

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 218**

51 Int. Cl.:
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09005212 .7**
- 96 Fecha de presentación: **09.04.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2239056**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE CATALIZADOR Y PROCEDIMIENTO PARA LA OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2011

73 Titular/es:
**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. BOX 5101
11422 RIYADH, SA y
LINDE AG**

72 Inventor/es:
**Wöhl, Anina;
Rosenthal, Uwe;
Müller, H., Bernd;
Peulecke, Normen;
Peitz, Stephan;
Müller Wolfgang;
Bölt, Heinz;
Meiswinkel, Andreas;
Aluri, Bhaskar Reddy;
Al-Hazmi, Mohammed H.;
Al-Masned, Mohammed H.;
Al-Eidan, Khalid y
Mosa, Fuad**

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).

ES 2 371 218 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de catalizador y procedimiento para la oligomerización de etileno

Los procedimientos existentes para la producción de alfa-olefinas lineales (AOL), que incluyen 1-hexeno y 1-octeno de calidad comonomérica, se basan en la oligomerización del etileno. Estos procedimientos tienen en común que conducen a una distribución de los productos de oligómeros de etileno de longitud de cadena 4, 6, 8, etcétera. Esto se debe a un mecanismo químico que está ampliamente determinado por etapas de reacción de crecimiento y desplazamiento de cadenas competidoras, lo que conduce a una distribución de los productos de Schulz-Flory o Poisson.

Desde el punto de vista mercadotécnico, esta distribución de los productos plantea un formidable desafío para el productor de toda la gama de alfa-olefinas. La razón es que cada sector del mercado abastecido presenta un comportamiento muy diferente en términos de tamaño y crecimiento del mercado, geografía, fragmentación, etc. Por lo tanto, al productor le resulta muy difícil adaptarse a las necesidades del mercado, pues parte del espectro de productos podría tener una alta demanda en un contexto económico dado, mientras que, al mismo tiempo, otros cortes de productos podrían no ser comercializables en absoluto o sólo en un nicho marginal. Actualmente, el producto AOL de mayor valor es el 1-hexeno de calidad comonomérica para la industria polimérica.

Así pues, la producción ex profeso de las AOL más viables económicamente, i.e., 1-hexeno de calidad comonomérica, parece muy deseable. Para cumplir los requisitos relativos a las altas selectividades de C6, se han desarrollado nuevos procedimientos. Chevron Phillips (para una revisión exhaustiva, 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) ha encargado un procedimiento comercial selectivo de C6.

Además, el documento WO 03/053891 A1 revela sistemas catalizadores de trimerización de etileno selectivos basados en cromo, comúnmente, del tipo CrCl₃(bis-(2-difenilfosfin-etil)amina)/MAO (metilaluminoxano). También se revelaron variaciones de la estructura de los ligandos (p.ej., bis(2-dietilfosfin-etil)amina, pentametildietilentriamina, etc.). Sin embargo, la totalidad de estos complejos genera cantidades considerables de productos secundarios no deseados, tales como AOL distintas del 1-hexeno, así como ceras y polietileno.

Un gran volumen de publicaciones científicas y bibliografía de patentes describe el uso de complejos orgánicos metálicos basados en cromo con ligandos que presentan la estructura de PNP básica (por ejemplo, ligandos de bis(difenilfosfin)amina), véase D. 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; 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; M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, "Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands", *Chem. Commun.*, 2005, 622–624; 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; A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Isolation of a Cationic Chromium(II) Species in a Catalytic System for Ethylene Tri- and Tetramerization", *Organometallics* 2006, 25, 715–718; T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J.E. Bercaw, "Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium-Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metal-lacyclic Intermediates", *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1304–1305; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "Ethylene Trimerization Catalysts Based on Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand Having ortho-Methoxyaryl or ortho-Thiomethoxy Substituents: Well-Defined Catalyst Precursors and Investigations of the Mechanism", *Organometallics* 2006, 25, 2743–2749; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization: Synthetic and Structural Studies of Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyaryl Substituents", *Organometallics* 2006, 25, 2733–2742; P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, "Nitrogen-Linked Diphosphine Ligands with Ethers Attached to Nitrogen for Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization", *Organometallics* 2006, 25, 5255–5260; solicitudes de patente de Sasol WO 2004/056479, WO 2004/056479, EP 02 794 480.0, EP 02 794 479.2; S. Kuhlmann, C. Paetz, C. Haegele, K. Blann, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor – Proof of concept and kinetic aspects", *J. Catal.* 2009, 262, 83–91, o la estructura SNS, 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; 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; C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson,

S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "The Question of the Cr– Oxidation State in the {Cr(SNS)} Catalyst for Selective Ethylene Trimerization: An Unanticipated Re–Oxidation Pathway", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7050–7053, tanto para la trimerización como la tetramerización de etileno.

5 Las cantidades excesivas de MAO se usan más comúnmente como activador/cocatalizador. Esto se hace especialmente evidente en un estudio cinético reciente de S. Kuhlmann, C. Paetz, C. Haegele, K. Blann, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor – Proof of concept and kinetic aspects", *J. Catal.* 2009, 262, 83–91, en el que se empleó una proporción de Al⁺ (en forma de MAO o de MAO modificado) con respecto de Cr⁺ de hasta 8.100 mol/mol. Aunque las cantidades necesarias del precursor de cromo (p.ej.: acetilacetato de cromo) son impresionantemente bajas, debido a las elevadísimas actividades catalíticas publicadas en estos estudios, esta ventaja se convierte finalmente en una desventaja: las concentraciones muy bajas del componente activo del catalizador vuelven al sistema sumamente susceptible a las cantidades traza mínimas de inhibidores y venenos de catalizador que son inherentemente inevitables en un entorno técnico. Éstos pueden ser impurezas de materias primas, disolvente o aditivos auxiliares (p.ej., agua, oxígeno, compuestos de azufre, productos de corrosión, etc.). Para evitar el envenenamiento o la desactivación, se necesitan cantidades excesivas de un eliminador, por ejemplo, MAO. Así pues, los costes aparentemente bajos del componente activo del catalizador están siendo compensados en exceso por el coste de las enormes cantidades de eliminador/cocatalizador/activador.

