



(19) OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 367 133**

(51) Int. Cl.:

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08006851 .3**

(96) Fecha de presentación : **04.04.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2106854**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

(54) Título: **Catalizador para la oligomerización de etileno, procedimiento para la preparación del mismo y procedimiento de oligomerización que usa el mismo.**

(73) Titular/es:
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA
LINDE AG.

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.10.2011

(72) Inventor/es: **Aliyev, Vugar O.;
Al-Hazmi, Mohammed;
Mosa, Fuad;
Rosenthal, Uwe;
Müller, Bernd H.;
Hapke, Marko;
Peulecke, Normen;
Wöhl, Anina;
Fritz, Peter M.;
Bölt, Heinz;
Müller, Wolfgang;
Winkler, Florian y
Wellenhofer, Anton**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.10.2011

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Catalizador para la oligomerización de etileno, procedimiento para la preparación del mismo y procedimiento de oligomerización que usa el mismo

5 La presente invención se refiere a un catalizador para la oligomerización de etileno, un procedimiento para su preparación y un procedimiento para la oligomerización de etileno usando dicho catalizador.

10 Los procedimientos existentes para la producción de olefinas alfa lineales (OAL), incluidos 1-buteno y 1-hexeno de grado comonómero, dependen de la oligomerización de etileno. Estos procedimientos tienen en común que conducen a una distribución de producto de oligómeros de etileno de una longitud de cadena 4, 6, 8 etc. Esto se debe a un mecanismo químico ampliamente dirigido por etapas en competición de crecimiento de la cadena y reacción de desplazamiento, que conduce a una distribución de producto de Schulz-Flory o Poisson.

15 Desde el punto de vista de la comercialización, esta distribución de producto plantea un reto formidable para el productor de alfa-olefinas de todo el intervalo. El motivo es que cada segmento de mercado exhibe un comportamiento muy diferente en términos de tamaño de mercado y de crecimiento, geografía, fragmentación etc. Por tanto, es muy difícil para el productor adaptarse a los requisitos del mercado, ya que parte del espectro del producto podría tener una gran demanda en un contexto económico dado, mientras que, al mismo tiempo, otros cortes de producto podrían no ser comercializables en absoluto o sólo en un nicho mínimo.

20 Por tanto, la producción intencionada de las OAL más económicamente viables, es decir 1-hexeno de grado comonómero, parece altamente deseable.

Para cumplir los requisitos sobre selectividades altas por α -olefina sencilla, especialmente selectividades altas por 25 1-hexeno, se han desarrollado nuevos procedimientos. Chevron Phillips, véase J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, "Advances in selective ethylene trimerisation - a critical overview", Journal of Organometallic Chemistry 689 (2004) 3641-3668 encargaron el único procedimiento comercial C6 selectivo conocido.

Además, Sasol (WO 03/053891 A1) han presentado solicitudes de patentes en las que desvelan sistemas 25 catalizadores de trimerización de etileno selectivos basados en cromo, normalmente del tipo de $\text{CrCl}_3(\text{bis}-(2\text{-difenilfosfino-ethyl})\text{amina})/\text{MAO}$ (metilaluminoxano). También se han divulgado variaciones de la estructura del ligando (p. ej., bis(2-diethylfosfinoethyl)-amina, pentametildietilentriamina etc.). No obstante, todos estos complejos generan cantidades considerables de productos secundarios indeseados, tales como OAL aparte de 1-hexeno y polietileno.

Una gran cantidad de publicaciones científicas y literatura de patentes describe el uso de complejos orgánicos a 30 base de metal de cromo con ligandos con la estructura PNP básica (por ejemplo, ligandos de bis(difenilfosfino)amina), véase. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, C. Hu, U. Englert, J. T. Dixon, C. Grove, "Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerization of ethylene", Chem. Commun., 2003, 334-335 y K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F.M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, "Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands", Chem. Comm., 2005, 620-621, o la estructura SNS, véase D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis", Organometallics 2006, 25, 3605-3610 y A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Role of the Metal Oxidation State in the SNS-Cr Catalyst for Ethylene Trimerization: Isolation of Di- and Trivalent Cationic Intermediates, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9238-9247 para la trimerización y, también, la tetramerización de etileno. Con mayor frecuencia se usa un 40 exceso de cantidades de MAO como activador/cocatalizador.

Aunque la mayoría de los estudios publicados se basan en complejos de Cr-PNP, algunos tratan de otros ligandos, por ejemplo de fórmula general (R1)(R2)P-X-P(R3)(R4), en la que X es un grupo de unión orgánica bivalente, véase el documento WO 2005/039758 A1, o tratan de complejos completamente diferentes, tales como titanocenos, véase H. Hagen, W. P. Kretschmer, F. R. van Buren, B. Hessen, D. A. van Oeffelen, "Selective ethylene trimerization: A 45 study into the mechanism and the reduction of PE formation", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 248 (2006) 237-247. En cualquier caso, el interés principal es, siempre, la selectividad y la minimización de la formación de polietileno.

De hecho, las selectividades de α -Olefina son de gran interés en la técnica anterior, aunque lo mismo se aplica a la tasa de recambio del catalizador también. En consecuencia, las publicaciones recientes (H. Hagen, "Determination 50 of Kinetic Constants for Titanium-based Ethylene Trimerization Catalysts", Ind. Eng. Chem. res., 2006, 45, 3544-3551) tratan con la red de reacción y la cinética de la trimerización del etileno a base de titanio. Desde un punto de vista tecnológico, la actividad específica del catalizador es importante debido a varios aspectos.

