeros de eteno a los oligómeros de buteno a hidroformilar, que se obtienen sometiendo una mezcla de empleo exenta de n-buteno, que contiene eteno, a una segunda oligomerización llevada a cabo por separado de la primera oligomerización.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los oligómeros de eteno, añadidos selectivamente a los oligómeros de buteno a hidroformilar en función de la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres, se obtienen sometiendo una mezcla de empleo exenta de n-buteno, que contiene eteno y hexeno, a una segunda oligomerización llevada a cabo por separado de la primera oligomerización, de modo que se trata de una co-oligomerización de eteno y hexeno en el caso de la segunda oligomerización.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que
- el hexeno se obtiene a partir de una tercera oligomerización llevada a cabo por separado de la primera y la segunda oligomerización, en la que se dimeriza propeno, o
  - el hexeno se obtiene a partir de una tercera oligomerización llevada a cabo por separado de la primera y la segunda oligomerización, en la que se dimeriza eteno; o
  - el hexeno se obtiene a partir de la segunda oligomerización.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que la segunda oligomerización se efectúa en presencia de un disolvente inerte, en el que está disuelto el eteno al menos parcialmente, y que se separa de los oligómeros de eteno tras la puesta en práctica de la segunda oligomerización.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la adición selectiva de oligómeros de eteno a los oligómeros de buteno a hidroformilar se efectúa de modo que, en primer lugar, se define una viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, se compara la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres con la viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, y se aumenta la cantidad de oligómeros de eteno añadidos a los oligómeros de buteno a hidroformilar si la aproximación de la viscosidad real es mayor que la viscosidad teórica; o bien se reduce la cantidad de oligómeros de eteno añadidos a los oligómeros de buteno a hidroformilar si la aproximación de la viscosidad real es menor que la viscosidad teórica.
- 6.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de ésteres, en el que se somete una mezcla de empleo que contiene n-buteno, cuya composición se modifica en el tiempo, a una primera oligomerización bajo obtención de un oligómero, y al menos una parte de los oligómeros de buteno contenidos en el oligómero se hidroformilan en una hidroformilación para dar aldehídos, de los cuales al menos una parte se hidrogena mediante hidrogenación parcial en una mezcla de alcoholes, que se transforma a continuación en la mezcla de ésteres, y en la que se determina una aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres, caracterizado por que,
- en función de la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres, se añade selectivamente eteno a la mezcla de empleo que contiene n-buteno, de modo que se trata de una co-oligomerización de eteno y n-buteno en el caso de la primera oligomerización.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la adición de eteno a la mezcla de empleo se efectúa de modo que la adición selectiva de oligómeros de eteno a la mezcla de empleo se efectúa de modo que, en primer lugar, se define una viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, se compara la aproximación determinada de la viscosidad real de la mezcla de ésteres con la viscosidad teórica de la mezcla de ésteres, y se aumenta la cantidad de eteno añadido a la mezcla de empleo si la aproximación de la viscosidad real es mayor que la viscosidad teórica; o bien se reduce la cantidad de eteno añadido a la mezcla de empleo si la aproximación de la viscosidad real es menor que la viscosidad teórica.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se determina mediante medición de la viscosidad de la mezcla de ésteres.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la aproximación de la viscosidad real de la mezcla de ésteres se determina mediante cálculo, efectuándose el cálculo opcionalmente en base a una analítica de alcoholes, en base a una analítica de aldehídos a hidrogenar, o en base a una analítica de oligómeros a hidroformilar.

- 5 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la mezcla de empleo que contiene n-buteno se compone de una combinación de las siguientes corrientes másicas de sustancias, que se modifican dentro de los intervalos de corrientes másicas de sustancia indicados con una respectiva velocidad de modificación, situada en el intervalo de velocidad de modificación indicado:

Sustancia	Corriente másica de sustancia	Velocidad de modificación
Isobuteno:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0,05 g/s <sup>2</sup> a 0,05 g/s <sup>2</sup>
1-buteno:	0 kg/s a 6 kg/s	- 0,30 g/s <sup>2</sup> a 0,30 g/s <sup>2</sup>
2-buteno (cis + trans):	1 kg/s a 13 kg/s	- 0,30 g/s <sup>2</sup> a 0,30 g/s <sup>2</sup>
Isobutano:	0 kg/s a 3 kg/s	- 0,15 g/s <sup>2</sup> a 0,15 g/s <sup>2</sup>
n-butano:	1 kg/s a 7 kg/s	- 0,30 g/s <sup>2</sup> a 0,30 g/s <sup>2</sup>
Otras sustancias:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0,05 g/s <sup>2</sup> a 0,05 g/s <sup>2</sup>