20 Aunque la mayoría de los estudios publicados se basan en complejos de Cr–PNP, algunos tratan otros ligandos, p.ej., los de fórmula general (R1)(R2)P–X–P(R3)(R4), en la que X es un grupo puente orgánico divalente (véase el documento WO 2005/039758 A1, "Catalytic Trimerization of Olefinic Monomers") o tratan complejos totalmente diferentes, tales como titanocenos (véase H. Hagen, W. P.Kretschmer, F. R. van Buren, B. Hessen, D. A. van Oeffelen, "Selective ethylene trimerization: A study into the mechanism and the reduction of PE formation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 248 (2006) 237–247. En cualquier caso, el principal problema siempre es la selectividad y la minimización de la formación de polietileno.

25 El enfoque más avanzado del problema se reveló recientemente en el documento WO 2009/006979 A2, en el que se describe un sistema catalítico para la trimerización selectiva de etileno. Este sistema catalítico comprende una fuente de cromo, un ligando que presenta una "estructura de PNPNH" y un cocatalizador/activador. En una realización común, la fuente de cromo es CrCl₃(THF)₃ (THF = tetrahidrofurano), el ligando de PNPNH es (Ph)₂P–N(i–Pr)–P(Ph)–N(i–Pr)–H (Ph = grupo fenilo, i–Pr = grupo isopropilo) y el cocatalizador es trietilaluminio (TEA). Usando este sistema catalítico para la trimerización de etileno, se consiguieron rendimientos de C6 en un exceso del 90% en peso con selectividades del 1–hexeno en la fracción de C6 de más del 99,5% en peso. Las temperaturas de procesamiento más bajas, i.e., 40–50°C, conducen a selectividades y rendimientos de 1–hexeno muy altas, mientras que las temperaturas superiores (65–90°C) favorecen la formación de pequeñas cantidades de olefinas de C4 como principales subproductos. Además, la actividad catalítica disminuye hasta cierto grado a medida que aumenta la temperatura de procesamiento, mientras que, simultáneamente, la selectividad del 1–hexeno permanece excepcionalmente elevada.

35 Aunque el sistema catalítico del documento WO 2009/006979 A2 funciona muy bien a bajas temperaturas de procesamiento (p.ej., 40–50°C) y estas condiciones suaves podrían ser ventajosas en ciertos entornos técnicos, en otros casos, todavía podría ser deseable realizar el procedimiento a temperaturas más elevadas.

40 Las temperaturas más elevadas permitirían utilizar la entalpía de evaporación del disolvente o de los constituyentes del disolvente adecuado para enfriar la masa de reacción en la reacción de trimerización de etileno exotérmica. Este efecto de enfriamiento es especialmente útil, pues la incorporación de superficies de intercambio térmico en contacto directo con la masa de reacción es menos ventajosa en estos procedimientos, debido a que estas superficies son propensas a la contaminación provocada por la formación de ceras o polímeros en condiciones anómalas.

45 Los catalizadores y los procedimientos selectivos de trimerización de etileno revelados hasta el momento en la bibliografía científica y de patentes deben enfrentarse a los siguientes desafíos:

- Bajas selectividades por el producto deseado 1–hexeno (subproductos no deseados procedentes de canales de reacciones laterales).
- 50 • Purezas limitadas de los productos, i.e., las selectividades en el corte de C6 (isomerización, formación de olefinas ramificadas, etc.).
- Formación de ceras, i.e. formación de productos con un alto número de carbonos de cadena larga y pesada.
- Formación de polímeros (polietileno, PE ramificado y/o entrecruzado); esto conduce a una pérdida considerable del rendimiento de los productos y a una contaminación del equipo.

- Bajas velocidades de renovación / actividad catalítica que provocan un alto coste por Kg. de producto.
- Alto coste del catalizador o de los ligandos.
- Complicada síntesis de los ligandos, que provoca una escasa disponibilidad y un alto coste del catalizador.
- 5 • Susceptibilidad del rendimiento del catalizador en términos tanto de actividad como de selectividad a las impurezas en cantidades traza (pérdidas/envenenamiento de catalizador).
- Difícil manejo de los componentes del catalizador en un entorno técnico (síntesis compleja del catalizador, premezclado, inertización, recuperación del catalizador o de los ligandos).
- Duras condiciones de reacción, i.e., altas temperaturas y presiones que provocan un alto coste de inversión, de mantenimiento y de energía.
- 10 • Elevado coste y/o consumo del cocatalizador/activador
- Susceptibilidad a las calidades variables de los co-catalizadores, habitualmente, cuando se deben usar como activadores cantidades mayores de compuestos definidos como relativamente enfermos (p.ej., ciertas variedades de MAO).
- 15 • Margen muy estrecho o inadecuado de operabilidad del sistema catalítico en términos de las condiciones del procedimiento, tales como temperatura, presión, tiempo de residencia, concentración del catalizador y similares.

20 Un objeto de la invención consiste en proporcionar una composición de catalizador y un procedimiento para la oligomerización de etileno que supere las desventajas de la técnica anterior y crear un sistema catalítico de la trimerización del etileno completamente nuevo de una selectividad sin precedentes y una actividad/frecuencia de renovación suficientemente altas para un procedimiento técnico. Además, la invención tiene como objetivo aumentar la flexibilidad del sistema catalítico en términos de condiciones límite impuestas por consideraciones de ingeniería química.

El primer objeto se consigue mediante una composición de catalizador según la reivindicación 1.

Las realizaciones preferidas se revelan en las reivindicaciones dependientes.

25 Preferiblemente, el compuesto de cromo se selecciona entre sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr (II) o Cr (III), preferiblemente, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, acetilacetato de Cr (III), octanoato de Cr (III), hexacarbonilo de cromo, 2-etilhexanoato de Cr (III), benceno(tricarbonil)-cromo o cloruro de Cr (III).

