

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 967**

51 Int. Cl.:
B01J 31/04 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)
C07C 2/30 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/16 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05761209 .5**
96 Fecha de presentación: **07.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1778399**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **CO-CATALIZADOR MEJORADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ALFA-OLEFINAS LINEALES.**

30 Prioridad:
20.08.2004 DE 102004040497

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.03.2012

73 Titular/es:
LINDE AG
KLOSTERHOFSTRASSE 1
80331 MÜNCHEN, DE y
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION

72 Inventor/es:
BÖLT, Heinz;
FRITZ, Peter, Matthias;
HACKNER, Holger;
ABURAQABAH, Atieh;
ZAHOR, Mohammed y
MOSA, Fuad

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 375 967 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

Co-catalizador mejorado para la producción de alfa-olefinas lineales.

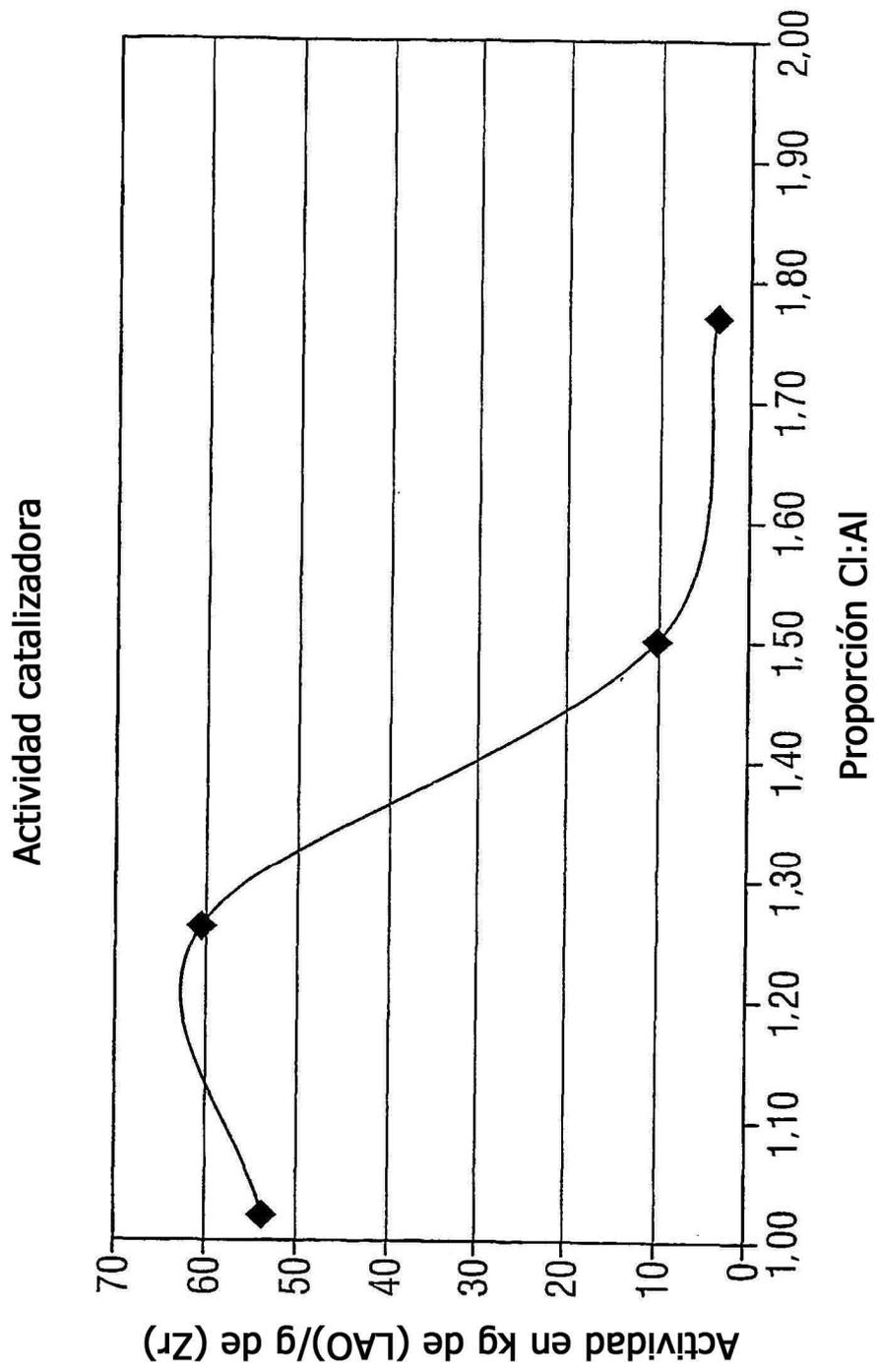
La invención se refiere a un catalizador homogéneo para la producción de alfa-olefinas lineales por oligomerización de etileno, que consiste en una sal de zirconio de ácidos orgánicos y un co-catalizador.