Inevitablemente, las actividades específicas muy bajas tienen como resultado cantidades demasiado altas

del catalizador requerido o equipo prohibitivamente grande, lo que, en ambos casos, conduce a costes excesivos. Por el contrario, tasas de recambio muy altas pueden causar problemas con la eliminación de calor, llevando a la amenaza de la fuga de la reacción con todas sus consecuencias negativas, como comprometer la integridad de la planta y plantar serias amenazas a la seguridad.

- 5 Por tanto, los catalizadores selectivos para la di y trimerización del etileno y los procedimientos divulgados hasta ahora en la literatura científica y de patentes tienen que enfrentarse, en general, a los retos siguientes:
- Selectividades bajas de los productos de valor, por ejemplo 1-hexeno, que dan lugar a la formación de subproductos no deseados por canales de reacción secundarios.
- 10 • Purezas limitadas de los productos, es decir, las selectividades dentro del corte C6 específico son subóptimas debido a la isomerización, formación de olefinas ramificadas, etc.
- Formación de cera, es decir formación de productos pesados, de cadena larga, con un número alto de carbonos.
 - Formación de polímero, por ejemplo polietileno, PE ramificado y/o reticulado; esto conduce a pérdidas considerables en el rendimiento del producto y al ensuciamiento del equipo.
- 15 • Malas tasas de recambio/actividad del catalizador, que da lugar a un coste elevado por kg del producto.
- Costes elevados del catalizador y/o el ligando
 - Síntesis difícil del ligando, que da lugar a poca disponibilidad y altos costes globales del catalizador.
 - Susceptibilidad del rendimiento del catalizador para rastrear impurezas, en términos tanto de actividad como de selectividad (pérdidas de catalizador/contaminación del catalizador).
- 20 • Dificultad para manipular los componentes del catalizador en un entorno técnico: síntesis del catalizador-complejo, pre-mezcla, inertización, recuperación del catalizador o el ligando. Esto se debe principalmente al hecho de que los sistemas de la técnica anterior son sistemas catalizadores homogéneos. En consecuencia, están sujetos a las dificultades habituales asociadas con la manipulación de una masa de reacción que contiene los constituyentes activos en solución: la separación del catalizador y/o el ligando físicamente disuelto de la masa de reacción requiere operaciones unitarias completas y costosas.
- 25 • Duras condiciones de reacción, es decir temperaturas y presiones altas, que dan lugar a altas inversiones, mantenimiento y costes de energía.
- Costes y/o consumos elevados del activador/cocatalizador.
 - Mala estabilidad a largo plazo de los sistemas catalizadores heterogéneos de la técnica anterior.
- 30 • Susceptibilidad a cocatalizadores de calidades variables; este a menudo es el caso cuando se deben usar como activadores cantidades más grandes de compuestos relativamente malos (p. ej., ciertas variedades de MAO).

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador para oligomerización de etileno, que supera, o al menos minimice, los inconvenientes de la técnica anterior. Especialmente, se proporcionará un catalizador que evite el amplio espectro de los productos de OAL y que permita la producción selectiva de los productos económicamente más deseados 1-hexeno o 1-buteno, libres de co-productos no deseados. Además, el catalizador será muy estable y sólido sin pérdida de componentes catalizadores activos.

Adicionalmente, se proporcionará un procedimiento para la preparación de dicho catalizador, así como un procedimiento para la oligomerización de etileno usando dicho catalizador.

- 40 El primer objeto se consigue mediante un catalizador para la oligomerización de etileno, que comprende un soporte sólido funcionalizado, un ligando inmovilizado sobre el soporte sólido mediante enlaces químicos, en el que el ligando inmovilizado tiene la estructura $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-Y$ -soporte o $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-P(R_6)-Y$ -soporte, en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan de forma independiente de grupo alifático, grupo arilo, grupo amino y grupo de trimetilsililo, e Y es el grupo funcional del soporte o un derivado del mismo; y un compuesto de cromo que ha reaccionado con el ligando.

Preferentemente, el soporte sólido funcionalizado es un soporte orgánico o inorgánico.

Más preferido, el soporte sólido funcionalizado se functionaliza con un grupo amina, preferentemente un grupo de

amina primaria.

En una forma de realización, se proporciona un grupo espaciador entre el soporte sólido y el grupo funcional.

Preferentemente se proporciona que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ se seleccionan de forma independiente de metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, fenilo, bencilo, tolilo y xililo.

5 Además, se prefiere que -Y- sea -NH-.

En otra forma de realización, el compuesto de cromo está presente al menos en una cantidad necesaria para saturar todos los ligandos inmovilizados sobre el soporte.

De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para preparar un catalizador para la oligomerización de etileno, que comprende las etapas de:

10 (i) inmovilizar un ligando que tiene la estructura (R₁)(R₂)P-N(R₃)-P(R₄)-Cl o (R₁)(R₂)P-N(R₃)-P(R₄)-N(R₅)-P(R₆)X, siendo X un grupo saliente y seleccionándose R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and R₆ de forma independiente de grupo alifático, grupo arilo, grupo amino y grupo trimetilsililo, sobre un soporte sólido funcionalizado mediante enlaces químicos, y

(ii) hacer reaccionar un compuesto de cromo con el ligando inmovilizado.