- 10 11.- Procedimiento según una la reivindicación 10, caracterizado por que el eteno empleado selectivamente se obtiene a partir de una fuente de eteno que proporciona una combinación de las siguientes corrientes másicas de sustancias, que se modifican dentro de los intervalos de corrientes másicas de sustancia indicados con una respectiva velocidad de modificación, situada en el intervalo de velocidad de modificación indicado:

Sustancia	Corriente másica de sustancia	Velocidad de modificación
Eteno:	0,1 kg/s a 5 kg/s	- 0,01 g/s <sup>2</sup> a 0,01 g/s <sup>2</sup>
n-buteno:	0 kg/s a 0,01 kg/s	- 0,01 g/s <sup>2</sup> a 0,01 g/s <sup>2</sup>
Otras sustancias:	0 kg/s a 1 kg/s	- 0,05 g/s <sup>2</sup> a 0,05 g/s <sup>2</sup>

- 15 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la primera oligomerización y/o la segunda y/o la tercera oligomerización se efectúa en presencia de un catalizador heterogéneo, que contiene níquel, silicio y aluminio.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la hidroformilación se efectúa en presencia de un sistema catalizador homogéneo, que comprende cobalto o rodio.

- 20 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la reacción de la mezcla de alcoholes para dar la mezcla de ésteres se efectúa de modo que la mezcla de alcoholes se esterifica con un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico, o la mezcla de ésteres se obtiene por medio de una transesterificación de un éster presente con la mezcla de alcoholes.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que, en el caso de la mezcla de alcoholes, se trata de una mezcla de alcoholes noilícos isómeros, que se hace reaccionar con ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico para dar ftalato de diisononilo.