30 El modificador es preferiblemente cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetraetilamonio monohidratado, cloruro de tetraetilamonio, clorhidrato de isopropilamina, clorhidrato de trietilamina, cloruro de tetrapropilamonio, cloruro de tetra-*n*-butilamonio, bromuro de tetraetilamonio, clorhidrato de *p*-toluidina, cloruro de dimetildistearilamonio o cloruro de (tri-*n*-butil)-*n*-tetradecilfosfonio.

35 El modificador también se puede seleccionar entre sales de amonio o fosfonio basadas en aminas cíclicas como la piperidina. Se entenderá que la expresión "di-, tri- o multiunidades de unión" comprende, p.ej., *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina o etilbis(difenilfosfino), así como, para las tri- o multiunidades, compuestos según el tipo $\text{Y}(\text{HER})_n$ y $\text{Y}(\text{ER}_2)_n$ con $\text{E} = \text{N}$ o P , $n \geq 2$ e $\text{Y} =$ cualquier unidad (alquilo ramificado, cicloalquilo, arilo etc.) que une los sustituyentes $-\text{EHR}$ o $-\text{ER}_2$.

40 En otras palabras, la combinación de la fuente de cromo y del modificador puede dar como resultado complejos de amonio- y fosfonio-cromato del tipo $[\text{A}][\text{CrX}_4]$, $[\text{A}]_2[\text{CrX}_5]$ y $[\text{A}]_3[\text{CrX}_6]$ con $[\text{A}]=[\text{H}_4\text{E}]^+$, $[\text{H}_3\text{ER}]^+$, $[\text{H}_2\text{ER}_2]^+$, $[\text{HER}_3]^+$, $[\text{ER}_4]^+$, siendo E, X y R como se definen anteriormente. El activador o cocatalizador se selecciona entre trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminóxano (MAO) o mezclas de los mismos.

En una realización, la proporción molar de ligando/Cr es de 0,5 a 50, preferiblemente, de 0,8 a 2,0.

La proporción molar de Al/Cr es preferiblemente de 1:1 a 1.000:1, preferiblemente, de 10:1 a 200:1.

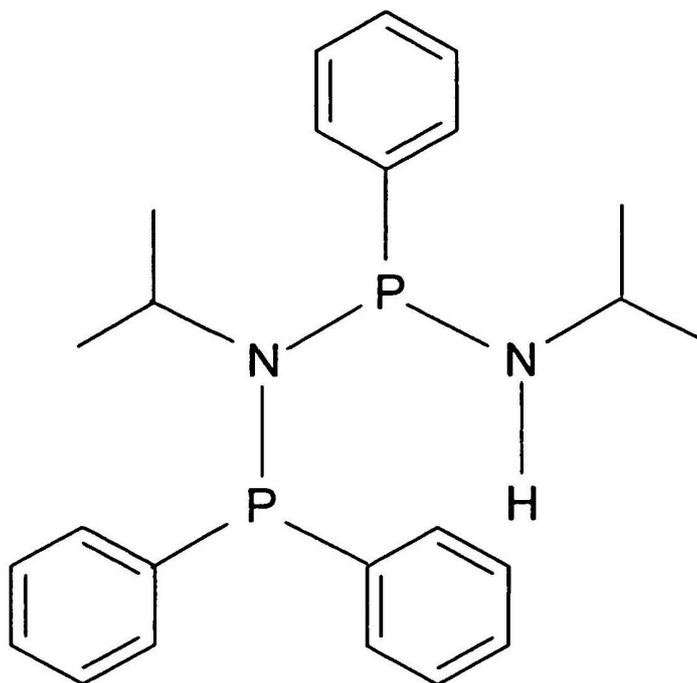
45 La proporción molar de modificador/Cr es, preferiblemente, de 1 a 20.

En otra realización, la proporción molar de Cr/haluro es de 1:1 y 1:20.

- 5 Como es evidente para cualquier experto en la técnica, los componentes para proporcionar la composición de catalizador se consideran más o menos los materiales iniciales, pero se pueden convertir cuando se mezclan los componentes para formar la composición de catalizador. A este respecto, la composición de catalizador según la presente invención también se puede ilustrar como que aquella contenible mediante la combinación de al menos los componentes (a), (b), (c) y (d).
- El segundo objeto se consigue mediante un procedimiento para la oligomerización de etileno que comprende someter una composición de catalizador según la invención a una fase gaseosa de etileno en un reactor y realizar una oligomerización.
- 10 Preferiblemente, la oligomerización se lleva a cabo a una presión de 100 a 20.000 kPa, preferiblemente, de 1.000 a 5.000 kPa.
- También se prefiere que la oligomerización se lleve a cabo a una temperatura de 10 a 200°C, preferible mente, de 20 a 100°C.
- Finalmente, el tiempo de residencia medio es preferiblemente de 10 minutos a 20 horas, preferiblemente, de 1 a 4 horas.
- 15 Sorprendentemente, se descubrió que los modificadores según lo definido anteriormente que introducen un haluro orgánico o inorgánico en el sistema catalítico son capaces de aumentar el rendimiento total de las composiciones de catalizador en gran medida. Esto se consigue probablemente mediante la formación de centros catalíticos completamente nuevos mediante la reacción de los catalizadores de Cr/ligando de PNPNH/activador con modificadores que portan haluro.
- 20 Además de aumentar el margen de operabilidad en cuanto a las condiciones del procedimiento, la invención también proporciona una mayor flexibilidad respecto a la actividad del sistema catalítico, afectando así a la productividad del procedimiento según lo deseado. A la vez que se mantienen niveles muy elevados de selectividad del 1-hexeno, es posible aumentar la productividad del procedimiento siempre y cuando lo permitan las velocidades de disipación del calor y de mezclado del procedimiento técnico. Por el contrario, si la disipación del calor es crítica,
- 25 es posible ajustar la actividad total del sistema catalítico para evitar posibles condiciones que estén fuera de control.
- Los procedimientos de la técnica anterior lo hacen simplemente mediante la disminución de las concentraciones totales de catalizador hasta niveles sumamente bajos. Sin embargo, esto requiere la adición de copiosas cantidades de cocatalizador/activador (p.ej., MAO), pues el activador también actúa como un eliminador de las cantidades traza de venenos o impurezas desactivadoras de catalizador, que abundan casi inevitablemente en los procedimientos técnicos reales.
- 30 La invención evita estas contrapartidas y restricciones proporcionando un amplio intervalo de flexibilidad en cuanto a la composición de catalizador que, a su vez, controla la productividad del procedimiento, la liberación de calor y la selectividad a cualquier nivel de temperatura deseado para el procedimiento en el ámbito definido por las propiedades químicas del sistema. Esta flexibilidad se consigue a niveles de concentración de catalizador fácilmente manejables y controlables en un entorno técnico.
- 35 El catalizador activo se prepara combinando la fuente de cromo y el ligando en un disolvente adecuado, de forma preferente, tolueno, 1-hexeno o ciclohexano, de modo que la concentración de cromo es de 0,001 a 100 mmol/l, preferiblemente, de entre 0,1 y 10 mmol/l y la proporción de ligando/Cr es de 0,5 a 50 mol/mol, preferiblemente, de entre 0,8 y 2,0 mol/mol. A continuación, se muestra un ejemplo para una estructura preferida del ligando que, en lo sucesivo, se denomina ligando de PNPNH.
- 40