15 Preferentemente, el compuesto de cromo se selecciona de sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr(II) o Cr(III).

En una realización preferida, el compuesto de cromo se selecciona de CrCl₃(THF)₃, acetilacetonato de Cr (III), octanoato de Cr (III), hexacarbonilo de cromo, 2-etilhexanoato de Cr (III) y (benceno)tricarbonil-cromo.

Más preferido es que el grupo funcional sea un grupo amina, preferentemente un grupo de amina primaria.

20 Además, X se selecciona, preferentemente, de Cl, Br o I.

Adicionalmente se proporciona un procedimiento para la oligomerización de etileno, que comprende la etapa de oligomerizar etileno en presencia del catalizador de la invención, siendo activado el catalizador por un cocatalizador.

25 Preferentemente, el cocatalizador se selecciona de trimetilaluminio, trietilaluminio, tirisopropilaluminio, triisobutilaluminio, etilaluminiosesquicloruro, dietilaluminiocloruro, etilaluminiodicloruro, metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos.

Incluso se prefiere que la proporción de Al/Cr sea de aproximadamente 0,1 a 1000, preferentemente de aproximadamente 2 a 200.

En una forma de realización preferida, la oligomerización se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 200 °C, preferentemente de 20 a 100 °C.

30 El procedimiento es, preferentemente, un procedimiento continuo y los tiempos promedio de residencia son entre 10 minutos y 20 horas, preferentemente de 1 a 10 horas.

Incluso se prefiere que el procedimiento se lleve a cabo en un reactor de tanque agitado, y reactor de flujo de lecho fijo o un reactor de columna de burbujas.

Por último, la oligomerización es, más preferentemente, una dimerización y/o trimerización de etileno.

35 Sorprendentemente, se descubrió que el catalizador de la invención supera significativamente los inconvenientes de la técnica anterior.

Especialmente, se puede conseguir una producción selectiva de 1-hexeno y/o 1-butano a partir de etileno con rendimientos altos, selectividades altas y altas purezas de producto sin distribución amplia indeseada del producto o formación de polietileno. Se ha demostrado que el catalizador es un catalizador muy estable, sólido y muy productivo. No se detectó filtración de componentes de catalizador activo, probablemente debido a los fuertes enlaces químicos del catalizador con el soporte sólido. Además, se puede conseguir una elevada flexibilidad del procedimiento sobre la tasa de producción, el control de la selectividad y el concepto del reactor. Además, se puede proporcionar un sencillo y directo diseño del procedimiento para la oligomerización debido al sistema inmovilizado.

40 En detalle, no es necesaria la etapa de separación y reciclado del catalizador (homogéneo). El catalizador propuesto proporciona bajos costes del catalizador/procedimiento debido a la alta estabilidad del catalizador. El catalizador puede reutilizarse de forma indefinida.

En otras palabras, la presente invención evita las dificultades generales de la catálisis homogénea, tales como la inactivación de la reacción, la separación del catalizador, la recuperación y reciclado, mediante inmovilización de un catalizador homogéneo muy estable y altamente selectivo sobre un soporte sólido. Esta inmovilización se consigue mediante enlaces químicos en lugar de mediante mera absorción física, lo que conduce a un sistema heterogéneo estable, que comprende el catalizador inicialmente homogéneo y un soporte orgánico o inorgánico adecuado. Por tanto, de acuerdo con la invención, las propiedades ventajosas del sistema catalizador homogéneo, tal como actividad alta y selectividad excelente por el producto deseado, se combinan con las propiedades preferidas de un sistema heterogéneo desde un punto de vista de la ingeniería química: sin separación del catalizador, sencillo lecho fijo o diseño reactivo de la suspensión y facilidad de operación.

10 Otras ventajas y características de la materia sujeto de la presente invención se ilustran a continuación en la siguiente descripción detallada con referencia a las figuras adjuntas, en las que

la figura 1 ilustra la captación de etileno de un sistema catalizador de la trimerización de etileno inmovilizado (operación de secuenciación discontinua) en dependencia del tiempo de trimerización; y

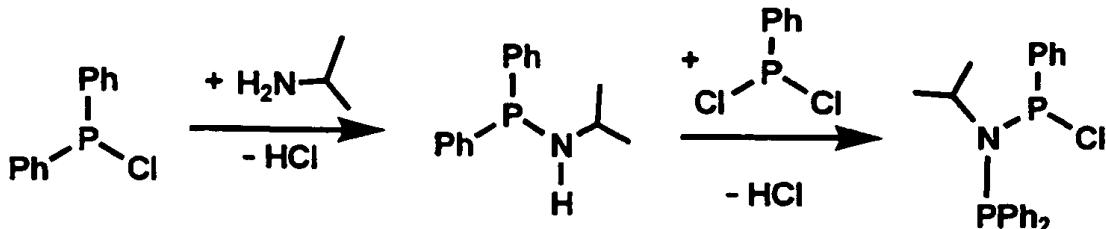
15 la figura 2 ilustra la influencia de diferentes procedimientos de activación del catalizador y de variaciones en la composición del activador sobre la velocidad de la reacción; consumo de etileno (gramos) frente al tiempo (minutos).