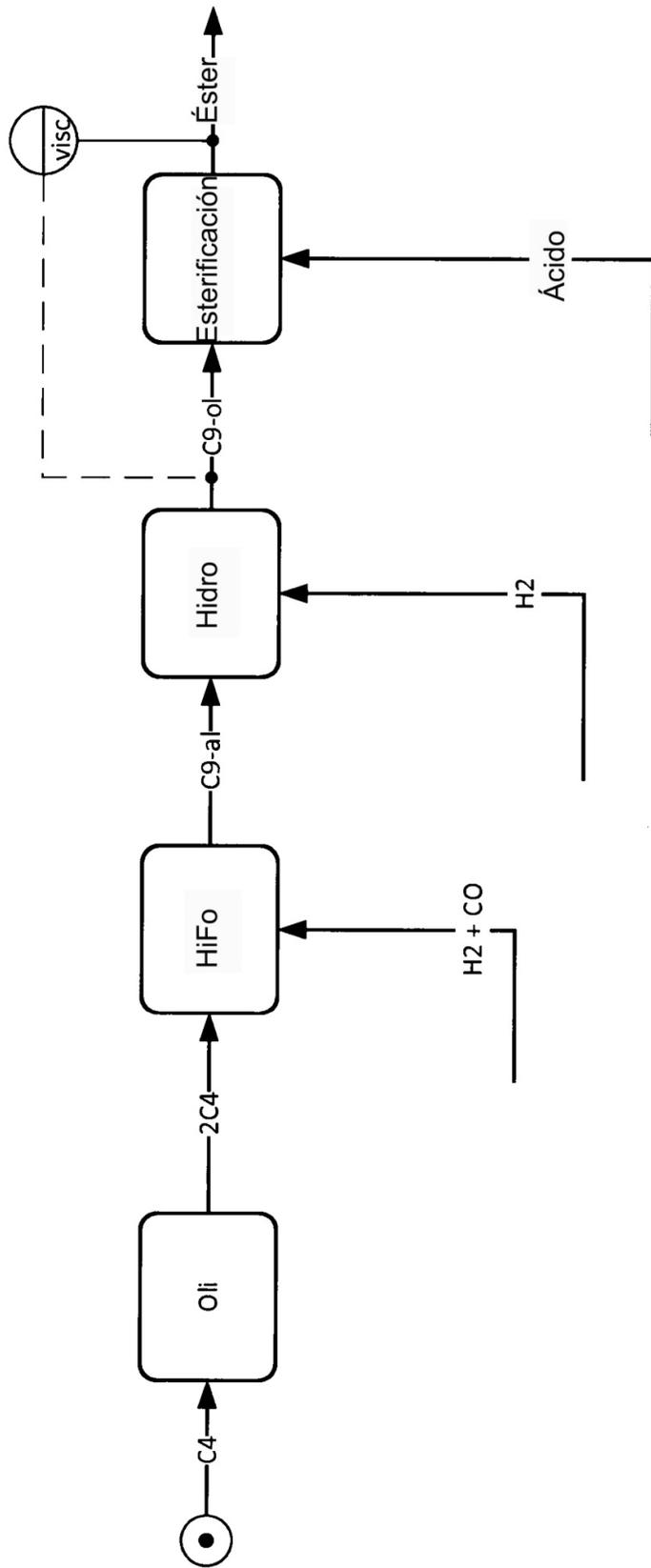


Fig.0  
(Técnica anterior)