5

10



15

El cocatalizador, de forma preferente, trietilaluminio o cualquier mezcla de trietilaluminio y MAO, se añade en forma de solución en tolueno para dar como resultado una proporción de Al/Cr de entre 1 y 1.000 mol/mol. La proporción de Al/Cr preferida es de 10 a 200 mol/mol.

El modificador se añade para dar como resultado una proporción de modificador/Cr de 0,01 a 100 mol/mol, de forma preferente, de 1 a 20 mol/mol.

20

Es posible sustituir el disolvente de tolueno por otros disolventes o mezclas de disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos distintos del tolueno (benceno, etilbenceno, cumeneno, xilenos, mesitileno, etc.), hidrocarburos alifáticos (tanto de cadena lineal como cíclicos, p.ej., hexano, octano, ciclohexano), olefinas de cadena lineal como el hexeno, hepteno, octeno, etc. o éteres como, por ejemplo, dietiléter o tetrahidrofurano. El más preferido es el 1-hexeno, porque éste también es el producto del procedimiento, y su uso como disolvente es ventajoso, porque simplifica enormemente las unidades de separación del procedimiento. Además, la solubilidad del eteno en 1-hexeno es incluso mejor que en tolueno.

25

Luego se somete la solución de catalizador a una fase gaseosa de eteno seco a presiones de entre 100 y 20.000 kPa, de forma preferente, de entre 1.000 y 8.000 kPa en un reactor a presión adecuado. El reactor puede ser de cualquier tipo adecuado para proporcionar un contacto suficiente entre la fase gaseosa y la fase líquida, tal como reactores de columna de burbujas, reactores de tanque agitado, reactores de flujo con inyección de etileno fija o distribuida y similares. La principal labor de la configuración del reactor seleccionado consiste en garantizar una transferencia de masa gaseosa a líquida suficientemente rápida como para evitar las restricciones de transferencia de fase, especialmente, a velocidades de conversión altas alcanzadas mediante composiciones de catalizador muy activas.

30

35

Las temperaturas de reacción preferidas están entre 10 y 200°C, siendo el régimen de temperaturas más preferido de 20 a 100°C. Los tiempos de residencia medios y las distribuciones de los tiempos de residencia (en el caso de un procedimiento continuo) se seleccionan para conseguir una conversión suficiente a selectividades altas. Los tiempos de residencia medios más comunes están entre 10 minutos y 20 horas (en función de la temperatura y de la presión). El intervalo preferido es de 1 a 4 horas.

40

En resumen, la presente invención proporciona las siguientes ventajas: producción de 1-hexeno con una alta velocidad de renovación y selectividad; alta reproductibilidad, i.e., el sistema catalítico es estable ante la interferencia producida por las impurezas y fluctuaciones de las condiciones del procedimiento; producción selectiva de 1-hexeno; ausencia de subproductos no deseados; los cocatalizadores caros, tales como MAO, se sustituyen totalmente o en gran medida por sustancias más baratas, preferiblemente, por trietilaluminio; los cocatalizadores propensos a sufrir inestabilidades de la calidad debido a su definición relativamente pura de la estructura química (MAO) son sustituidos parcial o totalmente por especies químicas bien definidas (trietilaluminio); no hay una amplia distribución de productos LAO; inhibición muy buena de formación de polímeros; condiciones suaves de reacción,

45

costes de inversión consecuentemente bajos para una planta a escala técnica, y costes energéticos y operativos bajos; permite un diseño del procedimiento sencillo y relativamente simple; las selectividades de C6 muy elevadas conducen a altas purzas de los productos sin la necesidad de realizar etapas de purificación adicionales en el tren de separación; fuentes de cromo baratas que se pueden obtener fácilmente; el sistema catalítico se puede perfeccionar para cumplir las condiciones límite definidas por el entorno técnico; amplía variabilidad de posibles condiciones operativas; fácil optimización de la actividad y la selectividad según necesidades variables; y preparación del catalizador simple y barata.

La presente invención tiene como objetivo principal mejorar la actividad del catalizador a la vez que mantiene, simultáneamente, altas selectividades/rendimientos como se conoce en la técnica anterior. Además, preferiblemente, se descubrió que es posible mejorar el comportamiento de muchos precursores de Cr que se pueden obtener fácilmente y son baratos cuando se añade un modificador. Esto es especialmente cierto para $\text{Cr}(\text{acac})_3$. El uso de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ con el ligando forma una solución física real (sin gradientes de concentración) de una fecha de caducidad casi ilimitada.

En el siguiente apartado de ejemplos, se ilustran otras ventajas y características de la presente invención con referencia a las figuras anexas, en el que las figuras 1–7 ilustran el consumo de etileno con el tiempo para los experimentos según los ejemplos 3 a 9.