Preparación del catalizador

En una forma de realización típica de la invención, la primera etapa de la fabricación del catalizador comprende el suministro del ligando.

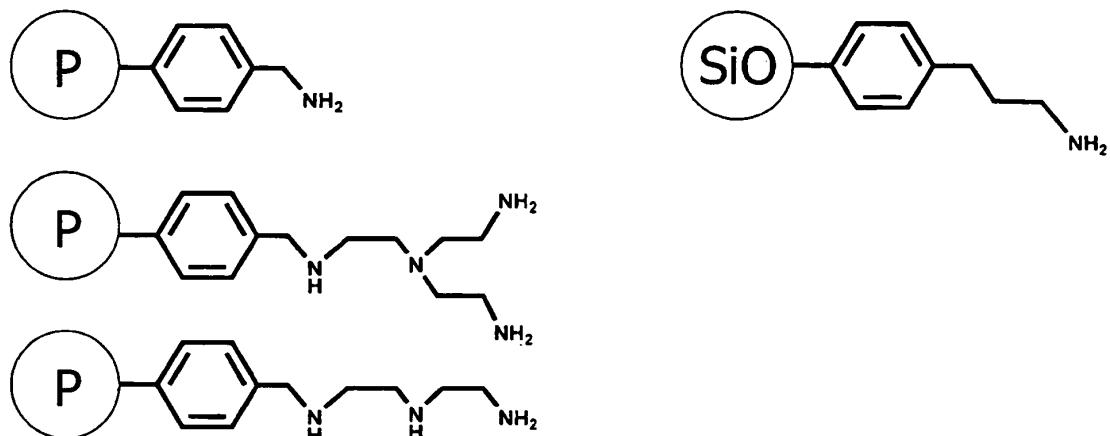
20 Un ejemplo preferido de dicho ligando es el compuesto $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$, en el que Ph significa fenilo y iPr indica un isopropilo. La síntesis de esta clase de compuestos se conoce y describe en, por ejemplo, R.J. Cross, T.H. Green, R. Keat, "Conformational Effects on P-N-P Coupling Constants in Diphosphinoamines and Related Compounds", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 1424-1428.

Como ejemplo, la síntesis del compuesto preferido se puede describir mediante la siguiente ecuación de reacción:



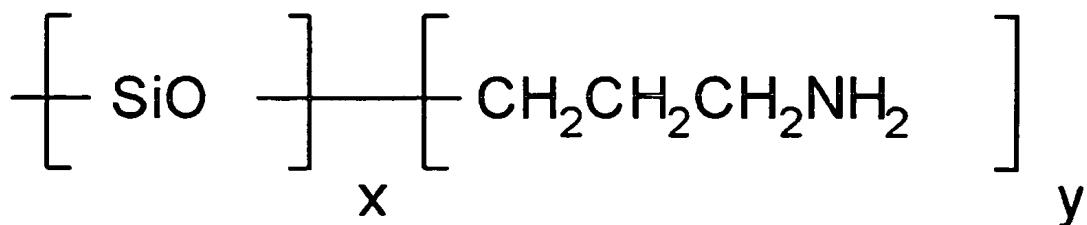
25

Después, el ligando se convierte en un sistema de ligando inmovilizado, normalmente a través de una reacción con un soporte funcionalizado con amina. El soporte puede consistir en un polímero (orgánico o inorgánico), un grupo espaciador y un grupo de amina primaria. Ejemplos típicos de soportes adecuados son



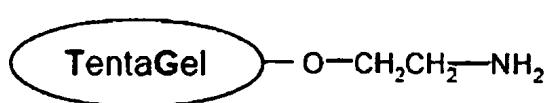
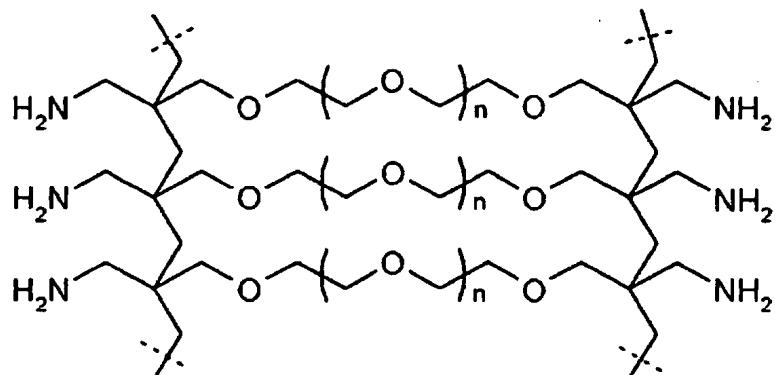
en los que (P) es una estructura de soporte polimérico y (SiO) es un ejemplo de un soporte inorgánico. El último puede basarse en, preferentemente, silicio o aluminio. El grupo fenilo se usa como espaciador.