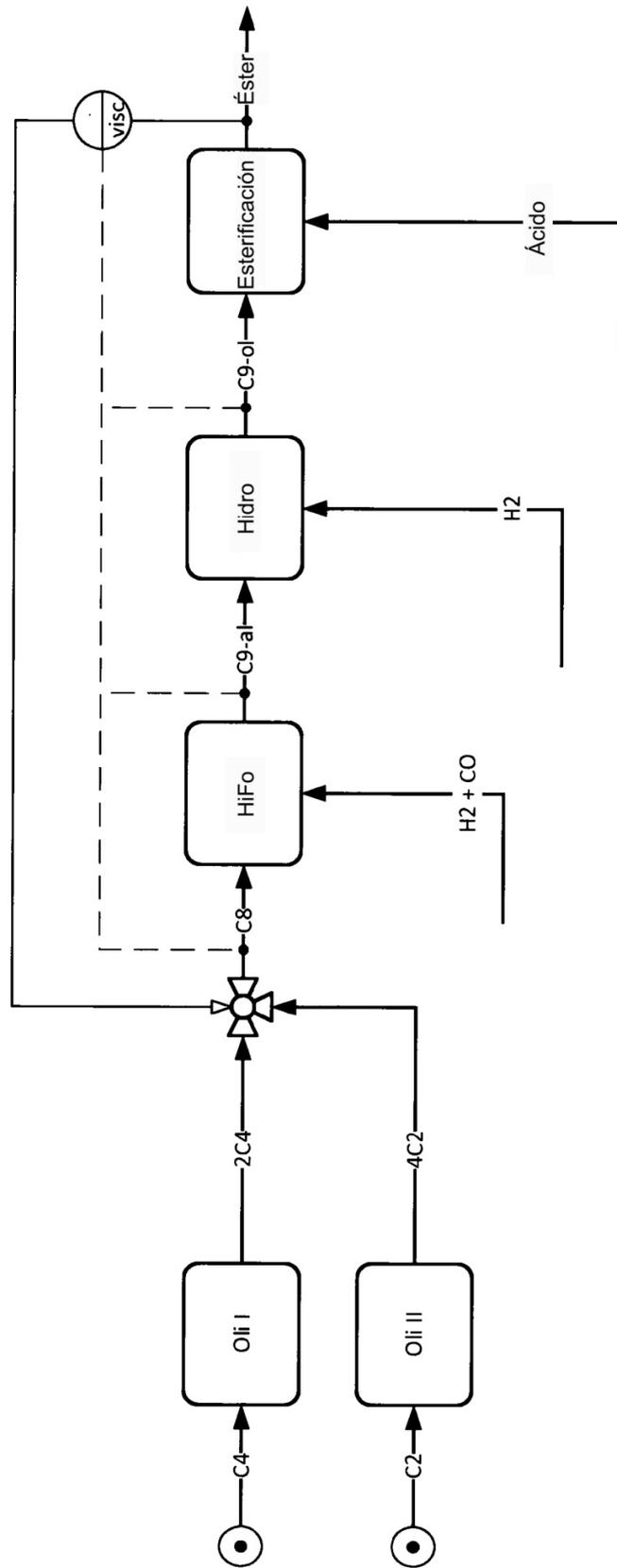


Fig.1