Ejemplo 1: Trimerización de etileno usando el sistema catalítico de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ / PNPNH / TEA / $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ y $[\text{Net}_4]\text{Cl H}_2\text{O}$

Se sometió a una inertización con argón seco un reactor a presión de 300 ml dotado de un tubo de inmersión, pozo termométrico, agitador de arrastre de gases, serpentín de enfriamiento y unidades de control de la temperatura, la presión y la velocidad del agitador (todo conectado a un sistema de obtención de datos). Se mantuvo el suministro de eteno isobárico mediante un cilindro de aluminio con gas a presión sobre una balanza para controlar el consumo de eteno en el tiempo por medio de un sistema informatizado de obtención de datos.

Antes de realizar un experimento, se calentó el reactor hasta 100°C a una presión reducida durante varias horas para eliminar las trazas de agua, oxígeno e impurezas oxigenadas.

Para la preparación del catalizador, se pesaron cantidades adecuadas de ligando de PNPNH (61,4 mg de $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{iPr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{iPr})-\text{H}$, Ph = fenilo, iPr = isopropilo), precursor de cromo ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 37,5 mg) y el modificador de cloruro de tetrafenilfosfonio ($\text{P}(\text{Ph})_4\text{Cl}$, 37,7 mg) y se cargaron en un tubo de Schlenk bajo una atmósfera inerte. Se añadió un volumen de 100 ml de tolueno anhidro y se agitó la solución con un agitador magnético. Tras disolver el compuesto de Cr y el ligando, se añadió la cantidad necesaria de una solución de 1,9 mol/l de TEA en tolueno (3,7 ml). Se transfirió inmediatamente la solución al reactor y se inició la reacción.

Los volúmenes y las masas seleccionadas corresponden a una concentración de cromo de 1 mmol/l a una proporción de ligando y cromo de 1,5 mol/mol, una proporción de Al/Cr de 70 mol/mol y una proporción de $\text{P}(\text{Ph})_4\text{Cl}/\text{Cr}$ de 1,0 mol/mol.

Tras este procedimiento, se realizó una serie de reacciones de trimerización con una variación de la presión y de la temperatura. Además, se sustituyó el modificador de $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ por cloruro de tetraetilamonio monohidratado $[\text{Net}_4]\text{Cl H}_2\text{O}$ (18,5 mg) para una segunda serie experimental.

Tras el tiempo de residencia, se detuvo la reacción en fase líquida transfiriendo el inventario líquido por medio de la presión del etileno a un recipiente de vidrio relleno de aprox. 100 ml de agua. Se determinó el equilibrio másico del experimento mediante la cuantificación y el análisis de CG-FID del producto gaseoso y líquido por separado seguidos por la comparación con los datos de absorción de eteno.

En base a los datos medidos, se determinaron los rendimientos y las selectividades totales.

Sorprendentemente, se observa un rendimiento de 1-hexeno muy alto con cantidades traza de 1-buteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno. En los experimentos repetitivos realizados en condiciones limpias y bien definidas, no se observó ninguna formación de polímero apreciable. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de los experimentos de trimerización de etileno usando el sistema catalítico de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ / PNPNH / TEA / $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ y $[\text{Net}_4]\text{Cl}$ H_2O .

T (°C)	Presión (kPa)	Tiempo de residencia (min)	Modificador/Cr (mol/mol)	Rend. del producto (g)	Rend. de C4 (% en peso)	Rend. de C6 (% en peso)	Rend. de C10 (% en peso)	1-C6 en C6 (% en peso)
80	3.000	120	0	17,0	4,8	87,2	3,6	98,0
65	3.000	120	0	40,4	4,5	91,1	3,3	99,4
80	3.000	120	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 1$	36,5	4,5	88,0	1,2	97,9
80	5.000	60	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 1$	41,0	7,5	88,3	1,1	97,7
65	5.000	90	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 1$	53,7	4,8	90,3	3,0	98,5
65	3.000	120	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 1$	42,9	4,4	90,2	3,9	98,3
50 ¹	3.000	120	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 1$	55,4	1,7	94,0	4,0	99,4
80 ²	5.000	90	$[\text{Net}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 1$	50,3	4,6	88,1	3,6	98,0
65	3.000	90	$[\text{Net}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 1$	48,9	4,3	92,0	0,2	99,2
80	5.000	90	$[\text{Net}_4]\text{Cl}/\text{Cr} = 5$	42,6	5,4	88,0	3,8	98,5

¹ligando/Cr = 1,75, Al/Cr = 25; ²el modificador se añadió primero a TEA

Ejemplo 2: Trimerización de etileno con $\text{Cr}(\text{acac})_3$ / PNPNH / Modificador / TEA

5 Tras el procedimiento experimental descrito en el Ejemplo 1, se preparó el catalizador a partir de 72 mg de ligando de PNPNH, 0,1 mmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,3 mmol de los diversos modificadores que contienen halogenuro y 1,3 ml de solución de TEA 1,9M en tolueno. Entonces se llevó a cabo la prueba catalítica a 50°C y 3.000 kPa. Los resultados se muestran en la Tabla 2 en comparación con un experimento sin modificador y $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ como fuente de cromo.

10 Tabla 2: Resultados de los experimentos de trimerización de etileno usando el $\text{Cr}(\text{acac})_3$ / PNPNH / TEA / Modificador

T (°C)	Presión (kPa)	Tiempo de residencia (min)	Modificador	Producto (g)	Rend. de C4 (% en peso)	Rend. de C6 (% en peso)	Rend. de C10 (% en peso)	1-C6 en C6 (% en peso)
50 ¹	3.000	120	–	55,2	2,0	92,7	5,0	99,5
50	3.000	40	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}$	87,8	1,2	93,0	5,3	99,5
50	3.000	40	$[\text{PPh}_4]\text{Br}$	70,4	0,9	95,0	3,6	99,6
50	3.000	40	$[\text{PPh}_4]\text{I}$	15,2	1,4	96,2	1,7	99,0
50	3.000	60	$[\text{P}(n\text{-Bu})_3(\text{tetradecil})]\text{Cl}$	86,2	1,6	92,8	5,1	99,0
50	3.000	60	$[\text{NPr}_4]\text{Cl}$	58,3	2,2	91,7	5,5	99,2
50	3.000	60	$[\text{Net}_4]\text{Br}$	60,3	1,1	94,8	3,6	99,1
50	3.000	60	$[\text{P}(n\text{-Bu})_4]\text{Br}$	56,9	1,2	93,9	4,1	99,1
50	3.000	60	$[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Br}$	64,5	1,2	93,8	4,0	99,1