- 5 Las alfa-olefinas lineales (LAO), por ejemplo, aquellas con cuatro a 30 átomos de carbono, son compuestos que se usan ampliamente, por ejemplo, y son necesarios en grandes cantidades como co-monómeros para modificar las propiedades de poliolefinas o como material de partida para la producción de plastificantes, detergentes domésticos, agentes de flotación, emulsionantes, fluidos de perforación, sustancias tensioactivas y aceites sintéticos, masillas, y sellantes.
- 10 De acuerdo con las invenciones descritas en el acta de inventores de la Unión Soviética 1042701 A, la solicitud de patente italiana no aceptada ITA24498A/79 y las patentes alemanas DE4338414 y DE4338416, la oligomerización de etileno en C4-C30 LAO se realiza en un disolvente orgánico de 60 a 80°C y presiones de 2,0 a 4,0 MPa. Se usan tolueno, benceno o heptano como medios de reacción. Todos estos procedimientos hacen uso de catalizadores que consisten en una sal de zirconio de un ácido orgánico y uno de los alquilaluminios $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ o
- 15 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ como co-catalizador. Para evitar que sucedan reacciones secundarias no deseadas, es necesario terminar la oligomerización inmediatamente al dejar la mezcla de reacción el reactor. El catalizador se desactiva por la adición de un compuesto de oxígeno polar (H_2O , metanol, etanol, ácidos carboxílicos, etc.) a la mezcla de reacción y después se separa de la mezcla por adsorción en un gel de óxido de aluminio regenerable. El catalizador desactivado debe remplazarse por material fresco.
- 20 El elevado precio de la sal de zirconio significa que el catalizador representa una proporción considerable de los costes de operación de los procedimientos. Una mayor actividad del catalizador (expresada en kg de producto LAO/g de Zr) provoca un menor consumo y por tanto una viabilidad económica aumentada de la producción de LAO a causa de los costes de operación y, debido a la consiguiente posible reducción en el tamaño de los aparatos para almacenar, distribuir, desactivar y retirar el catalizador, también se reducen los costes de capital.
- 25 El documento US 2002/147375A1 describe un procedimiento para la preparación de alfa-olefinas lineales de bajo peso molecular que tiene de 4 a 24 átomos de carbono, que comprende oligomerizar etileno en un disolvente alifático o aromático inerte en presencia de un catalizador. El catalizador comprende un compuesto de zirconio y un co-catalizador de alquilaluminio y/o haluro de alquilaluminio.
- 30 El documento US 4.966.874 describe alfa-olefinas lineales que se preparan por la oligomerización de etileno usando un sistema catalizador de dos componentes. Un componente del mismo es un alquilmetal seleccionado, por ejemplo, entre R_2AlX , en el que R es alquilo C1 - C20 y X es Cl o Br.
- El documento FR 2.689.500 describe un procedimiento para la oligomerización de etileno utilizando un catalizador de un compuesto de zirconio y un co-catalizador basado en aluminio de fórmula R_nX_{3-n} .
- 35 El documento US 4.434.312 describe un catalizador para la oligomerización de etileno que comprende un haluro de dialquilaluminio y un dihaluro de monoalquilaluminio.
- El documento US 5.449.850 describe la preparación de olefinas por oligomerización de etileno usando un sistema catalizador que comprende un alquilmetal seleccionado entre el grupo de R_2AlX , RAiX_2 , $\text{R}_3\text{Al}_2\text{X}_3$ y R_3Al siendo R alquilo C1 - C20 y siendo X Cl o Br.
- 40 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es aumentar la actividad del catalizador hasta ahora usado para la producción de LAO modificando la composición química del mismo de tal modo que se consiga un consumo inferior del catalizador sin ninguna disminución en la calidad del producto.
- Este objeto se consigue por el catalizador de la reivindicación 1. Se describen realizaciones preferidas en las sub-reivindicaciones.
- 45 El documento DE4338414 describe un sistema catalizador que se usa apropiadamente en relación con el procedimiento explicado en el mismo. El compuesto de zirconio tiene la fórmula química ZrCl_mX_n , en la que $m + n = 4$, $0 \leq m \leq 2$ y X indica un carboxilato derivado de un ácido graso C4 a C9. El compuesto $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ha demostrado ser un co-catalizador particularmente ventajoso en la práctica, dando lugar a una actividad catalizadora de 10 kg de (LAO) por 1 g de (Zr).
- 50 Se ha descubierto que el parámetro decisivo que determina el nivel de actividad catalizadora es la proporción molar de cloro a aluminio en el co-catalizador. Dada la selección adecuada de esta proporción, pueden conseguirse valores considerablemente mayores de 10 kg de (LAO)/g de (Zr). La pureza del producto se mejora simultáneamente.

5 En la Figura, la actividad catalizadora está representada como una función de la proporción de Cl:Al en el co-catalizador. Partiendo de una actividad de 10 kg de (LAO)/g de (Zr) a una proporción de Cl:Al de 1,5, correspondiente a la técnica previa $(Al_2Cl_3(C_2H_5)_3)$, la actividad se eleva rápidamente según baja el valor de la proporción hasta que, a Cl:Al = 1,26, está aproximadamente al 500% por encima de la técnica previa. La actividad después disminuye lentamente de nuevo hasta alcanzar un valor de aproximadamente 54 kg de (LAO)/g de (Zr) a Cl:Al = 1,02. Si se usan proporciones de Cl:Al de más de 1,5, la actividad disminuye. A Cl:Al = 1,77, es solamente de 3,1 kg de (LAO)/g de (Zr).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un catalizador homogéneo para la producción de alfa-olefinas lineales por oligomerización de etileno, que consiste en una sal de zirconio de ácidos orgánicos y un co-catalizador, **caracterizado porque** el co-catalizador se produce en forma de una mezcla de alquilaluminio(s) y cloruro de aluminio (AlCl_3), en la que la proporción molar de cloro a aluminio en el co-catalizador se ajusta a un valor entre 1,0 y 1,5.
- 2.- Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el co-catalizador se produce en forma de una mezcla de los alquilaluminios $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y/o $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y/o $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y/o $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ y cloruro de aluminio (AlCl_3).
- 10 3.- Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la proporción de cloro a aluminio en el co-catalizador se ajusta a un valor entre 1,0 y 1,3.



Figura