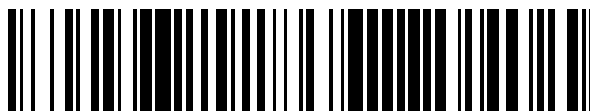


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 707**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2011 E 11154663 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2489431**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una composición catalítica para oligomerización de etileno y unidad de preformación de composición de catalizador respectiva**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2013

73 Titular/es:

**LINDE AG (50.0%)
Klosterhofstrasse 1
80331 München, DE y
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WÖHL, ANINA;
MÜLLER, WOLFGANG;
BÖLT, HEINZ;
MEISWINKEL, ANDREAS;
ROSENTHAL, UWE;
MÜLLER, BERND;
PEULECKE, NORMEN;
THALLER, CHRISTIAN;
HARFF, MARCO;
PEITZ, STEPHAN;
MOSA, FUAD;
AL-HAZMI, MOHAMMED H. y
AZAM, SHAHID**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 409 707 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

Procedimiento de preparación de una composición catalítica para oligomerización de etileno y unidad de pre-formación de composición de catalizador respectiva.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición catalítica para la oligomerización de etileno y una unidad de pre-formación de composición de catalizador respectiva.

Los sistemas catalíticos y los procedimientos para la oligomerización de etileno, en particular para la trimerización selectiva de etileno a 1-hexeno y/o la tetramerización a 1-octeno, se han descrito en numerosas publicaciones científicas y documentos de patente.

10 Por ejemplo, en el documento EP 1 578 531 B1 se desvela un procedimiento para la tetramerización de etileno a 1-octeno, utilizando un sistema catalítico que comprende una fuente de cromo, un co-catalizador o activador (típicamente un compuesto de organoaluminio) y un ligando heteroatómico que caracteriza, al menos en algunas realizaciones, típicamente una cadena principal de PNP.

15 El documento WO 2009/068157 A1 revela cómo se puede usar control de la selectividad entre tri- y tetramerización de etileno en un procedimiento de oligomerización, dirigido a la producción de 1-hexeno o 1-octeno, respectivamente. Este procedimiento está basado en los resultados de investigación mecanicista que sugieren poderosamente la importancia de complejos de cromo binucleares/metalaciclos de cromo como origen de dicho comportamiento de selectividad.

20 El documento WO 2009/006979 A2 describe un procedimiento y sistema catalítico correspondiente para la di-, tri- y / o tetramerización de etileno, basado en un complejo de cromo con un ligando heteroatómico, que caracteriza típicamente una cadena principal de PNPNH y es activado por un compuesto de organoaluminio tal como, por ej., triálquilaluminio o metilaluminoxano. Entre otras realizaciones posibles de esta invención, se usa preferiblemente $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ (thf = tetrahidrofurano) como fuente de cromo.

25 El documento WO 2009/121456 A1 explica cómo dicho sistema catalítico puede ser inmovilizado con éxito en, por ejemplo, una matriz de poliestireno reticulada, que proporciona de manera eficaz una versión heterogénea muy estable y selectiva del sistema catalítico desvelado en el documento WO 2009/006979 A2.

30 El documento EP 2 239 056 A1 describe una composición catalítica y un procedimiento para oligomerización, en particular para la trimerización selectiva de etileno a 1-hexeno, usando una modificación del sistema catalítico desvelado en el documento WO 2009/006979 A2. Aunque contando también con tipos de ligandos que caracterizan la cadena principal de PNPNH, estos sistemas modificados muestran distintas ventajas sobre las composiciones catalíticas originales en términos de estabilidad, actividad, selectividad y la ventana admisible de parámetros del procedimiento relativos a la operabilidad en un entorno técnico.