Adicionalmente, los soportes adecuados pueden también ser



5

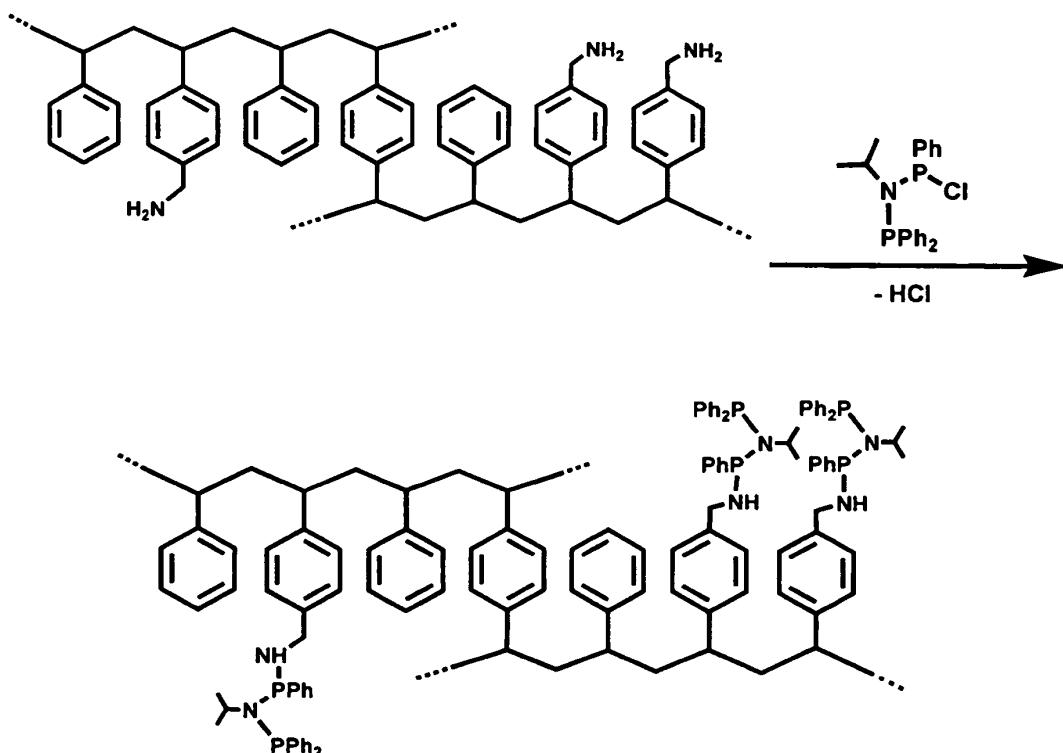
ChemMatrix®:



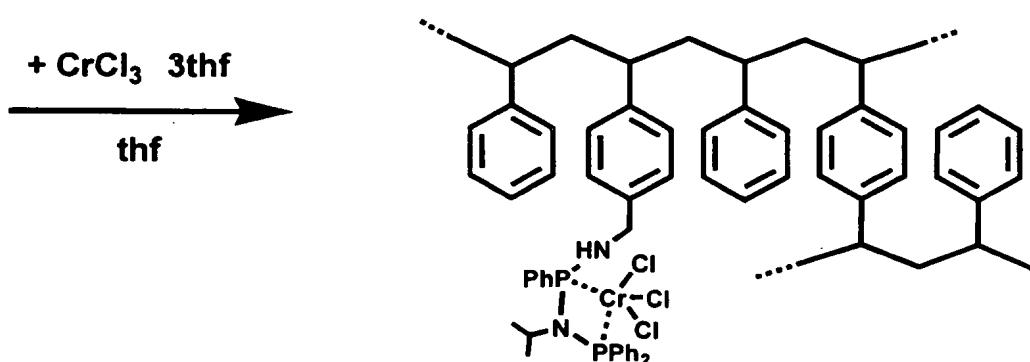
Tentagel® es un poliestireno reticulado con polietilenglicol injertado como cadena lateral. Tentagel® es una marca registrada de Rapp Polymere GmbH y ChemMatrix® es una marca registrada de Matrix Innovation, Inc.

Muchas de estas resinas están disponibles comercialmente.

En una forma de realización preferida de la invención, una resina de tris-2-(aminoetil)-poliestireno (100-200 mallas, 5 1% reticulado con divinilbenceno (DVB), 0,6-1,0 mmol de amina/g) se hace reaccionar con el ligando de acuerdo con el esquema siguiente:



10 Posteriormente, la resina modificada sufre una reacción con un compuesto de cromo, para dar el complejo catalizador, inmovilizado mediante el enlace del ligando con la estructura polimérica. En el ejemplo siguiente, $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{thf})_3$ se usa como fuente de cromo (thf= tetrahidrofurano):



El compuesto de cromo se añade en una cantidad de al menos la concentración requerida para saturar todo el

ligando-especie inmovilizado fijado a la estructura polimérica. Esto significa, en este ejemplo concreto, que $\text{CrCl}_3^*(\text{thf})_3$ se añade en exceso de 1 mmol por g de resina. Cualquier otro Cr (II) o Cr (III)- sal orgánica o inorgánica o complejo de coordinación u organometálico también se puede usar como fuente de cromo

Este sistema de catalizador inmovilizado es totalmente equivalente a su homólogo homogéneo y exhibe exactamente la misma selectividad de 1-hexeno.