¹ $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ como fuente de cromo

Ejemplo 3: Trimerización de etileno usando el sistema catalítico de Cr(acac)₃ / PNPNH / TEA / [N(nBu)₄]Cl

Este ejemplo muestra cómo se puede aumentar enormemente el rendimiento total el sistema catalítico de acetilacetato de Cr (III)/PNPNH/TEA mediante el modificador de cloruro de tetra-*n*-butilamonio. El uso de acetilacetato de Cr(III) (Cr(acac)₃ corto) es especialmente atractivo debido a su disponibilidad y a su bajo precio. Además, esta fuente de cromo es fácilmente soluble en tolueno, evitando así la necesidad de tratar las suspensiones de los precursores durante la preparación del catalizador.

Tras el procedimiento experimental descrito en el Ejemplo 1, se preparó el catalizador a partir de 69 mg de ligando de PNPNH, 0,1 mmol de Cr(acac)₃, 0,3 mmol de [N(nBu)₄]Cl y 3 ml de una solución de TEA 1,9M en tolueno. Entonces se llevó a cabo la prueba catalítica a 55°C y 3.000 kPa. El resultado se muestra en la Fig. 1 en comparación con un experimento control sin el modificador. El análisis de CG muestra que la curva de consumo de eteno de la Fig.1 se puede convertir directamente en producción de 1-hexeno, pues se descartaron cuidadosamente las limitaciones cinéticas de la transferencia de fase y las selectividades de C6 muy altas (>92% en peso) y se alcanzaron selectividades de 1-hexeno en la fracción de C6 total de más del 98% en peso.

Ejemplo 4: Influencia de los modificadores [H₃N(iPr)]Cl, [HN(Et)₃]Cl y [N(nBu)₄]Cl en ciclohexano

Este ejemplo muestra cómo se puede producir 1-hexeno con altas actividades y selectividades en ciclohexano como disolvente, usando los modificadores de clorhidrato de isopropilamina, clorhidrato de trietilamina y cloruro de tetra-*n*-butilamonio. De nuevo, se volvieron a llevar a cabo las pruebas catalíticas siguiendo el procedimiento experimental del Ejemplo 1 a excepción de la sustitución del disolvente de tolueno por ciclohexano seco. Se preparó el catalizador a partir de 69 mg de ligando de PNPNH, 0,1 mmol de Cr(acac)₃, 0,3 mmol del modificador y 3 ml de solución de TEA 1,3M en heptano. Se seleccionaron condiciones experimentales como T = 55°C y P = 3.000 kPa.

El análisis de CG indica selectividades de C6 > 92% en peso y selectividades de 1-hexeno en la fracción de C6 total mayor del 98% en peso. La Fig. 2 muestra que la actividad catalítica se puede ajustar ventajosamente hasta niveles deseados, simplemente mediante una elección adecuada del modificador.

Ejemplo 5: Influencia del modificador de [H₃N(iPr)]Cl en tolueno

Como alternativa al Ejemplo 4, también se puede producir 1-hexeno con una alta selectividad mediante un catalizador muy activo en presencia de clorhidrato de isopropilamina usando tolueno como disolvente. Para este experimento, se disolvieron 69 mg de ligando de PNPNH, 0,1 mmol de CrCl₃(THF)₃, 0,1 mmol de [H₃N(iPr)]Cl y 1,5 ml de una solución de TEA 1,9M en tolueno en 100 ml de tolueno anhidro. Directamente, tras mezclar la solución de catalizador, se inició la reacción a 50°C y 3.000 kPa. Para comprobar la reproductibilidad y la consistencia, se repitió el experimento con 0,05 mmol de [H₃N(iPr)]Cl y una proporción constante de ligando/Cr, TEA/Cr y modificador/Cr. La Fig. 3 muestra que reducir la concentración de catalizador total a la mitad conduce a un actividad todavía mayor con respecto a la cantidad absoluta de catalizador usado. Esto es evidente por la curva 2 de absorción de eteno, que muestra niveles más altos que una mitad de la curva 1.

De nuevo, el análisis de CG muestra claramente que la curva de absorción de eteno se puede convertir directamente en la curva de formación de producto de 1-hexeno. Las selectividades de C6 fueron mayores del 92% en peso en todos los casos con selectividades de 1-hexeno en la fracción de C6 total mayor al 99% en peso.

Ejemplo 6: Influencia del modificador de [PPh₄]Cl en combinación con la fuente de cromo de acetilacetato de Cr (III).

Debido a que el acetilacetato de Cr(III) es una fuente de cromo especialmente ventajosa, se han hecho algunos esfuerzos en pruebas catalíticas usando este precursor de cromo en diversas condiciones de procesamiento. Para este ejemplo, se mezclaron 69 mg de ligando de PNPNH con 0,1 mmol de Cr(acac)₃, 0,4 mmol de [PPh₄]Cl, 3 ml de solución de TEA 1,9M en tolueno y 100 ml de tolueno anhidro. Se inició la reacción según lo descrito en los ejemplos anteriores. Se llevaron a cabo varias series a diversas temperaturas a una presión de eteno de 3.000 kPa. Los resultados del ejemplo se muestran en la Fig. 4 para 70 y 80°C. Aunque la actividad total a 80°C es algo inferior a 70°C, debido a la desactivación térmica parcial, las selectividades de 1-hexeno siguieron siendo excelentes en ambos casos. Las cifras de selectividad medidas mediante CG fueron las mismas que en los ejemplos anteriores.