35 Según el documento EP 2 239 056 A1, se usan modificadores que contienen halógeno diferentes de compuestos de Cr, junto con, por ejemplo, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (acac = acetilacetato), el ligando de PNPNH y trietilaluminio como activador. Son modificadores típicos, por ej., halogenoides de tetraarilfosfonio o tetraalquilamonio, preferentemente los cloruros. Por contraste a los sistemas catalíticos usando $\text{CrCl}_3(\text{thf})_3$ como fuente de cromo, estos sistemas modificados permiten un ajuste libre e independiente de la proporción de cromo /halógeno / aluminio. Esto es una estrategia muy ventajosa, puesto que las investigaciones mecánicas básicas han mostrado que el halógeno es un constituyente indispensable de las especies catalíticamente activas, influyendo así en la realización catalítica total.

40 Sin embargo, las composiciones catalíticas conocidas en la técnica, especialmente a partir del documento EP 2 239 056 A1, que comprenden un compuesto de cromo, un ligando, un modificador y un activador, muestran diversas desventajas:

- Algunos de los componentes de los catalizadores son solamente poco solubles preferiblemente, en los disolventes aromáticos del procedimiento. Esto es especialmente verdad para el modificador que, sin embargo, es un ingrediente indispensable del sistema.
- 45 - Todos los constituyentes catalíticos necesitan ser medidos de manera meticulosa en el reactor a fin de que se ajuste muy precisamente la productividad y evitar fugas térmicas. Este requerimiento prohíbe el uso de sistemas en suspensión o cualquier sistema para manipular sólidos. En su lugar, los componentes catalíticos se deberían introducir en el reactor mediante bombas de dosificación.
- Para altas productividades y altas selectividades, la composición catalítica requiere ser definida precisamente en términos de concentración total de cromo y teniendo en cuenta en particular las relaciones molares de ligando/cromo, aluminio/cromo y modificador/cromo.
- 50

- La preparación del catalizador homogéneo completo, que comprende los cuatro componentes, no es factible en un entorno técnico, debido a la degradación del catalizador en un periodo de tiempo de igual a o mayor que aproximadamente un día. Esta degradación da como resultado el deterioro de la actividad y la formación de

cera/polímero aumentada. Los componentes catalíticos se mezclan y después se transfieren inmediatamente al reactor de oligomerización para evitar la descomposición del sistema catalítico, que conduce al deterioro de actividades y formación de subproductos.

5 El documento WO 81/02422 A1 y Robinson et al., Journal of Inclusion Phenomena, vol. 6, páginas 263 - 266, desvelan clatratos líquidos.

10 El documento US 5.550.306 A desvela un procedimiento para la dimerización, co-dimerización u oligomerización de al menos una olefina que comprende poner en contacto la olefina con al menos un compuesto de níquel mezclado o complejo con al menos una fosfina terciaria, disolviéndose dicho compuesto al menos parcialmente en un medio iónico no acuoso, resultando dicho medio de poner en contacto al menos un hidrocarburo aromático con al menos un haluro de aluminio y/o con al menos un haluro de amonio cuaternario y/o al menos un haluro de fosfonio cuaternario.

15 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de preparación de una composición catalítica para la oligomerización de etileno y una unidad de pre-formación de composición catalítica respectiva que supera las desventajas de la técnica anterior, en el que la composición catalítica puede ser medida especialmente fácilmente y de una manera fiable en un reactor de oligomerización.

El primer objeto se consigue por un procedimiento de preparación de una composición catalítica para la oligomerización de etileno que comprende las etapas:

20 a) preparar en un disolvente una primera disolución por mezcla de un co-catalizador y un modificador, en la que el co-catalizador se selecciona de trialkilaluminio, sesquicloruro de alquilaluminio, cloruro de dialkilaluminio, dicloruro de alquilaluminio, en la que el alquilo es preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o isobutilo, metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos y en la que el modificador es seleccionado de sales de amonio o fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ o HX o RX 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 puente o sales de amonio basadas en aminas cíclicas;

25 b) añadir un compuesto de cromo y un ligando a la primera disolución obtenida en la etapa a) para obtener una segunda disolución y

c) mezclar opcionalmente la segunda disolución obtenida en la etapa b) durante 10 segundos a 5 horas, preferiblemente 0,5 horas a 2,5 horas.