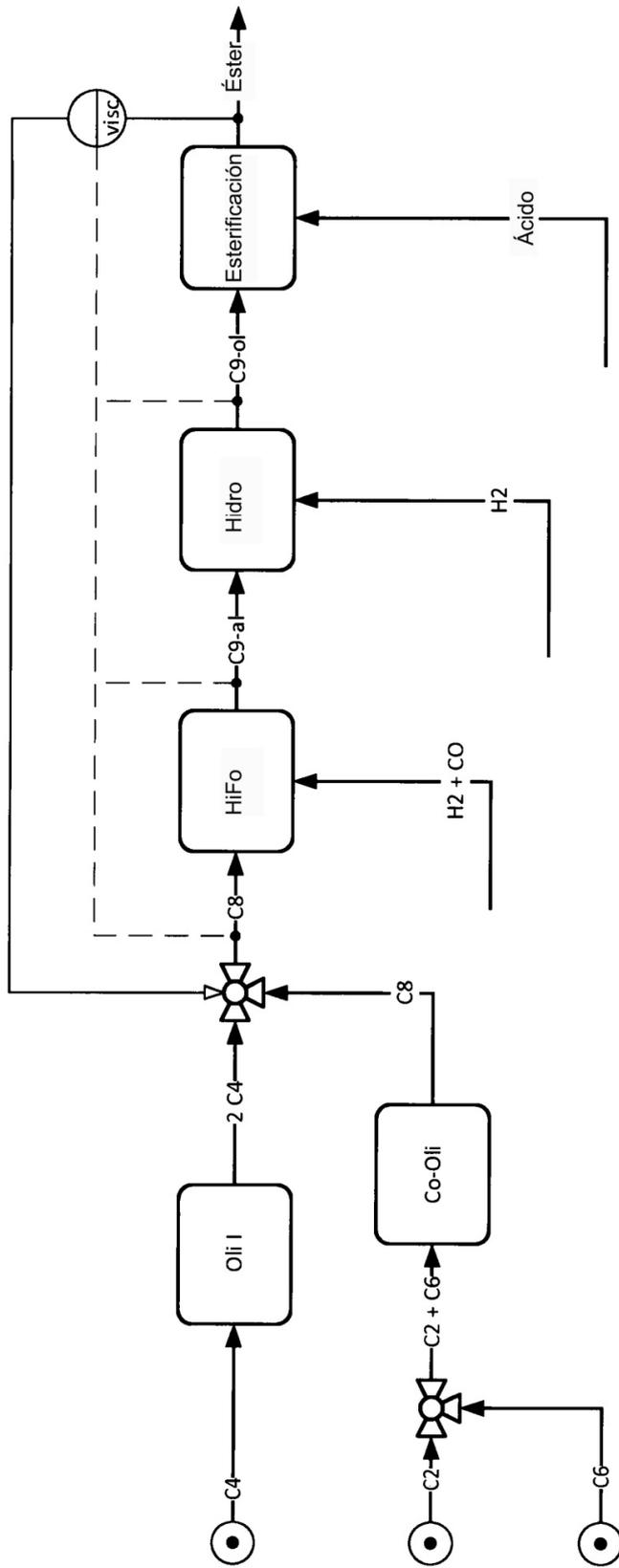


Fig.2

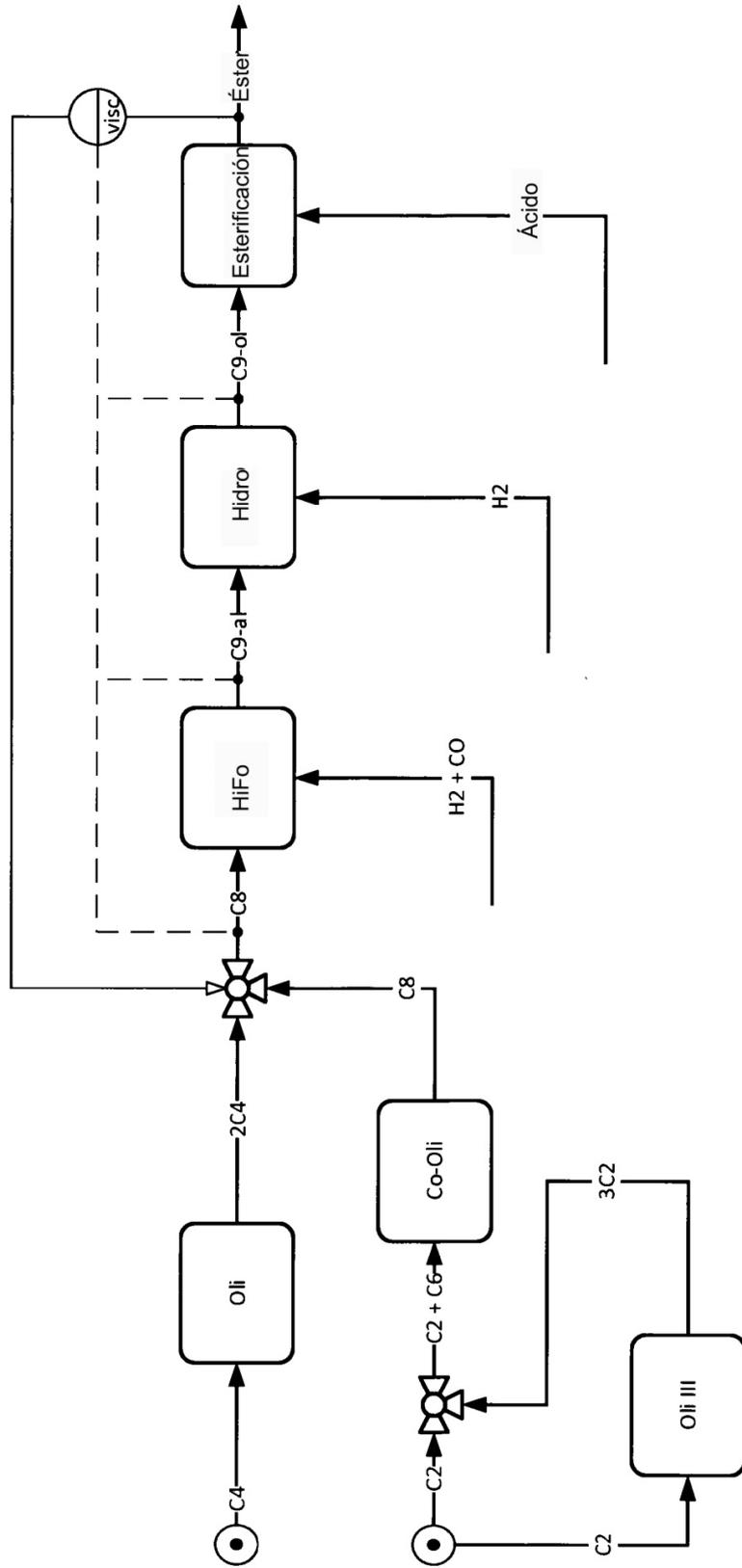