Ejemplo 7: Influencia del modificador de clorhidrato de isopropilamonio con acetilacetato de Cr(III) en diversos disolventes: ciclohexano, 1-hexeno y tolueno

Este ejemplo demuestra el uso del disolvente más preferido 1-hexeno. El 1-hexeno no sólo es un ventajoso disolvente por ser idéntico al producto, sino porque además garantiza una alta actividad y selectividad como se

muestra en la Fig. 5. El 1-hexeno, junto con el ciclohexano, supera incluso al tolueno como disolvente. Para esta serie experimental, se mezclaron 69 mg de ligando de PNPNH con 0,1 mmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,3 mmol de $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ y 3,9 mmol de TEA en 100 ml del respectivo disolvente. La temperatura fue de 55°C y la presión del eteno se seleccionó en 3.000 kPa. El análisis de CG mostró las mismas excelentes selectividades totales del 1-hexeno que en los ejemplos anteriores.

5

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador que comprende:

(A) un catalizador activo preparado mediante la combinación de

(A1) un compuesto de cromo y

5 (A2) un ligando de estructura general $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$,

en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 se seleccionan independientemente entre alquilo(C_1-C_{10}), alquilo(C_1-C_{10}) sustituido, arilo y arilo sustituido,

(B) un modificador que contiene haluro orgánico o inorgánico; y

(C) un activador o cocatalizador,

10 en la que el modificador se selecciona entre sales de amonio o fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ con $E = N$ o P , $X = Cl$, Br o I y $R =$ alquilo, cicloalquilo, acilo, arilo, alquenilo, alquinilo o las correspondientes di-, tri- o multiunidades de unión; o el modificador se selecciona entre sales de amonio basadas en aminas cíclicas.

15 **2.** Composición de catalizador según la reivindicación 1, en la que el compuesto de cromo se selecciona entre sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de $Cr(II)$ o $Cr(III)$, preferiblemente, $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetonato de $Cr(III)$, octanoato de $Cr(III)$, hexacarbonilo de cromo, 2-etilhexanoato de $Cr(III)$, benceno(tricarbonil)-cromo o cloruro de $Cr(III)$.

20 **3.** Composición de catalizador según la reivindicación 1 ó 2, en la que el modificador se selecciona entre cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetraetilamonio monohidratado, cloruro de tetraetilamonio, clorhidrato de isopropilamina, clorhidrato de trietilamina, cloruro de tetrapropilamonio, cloruro de tetra-*n*-butilamonio, bromuro de tetraetilamonio, clorhidrato de *p*-toluidina, cloruro de dimetildiestearilamonio o cloruro de (tri-*n*-butil)-*n*-tetradecilfosfonio.

25 **4.** Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el activador o cocatalizador se selecciona entre trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos.

5. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción molar de ligando/ Cr es de 0,5 a 50, preferiblemente, de 0,8 a 2,0.

30 **6.** Composición de catalizador según la reivindicación 4, en la que la proporción molar de Al/Cr es de 1:1 a 1.000:1, preferiblemente de 10:1 a 200:1.

7. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción molar de ligando/ Cr es de 0,01 a 100, preferiblemente, de 1 a 20.

8. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción molar de Cr /haluro es de 1:1 a 1:20, preferiblemente, de 1:1 a 1:10.

35 **9.** Procedimiento para la oligomerización de etileno que comprende someter una composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a una fase gaseosa de etileno en un reactor y realizar una oligomerización.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la oligomerización se lleva a cabo a una presión de 100 a 20.000 kPa, preferiblemente, de 1.000 a 5.000 kPa.

40 **11.** Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que la oligomerización se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 200°C, preferiblemente, de 20 a 100°C.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el tiempo de residencia medio es de 10 minutos a 20 horas, preferiblemente, de 1 a 4 horas.

Fig. 1:

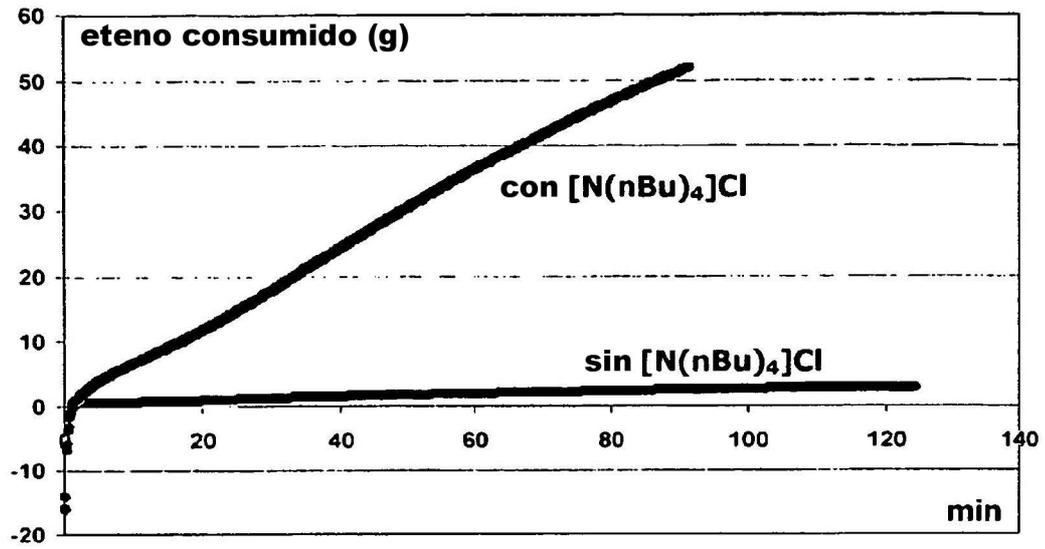


Fig. 2:

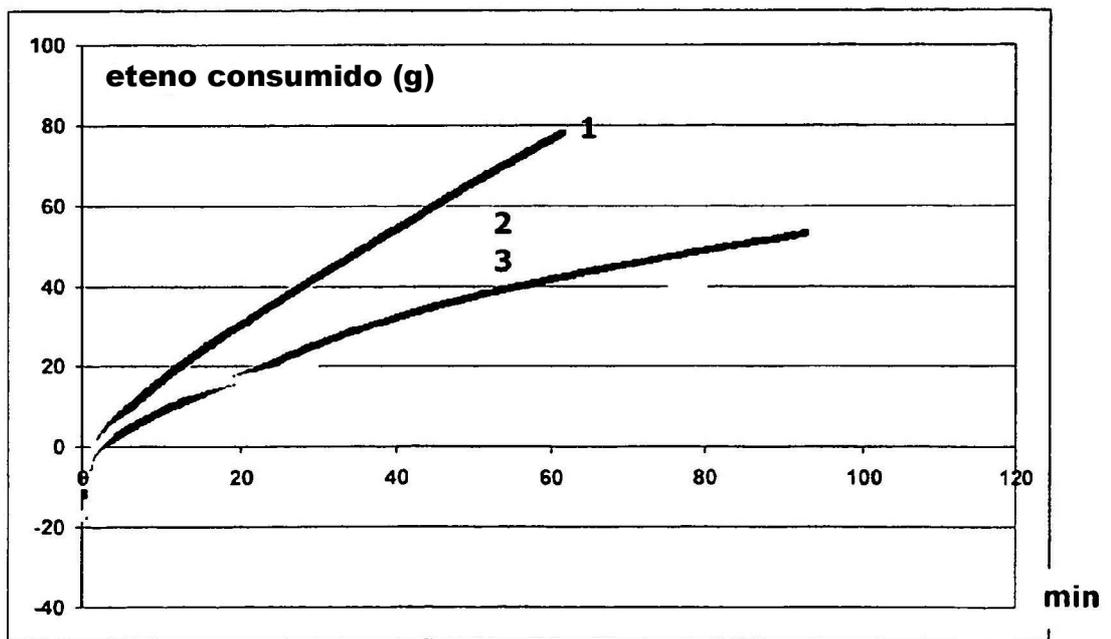


Fig. 3:

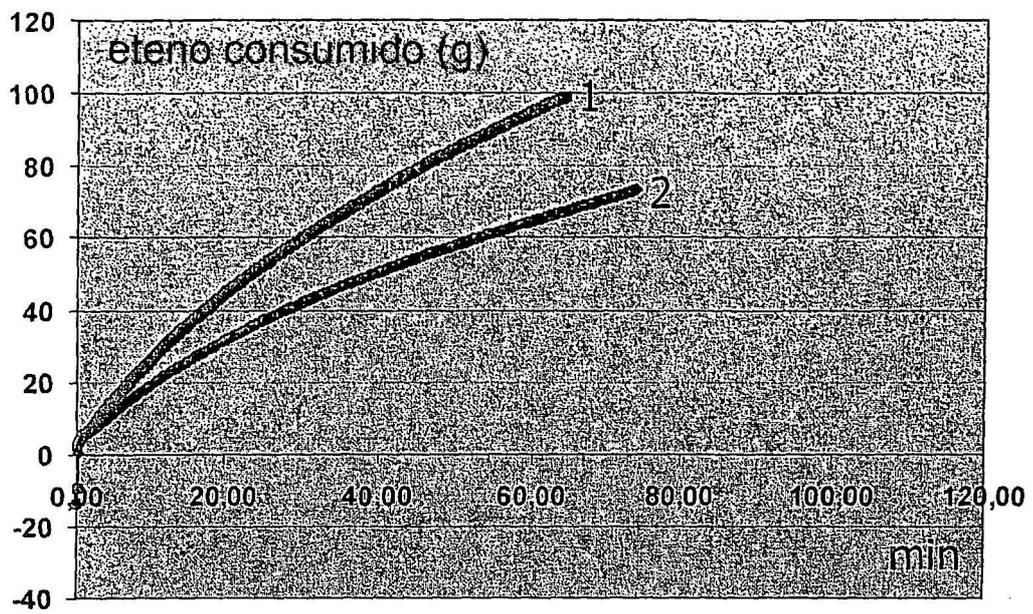


Fig.4

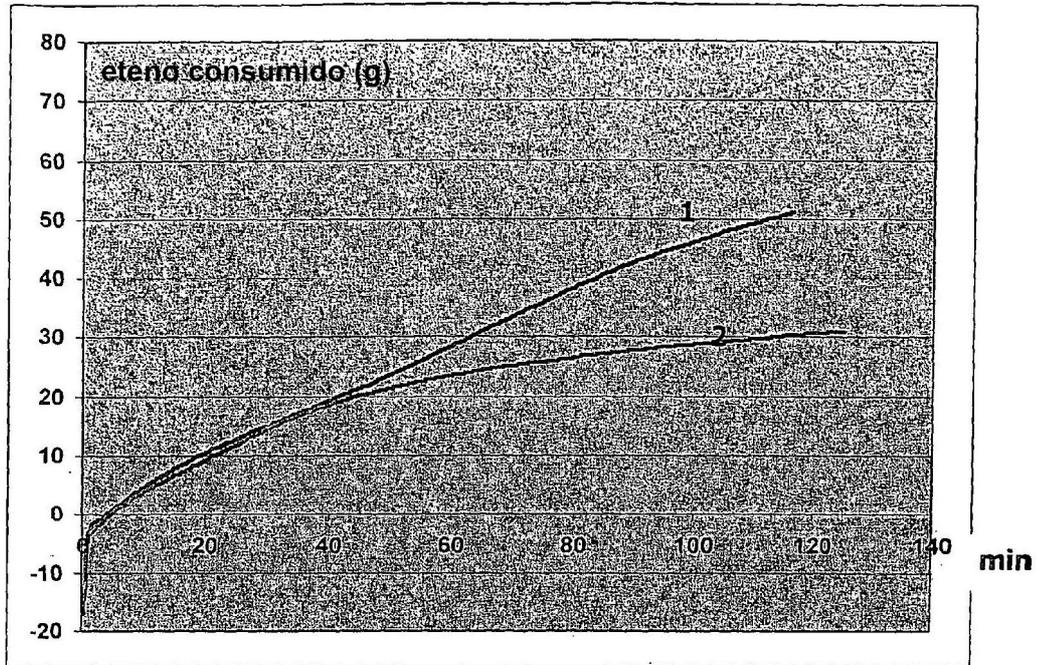


Fig.5