Activación del catalizador

El catalizador activo se prepara combinando el catalizador de la etapa anterior con un cocatalizador, preferentemente trimetilaluminio, trietylaluminio, tirisopropilaluminio, triisobutilaluminio, etilaluminiosesquicloruro, diethylaluminiocloruro, etilaluminiodicloruro, metilaluminoxano (MAO) o una mezcla de los mismos. La preparación se realiza en gas inerte seco (nitrógeno o argón) o etileno seco. El cocatalizador, también denominado activador, también se puede preparar mediante hidrólisis parcial de cualquiera de los compuestos puros mencionados con anterioridad usando cantidades bien definidas de agua, preferentemente 0,1-2000 ppm en peso de agua. Normalmente, el cocatalizador se añade como una solución en tolueno, de modo que da como resultado una proporción de Al/Cr entre 0,1 y 1000 mol/mol. La proporción preferente de Al/Cr es de 2 a 200 mol/mol.

El disolvente tolueno se puede sustituir por otros disolventes, tal como hidrocarburos aromáticos distintos al tolueno (benceno, etilbenceno, cumeneno, xilenos, mesitileno etc.), hidrocarburos alifáticos (tanto de cadena lineal como cíclica, p. ej., hexano, octano, ciclohexano), olefinas de cadena lineal como hexeno, hepteno, octeno etc., o éteres como, por ejemplo, dietiléter o tetrahidrofurano.

En general, la función del cocatalizador es activar el complejo de Cr fijado al ligando inmovilizado. Más probablemente, la función de amina secundaria en el catalizador se desprotona tras el contacto con el cocatalizador y el centro de cromo está alquilado, de modo que comienza la reacción catalítica.

Procedimiento de oligomerización de α -olefina

El catalizador se somete a una fase de gas o de etileno seco a presiones entre 0,1 y 20 MPa, preferentemente de 1 y 5 MPa, en un reactor a presión adecuado, bien como una pasta/suspensión agitada en el disolvente o como un lecho fijo de fase sólida. En el último caso, el lecho fijo del catalizador se expone a un flujo de disolvente saturado de etileno con una cantidad bien definida de cocatalizador. Como alternativa, se puede usar un reactor de lecho percolador de tres fases que contiene las perlas de catalizador, el disolvente con un cocatalizador de concentración definida y una corriente de etileno. En caso de que se prefiera un reactor de pasta, se deberán proporcionar algunos medios para agitación, como, por ejemplo, un agitador adecuado. Como alternativa, el lecho de pasta se puede agitar mediante la propia corriente de gas etileno, por ejemplo en un sistema de columna con burbujas. Se puede conseguir eliminar calor mediante refrigeradores internos o externos/intercambiadores de calor, mediante el calor de evaporación latente del disolvente (disolvente de ebullición) o controlando la temperatura a través de las temperaturas del flujo del reactante.

Para resumir, el reactor puede ser de cualquier tipo adecuado para proporcionar suficiente contacto entre el gas, el líquido y la fase sólida, tal como reactores de columna con burbujas, reactores de pasta-de tanque en agitación, reactores de flujo de lecho fijo con inyección de etileno fijo o distribuido, y similares.

Las temperaturas de reacción preferidas están entre 10 y 200 °C, el régimen de temperatura más preferido es de 20 a 100 °C. Los tiempos medios de residencia y las distribuciones del tiempo de residencia (en caso de un proceso continuo) se escogen de modo que se consiga suficiente conversión a selectividades altas. Los tiempos medios de residencia típicos están entre 10 minutos y 20 horas (dependiendo de la presión y la temperatura). El intervalo preferido es de 1 a 10 horas.

Usando el sistema catalizador inmovilizado descrito, el procedimiento produce 1-hexeno con una productividad alta, selectividad alta y purezas del producto (p. ej., 1-hexeno) muy elevadas. Además, no se observó prácticamente formación de polímero. En función de la composición exacta del cocatalizador, la temperatura, la presión y el tiempo de residencia, se puede maximizar el rendimiento de 1-hexeno o se puede co-producir C6 junto con 1-buteno. En general, fácilmente se pueden conseguir rendimientos de C6 en un exceso de 85-90% en peso con selectividades de 1-hexeno (dentro de la fracción total de C6) en un exceso de 99% en peso.

Más sorprendentemente, se ha descubierto que el sistema catalizador inmovilizado muestra estabilidad prácticamente ilimitada, es decir no se observó absolutamente ninguna desactivación sobre tiempos prolongados en la corriente (Fig. 1). Esto es infrecuente para procedimientos que implican oligomerización de etileno, ya que en los sistemas de la técnica anterior, la formación de subproductos de cadena larga o incluso poliméricos bloquearía inevitablemente los centros catalíticos activos sobre la superficie del catalizador heterogéneo. Normalmente, esto tiene como resultado una desactivación casi inmediata y total del catalizador. En contraste con ello, el catalizador

de acuerdo con la presente invención no puede nada de su actividad y selectividad, con independencia del tiempo de su uso en condiciones de síntesis y con independencia de la frecuencia con la que se interrumpe el procedimiento continuo o discontinuo de secuenciación. El reactor se puede incluso abrir y la reacción se puede reiniciar sin comprometer el rendimiento del catalizador. Sin duda alguna, esta solidez se debe a la extremadamente alta selectividad del catalizador, de modo que se evita cualquier subproducto que, a su vez, produciría, de otro modo, efectos adversos con respecto al rendimiento.