Fig.3

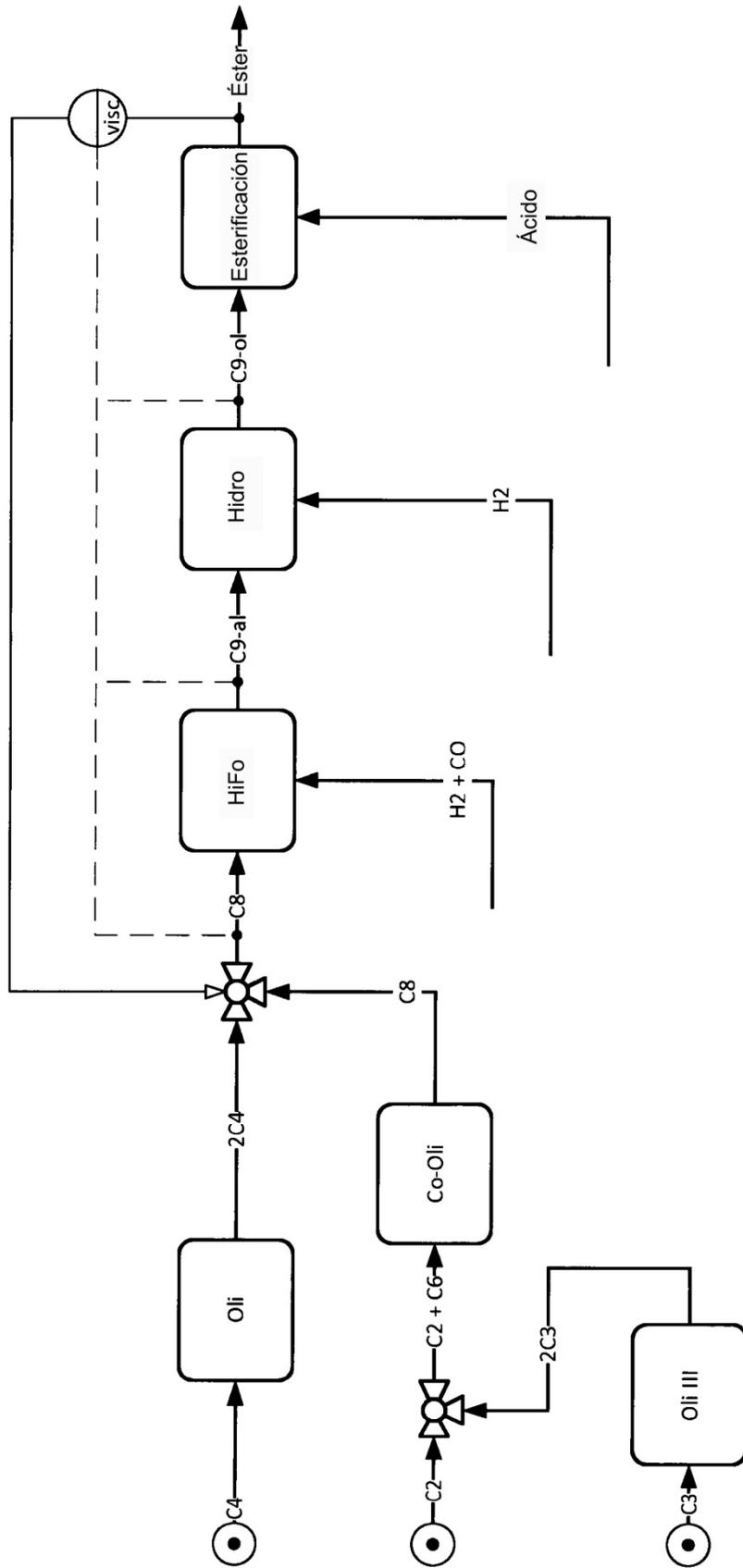


Fig.4