30 Preferiblemente, el compuesto de cromo es seleccionado de sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de $Cr(II)$ o $Cr(III)$, preferiblemente $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetato de $Cr(III)$, octanoato de $Cr(III)$, cromo hexacarbonilo, 2-etilhexanoato de $Cr(III)$, benceno(tricarbonil)-cromo o cloruro de $Cr(III)$.

Más preferiblemente, el ligando tiene la 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 de: halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo C_1-C_{10} , alquilo C_1-C_{10} sustituido, arilo y arilo sustituido. Un ligando preferido es por ejemplo $Ph_2PN(iPr)P(Ph)N(iPr)H$.

35 También se prefiere que el compuesto de cromo y el ligando se añadan a la primera disolución obtenida en la etapa a) de manera simultánea, preferiblemente disueltos en un segundo disolvente.

40 En una realización preferida, el primer y/o segundo disolvente es un disolvente aromático o alifático o mezclas de los mismos, preferiblemente tolueno, benceno, etilbenceno, cumeneno, xilenos, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, olefinas, tales como hexeno, hepteno, octeno o éteres, tales como dietil éter o tetrahidrofurano, más preferiblemente un disolvente aromático, lo más preferiblemente tolueno.

En una realización lo más preferida, el co-catalizador es trialkilaluminio (AlR'_3 con $R' =$ alquilo o arilo) y el modificador es una sal de amonio o fosfonio del tipo $[ER_4]X$, que resulta después de la mezcla en un producto de reacción con la fórmula $[ER_4][Al_2R'_6X]^*(disolvente)_n$ con $0 \leq n \leq 100$, preferiblemente $1 \leq n \leq 20$, según el esquema de reacción:



Se prefiere que la relación molar ligando/Cr sea de 0,5 a 50, preferiblemente de 0,8 a 2,0.

Más preferido, la relación molar Al/Cr es de 1,0 a 1.000, preferiblemente de 10 a 100.

Lo más preferiblemente, la relación molar modificador/Cr es de 0,1 a 100, preferiblemente de 1 a 20.

50 Según la invención también es una unidad de pre-formación de composición catalítica de preparación de una composición catalítica para la oligomerización de etileno, comprendiendo la composición catalítica un compuesto de cromo, un ligando, un modificador y un co-catalizador, en la que la unidad comprende un primer recipiente que contiene una disolución de co-catalizador y modificador, un segundo recipiente que contiene un compuesto de

romo y ligando, estando conectado el primer y segundo recipiente por conductos, teniendo opcionalmente cada uno bombas de dosificación, a una unidad de mezcla, estando conectada la unidad de mezcla por un conducto, que tiene opcionalmente una bomba de dosificación, a un reactor de oligomerización.

5 Es evidente que para el compuesto de cromo, se tiene que seleccionar el ligando, el modificador y el co-catalizador se tienen que seleccionar los compuestos como se desveló anteriormente.

Finalmente, se prefiere que la unidad de mezcla sea un recipiente que comprenda medios de agitación.

En una realización lo más preferida, el modificador utilizado de preparación de la composición catalítica no es un compuesto de cromo, especialmente un compuesto de cromo que no contiene haluro.

10 Sorprendentemente, se encontró que se podía proporcionar un procedimiento inventivo y una unidad de pre-formación dando como resultado la preparación de una composición catalítica homogénea optimizada que muestra máxima estabilidad, selectividad y actividad. También, esta composición catalítica homogénea es fácil de manipular desde una perspectiva de ingeniería química, que significa que es soluble de manera suficiente en el disolvente del procedimiento (típicamente tolueno) a fin de que se pueda medir fácilmente en el reactor de oligomerización, preferentemente por bombas de dosificación. Una disolución de la composición catalítica muestra una vida media suficiente.