La actividad del catalizador se puede ajustar controlando cuidadosamente la cantidad de cocatalizador parcialmente hidrolizado en la solución del activador. Por ejemplo, la actividad se puede potenciar considerablemente añadiendo tolueno, que contiene cantidades pequeñas de agua, a una solución de trietilaluminio (TEA)/tolueno, de modo que tenga como resultado una concentración total de agua entre 0,1 y 20000 ppm en peso, preferentemente de 1 a 10000 ppm en peso. Asimismo, la activación del catalizador en etileno en lugar de gases inertes (Ar, N₂) conducirá a un incremento de la actividad.

Además, la actividad del catalizador también se puede potenciar añadiendo compuestos donantes de electrones, tales como compuestos aromáticos ricos en electrones, por ejemplo bencenos sustituidos con alquilo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del catalizador

Inmovilización del ligando

Se añadieron 2,2 g de Ph₂P(Pr)P(Ph)Cl a una mezcla de 3 g de resina de tris-2-(aminoethyl)-poliestireno (100-200 mallas, 1% reticulado con DVB, 0,6-1,0 mmol de amina/g), 20 ml de dietiléter y 5 ml de trietilamina. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 3 días, tras lo cual se formó un precipitado adicional. Tras la filtración, el residuo se lavó 3 veces con metanol, 2 veces con dietiléter y se secó al vacío para dar 2,95 g del ligando inmovilizado.

Formación del complejo de cromo

Una solución de 100 mg de CrCl₃·(thf)₃ en 5 ml de tetrahidrofurano (thf) se añadió a una suspensión de 500 mg del ligando inmovilizado en 10 ml de thf, tras lo cual el color de las perlas cambió lentamente de amarillo claro a verde. Tras agitación adicional durante 24 horas a temperatura ambiente, se obtuvieron las perlas mediante filtración, se lavaron 3 veces con thf, 2 veces con tolueno y se secaron al vacío para dar 590 mg del complejo insoluble.

Ejemplo 2: Trimerización de etileno

Un reactor a presión de 300 ml, se equipó con un tubo de inmersión, un sistema de filtración interno, un termopozo, un agitador para atrapamiento de gas, una bobina de refrigeración, unidades de control de la temperatura, presión y la velocidad del agitador (todos ellos conectados a un sistema de adquisición de datos), se inertizó con argón seco y se cargó con 100 ml de tolueno anhídrico. Se añadieron 0,5 g de las perlas catalizadoras y 4 ml de solución de trietilamonio (TEA) 1,9 mol/l en tolueno.

El reactor se selló, se presurizó con 3 MPa en etileno seco y se calentó hasta 65 °C. En agitación a 200 rpm, se monitorizó el consumo de etileno mediante el sistema de adquisición de datos y una balanza electrónica pesando constantemente el cilindro de presión de etileno. Tras un tiempo de residencia de 5 horas, la reacción en la fase líquida se inactivó mediante transferencia del líquido de la invención a través del sistema de filtración interno a un vaso de cristal, cargado con aproximadamente 100 ml de agua acidificada con HCl (para inactivar el TEA).

Las perlas catalizadoras permanecieron en el reactor para su uso posterior sin tratamiento adicional.

Toda la fase de gas del espacio aéreo del reactor se cuantificó con un medidor de gas calibrado y, después, se recogió cuantitativamente en una bolsa de gas purgado y evacuado. Tras la separación de la fase de producto orgánico líquido, se determinó la masa total mediante pesado. Posteriormente, la composición de la fase orgánica se analizó mediante GC/FID. La fase de gas recogido anteriormente se analizó por separado mediante GC/FID. En base a los datos medidos, la balanza de masas se cerró y se determinaron los rendimientos y selectividades globales. Los rendimientos de 1-hexeno siempre fueron en un exceso del 85% en peso y las selectividades de 1-hexeno superiores al 99% en peso en la fracción C6 total.

El procedimiento se reinició con frecuencia usando el mismo catalizador, sólo añadiendo tolueno anhidro fresco, una solución de TEA/tolueno y 3 MPa de etileno, estableciendo de forma eficaz una operación discontinua de secuenciación a largo plazo.

La Fig. 1 muestra el consumo de etileno como una función del tiempo en la corriente. Las marcas verticales indican

los tiempos de reacción-terminación y el posterior reinicio. La reacción se inicia relativamente despacio a $t= 0$ h, pero, después de varios días, se acelera hasta una tasa de crecimiento constante de 1-hexeno. La reacción continúa de forma indefinida sin ninguna pérdida de selectividad.