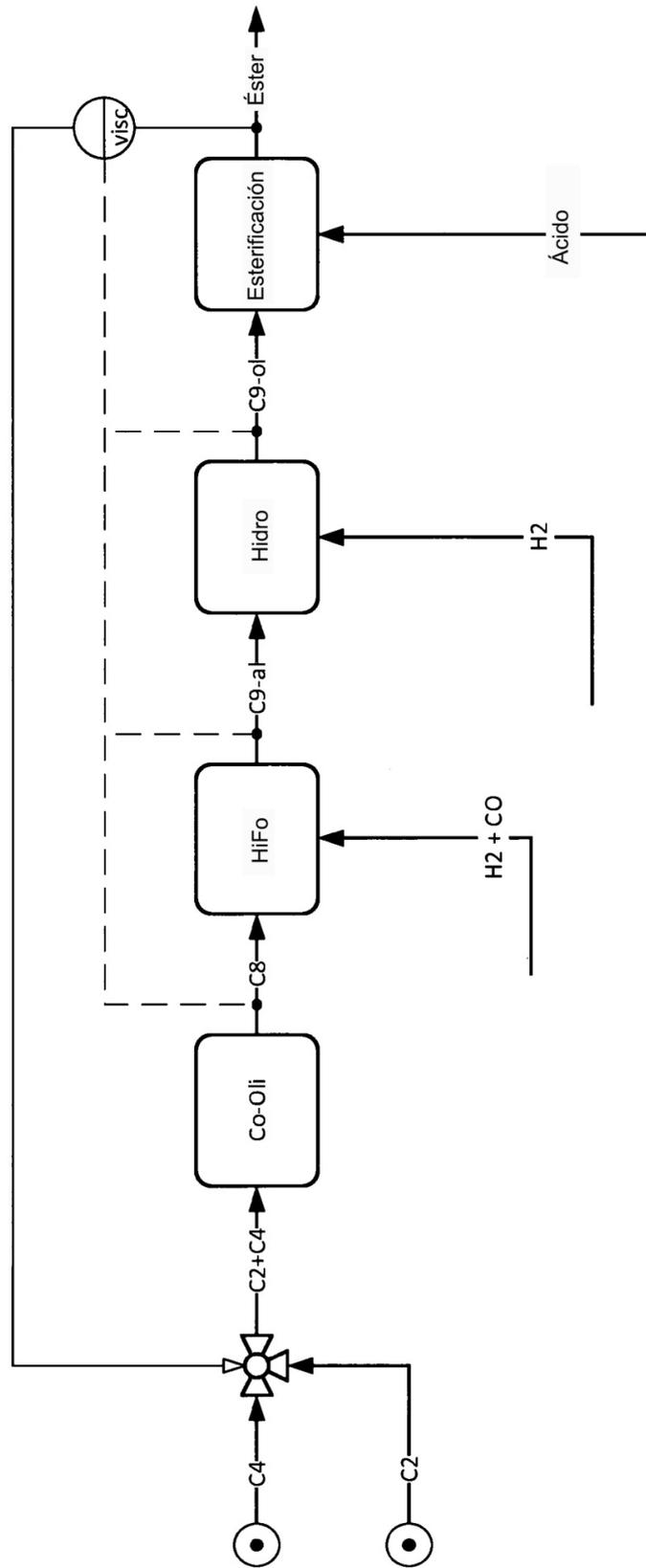


Fig.5

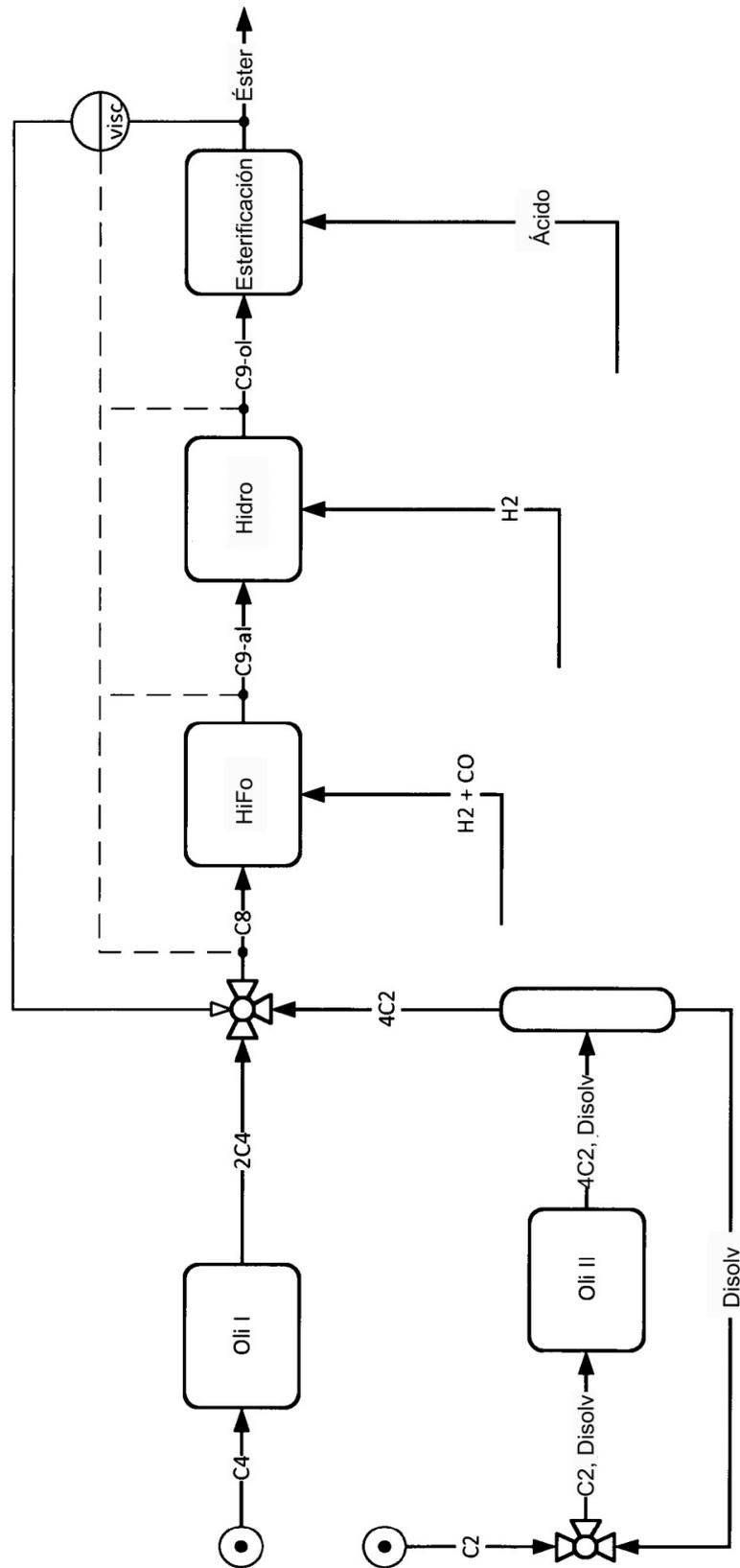