15 Se encontró sorprendentemente que la mezcla simple de los cuatro componentes catalíticos, factible como puede parecer a escala laboratorio, no es adecuada para un procedimiento a escala técnica. Los modificadores como, por ejemplo, cloruro de tetrafenilfosfonio o cloruro de tetraalquilamonio, son sólo poco solubles especialmente en disolventes aromáticos. En un procedimiento técnico, esto implicaría la necesidad de sistemas de manipulación de suspensiones para conseguir una reproducibilidad razonable acerca de la dosificación de catalizador. Claramente, es indispensable un sistema dosificador de catalizador muy preciso para el procedimiento, debido a que el equilibrio exotermicidad/calor y conversión/selectividad son funciones fuertes de concentración de catalizador y, así, se requiere equilibrar de una manera muy discreta.

20 Preparar una disolución catalítica de los cuatro componentes en un recipiente de almacenamiento y dosificar la disolución en el reactor de oligomerización no es opción técnica, debido a que la disolución catalítica no es completamente estable en el periodo de tiempo intrínseco dictado por el sistema recipiente de almacenamiento/dosificación. Esto es debido a que, como en muchos sistema catalíticos homogéneos, la especie activa se está formando sólo en presencia del agente reaccionante, es decir, el etileno. En ausencia de etileno, la especie catalíticamente activa empieza a descomponerse con el tiempo. Esto conduce a la pérdida de actividad y selectividad o en el peor de los casos a reacciones secundarias no deseadas e incontrolables como polimerización. La vida media del catalizador pre-mezclado completo en tolueno de los catalizadores de la técnica anterior es sólo de unas horas. Por consiguiente, la preparación temprana del sistema catalítico completo no sería adecuada para un procedimiento técnico.

25 La presente invención alivia los problemas de la técnica anterior considerablemente preparando primero disoluciones madre, es decir, una primera disolución madre que contiene co-catalizador y modificador, y al menos una disolución madre más que comprende compuesto de cromo y/o ligando, que acaba siendo absolutamente estable en el periodo de tiempo de interés en un procedimiento técnico.

30 En otras palabras, el procedimiento inventivo fija como objetivo especialmente aspectos de ingeniería química, es decir se proporciona un procedimiento para la preparación de una composición catalítica respectiva de una manera tecnológicamente factible, es decir, que asegure suficiente estabilidad catalítica antes de inyección a la zona de reacción, asegurando solubilidad de los componentes catalíticos, evitándose la manipulación de sólidos/suspensión, permitiendo el uso de bombas de dosificación simples para dosificación precisa.

35 Según la invención, se encontró que el ligando, el compuesto de cromo y el modificador no reaccionan en absoluto entre sí en ausencia del co-catalizador. Sin embargo, el ligando y el co-catalizador reaccionan de una manera compleja por varias etapas de reacción que implican la formación de aducto, aluminación/desprotonación, seguido por reorganización por transamidación, véase U. Rosenthal et al., European Journal of Inorganic Chemistry (2.010), (8), 1.167-1.171.

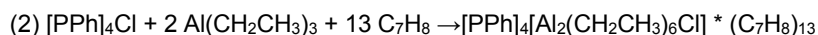
Además, el compuesto de cromo y el co-catalizador reaccionan, conduciendo a alquilación y/o reducción de Cr(III) a Cr(II) o Cr(I).

40 Sorprendentemente, se encontró que el modificador y el co-catalizador reaccionan de una manera más complicada después inmediatamente evidente. En muchos casos, dependiendo de la naturaleza exacta del modificador elegido, reaccionan para formar "un clatrato líquido" que incorpora preferiblemente un número definido de moléculas de disolvente:



55 Usando, por ejemplo, cloruro de tetrafenilfosfonio como modificador y trietilaluminio como co-catalizador en una

disolución de tolueno, se llega a un clatrato líquido que se puede considerar como un líquido iónico que contiene exactamente 13 moléculas de tolueno:



5 Con respecto a la composición catalítica de oligomerización descrita anteriormente, los clatratos líquidos del tipo $[\text{NR}_4][\text{Al}_2\text{R}_6\text{Cl}] * (\text{Disolvente})_n$ o $[\text{PR}_4][\text{Al}_2\text{R}_6\text{Cl}] * (\text{Disolvente})_n$ o similares resultan sorprendentemente útiles.