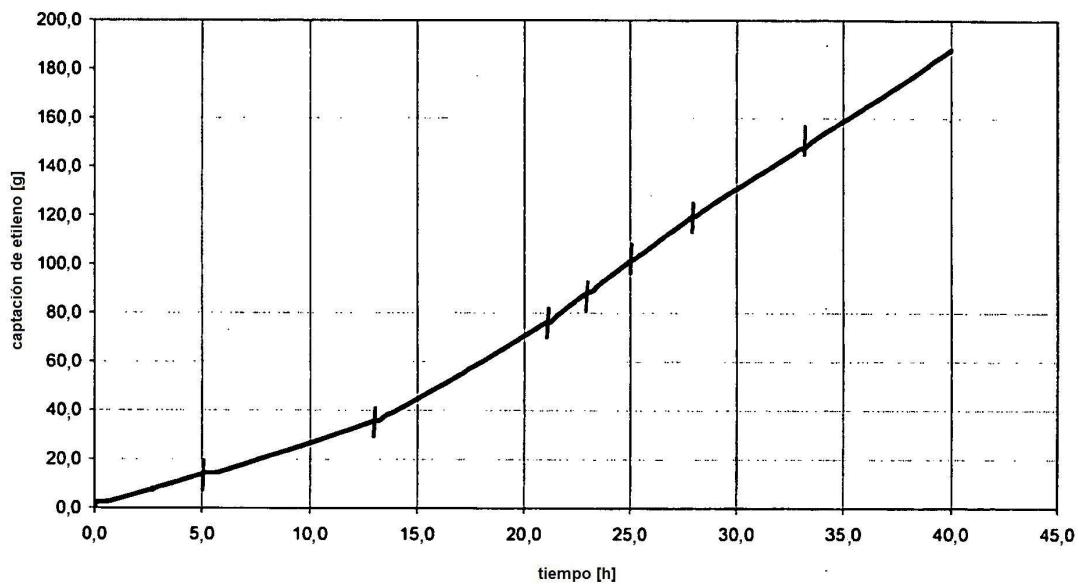
- 5 En el experimento visualizado en la figura 1, la tasa de reacción global se ajustó deliberadamente a un nivel bastante bajo. Esto se realizó únicamente para asegurar que se podían garantizar las condiciones del procedimiento bien controladas y estrictamente isotérmicas durante todo el ciclo experimental, de modo que se cumplen los requisitos de la buena práctica científica, es decir, no se realizarán cambios de varios parámetros al mismo tiempo.
- 10 No obstante, la figura 2 muestra que la tasa de producción de 1-hexeno se puede ajustar en un amplio intervalo controlando cuidadosamente las condiciones de activación y la composición del activador. De hecho, la tasa de reacción se puede incrementar a una selectividad constante hasta cifras que sólo están limitadas por más consideraciones de ingeniería química, como, por ejemplo, el calor máximo de reacción que se puede eliminar por unidad de tiempo dentro de un sistema reactor dado.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un catalizador para la oligomerización de etileno, que comprende un soporte sólido funcionalizado, un ligando inmovilizado sobre el soporte sólido mediante enlaces químicos, en el que el ligando inmovilizado tiene la estructura $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-Y$ -soporte o $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-P(R_6)-Y$ -soporte, en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan de forma independiente de grupo alifático, grupo arilo, grupo amino y grupo de trimetilsililo, e Y es el grupo funcional del soporte o un derivado del mismo; y un compuesto de cromo que ha reaccionado con el ligando.
- 10 2.- Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte sólido funcionalizado es un soporte orgánico o inorgánico.
- 10 3.- Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el soporte sólido funcionalizado está funcionalizado con un grupo amina, preferentemente un grupo de amina primaria.
- 15 4.- Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que un grupo espaciador es proporcionado entre el soporte sólido y el grupo funcional.
- 15 5.- Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son seleccionados de forma independiente de metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, fenilo, bencilo, tolilo y xililo.
- 15 6.- Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que - Y - es -NH-.
- 20 7.- Un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de cromo está presente en una cantidad necesaria para saturar todos los ligandos inmovilizados sobre el soporte.
- 20 8.- Un procedimiento para preparar un catalizador para la oligomerización de etileno, que comprende las etapas de:
- 20 (i) inmovilizar un ligando que tiene la estructura $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-Cl$ o $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-P(R_6)X$, siendo X un grupo saliente y seleccionándose R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 de forma independiente de grupo alifático, grupo arilo, grupo amino y grupo trimetilsililo, sobre un soporte sólido funcionalizado mediante enlaces químicos,
- 25 y
- 25 (ii) hacer reaccionar un compuesto de cromo con el ligando inmovilizado.
- 25 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto de cromo es seleccionado de sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr(II) o Cr (III).
- 30 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto de cromo es seleccionado de $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetonato de Cr (III), octanoato de Cr (III), hexacarbonilo de cromo, 2-etilhexanoato de Cr (III) y (benceno)tricarbonil-cromo.
- 30 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el grupo funcional es un grupo amina, preferentemente un grupo de amina primaria.
- 30 12.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que X es seleccionado de Cl, Br o I.
- 35 13.- Un procedimiento para la oligomerización de etileno, que comprende la etapa de oligomerizar etileno en presencia del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, siendo activado el catalizador por un cocatalizador.
- 35 14.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el cocatalizador es seleccionado de trimetilaluminio, trietylaluminio, tirisopropilaluminio, triisobutilaluminio, etilaluminiosesquicloruro, dietilaluminiocloruro, etilaluminiodicloruro, metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos.
- 40 15.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la proporción de Al/Cr es de aproximadamente 0,1 a 1000, preferentemente de aproximadamente 2 a 200.
- 40 16.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la oligomerización se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 200 °C, preferentemente de 20 a 100 °C.
- 45 17.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que el procedimiento es un procedimiento continuo y los tiempos medios de residencia están entre 10 minutos y 20 horas, preferentemente de 1 a 10 horas.
- 45 18.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en el que el procedimiento se lleva

a cabo en un reactor con tanque de agitación, un reactor de flujo de lecho fijo o un reactor de columna en burbujas.

19.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en el que la oligomerización es una dimerización y/o trimerización de etileno.

Figura 1**Figura 2**