Fig.6

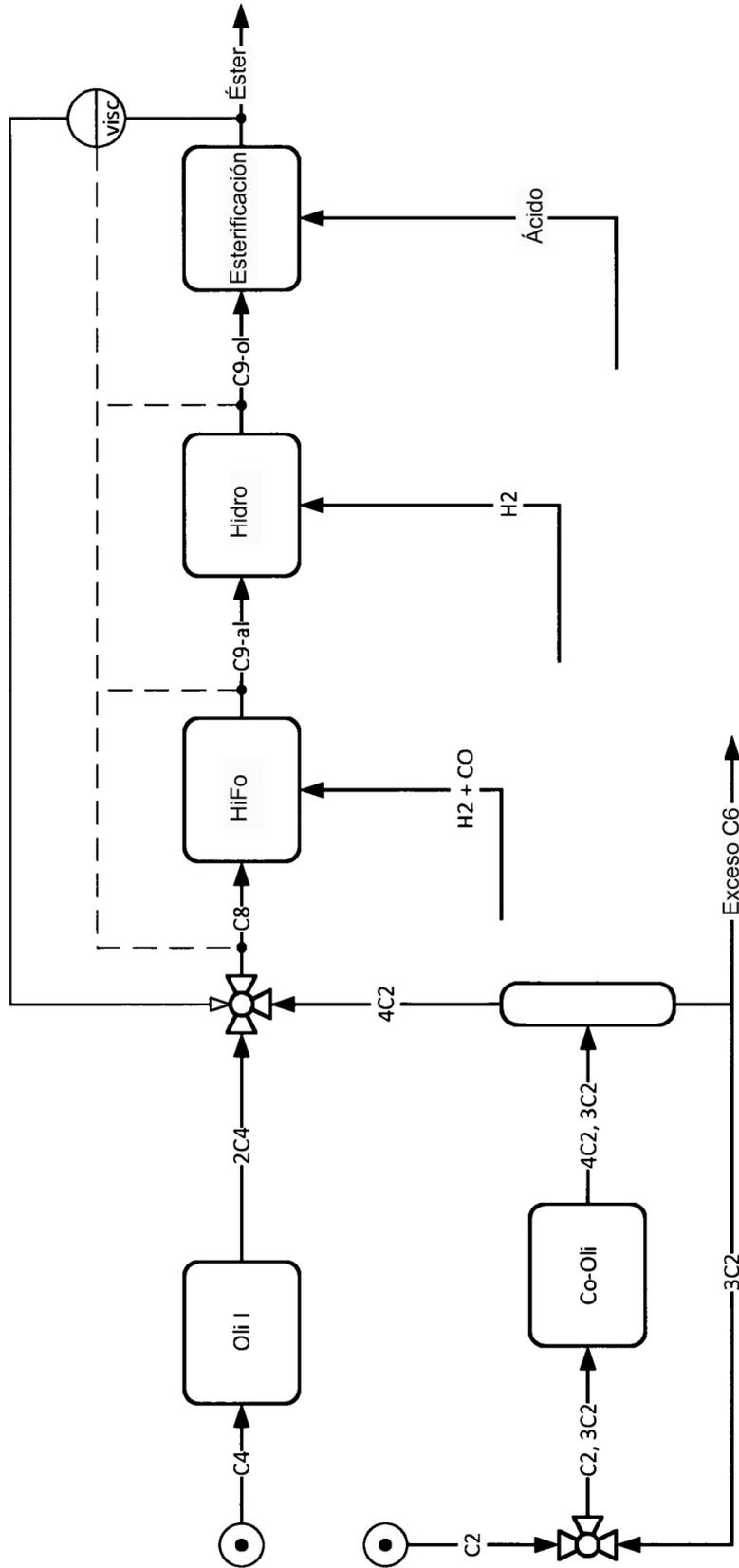


Fig.7