10 Para apreciar completamente este hallazgo, primero se tiene que entender que esta clase de sistemas catalíticos requiere la presencia de un halógeno, en particular como un haluro tal como yoduro, bromuro o cloruro. Aunque la presencia de yoduros o bromuros conduce a altas selectividades de 1-hexeno a actividades catalíticas moderadas, el uso de cloruros es ventajoso debido a las altas productividades al tiempo que se mantienen las altas purzas del producto.

Se encontró sorprendentemente que el producto de reacción del modificador y co-catalizador es soluble en el disolvente y se puede bombear así fácilmente mediante una bomba de dosificación. Sorprendentemente, se puede conseguir una concentración relativamente alta de este producto de reacción, haciendo esto una disolución de dosificación adecuada para aplicaciones técnicas.

15 Los modificadores, tales como cloruros de tetraalquilamonio o cloruro de tetrafenilfosfonio, son solubles en tolueno sólo en una concentración muy baja (menor que aproximadamente 0,1% en peso). Por ejemplo, se publicó que la solubilidad del único componente cloruro de dodecil trimetilamonio en benceno es aproximadamente 0,06% en peso a 84°C, véase F. K. Broome et al., JACS 1.950, 72, 7, páginas 3.257-3.260. Por consiguiente, no se puede aplicar una disolución madre altamente concentrada de exclusivamente cloruro de dodecil trimetilamonio, se tiene que manipular de otro modo una suspensión.

Se mostró que según el procedimiento de la reivindicación 1, se pueden preparar disoluciones madre relativamente altamente concentradas (que contienen los cuatro componentes necesariamente) de más del 5% en peso.

25 Las dos disoluciones madre que contienen (1) el producto de reacción a partir del modificador y el co-catalizador y (2) la disolución física del compuesto de cromo y el ligando se pueden preparar, preferiblemente, en forma discontinua y almacenar durante periodos de tiempo bastante prolongados antes de combinarlos para formar la disolución de composición catalítica final.

30 Características y ventajas adicionales del objeto de la presente invención se pueden tomar de la siguiente descripción detallada de una realización preferida junto con un dibujo adjunto, la figura que muestra un diagrama esquemático de una preformación catalítica y unidad dosificadora de preparación de la composición catalítica inventiva.

Según la presente invención, la composición catalítica se prepara preferiblemente en una unidad de pre-formación catalítica con un tiempo de residencia adecuado.

35 Como se muestra en la figura adjunta, se puede preparar el producto de reacción (primera disolución) de modificador y co-catalizador y después almacenar en un recipiente 1, mientras un compuesto de cromo y ligando (tercera disolución) se puede almacenar en un recipiente 2. Es evidente que también se puede almacenar compuesto de cromo y ligando por separado en recipientes individuales. El recipiente 1 y el recipiente 2 están conectados con una unidad de mezcla, preferiblemente un recipiente que comprende medios de agitación, por conductos. Los conductos pueden presentar preferiblemente una bomba de dosificación y/o una válvula para medir las respectivas disoluciones primera y segunda, como sea apropiado, en la unidad 3 de mezcla. La unidad 3 de mezcla se puede hacer funcionar en forma discontinua o de forma continua. Como una alternativa, también se puede usar un reactor de flujo de productos como unidad de mezcla. La unidad 3 de mezcla se conecta con un reactor 7 de oligomerización por un conducto que también presenta preferiblemente una bomba 6 de dosificación y/o una válvula para medir con precisión la mezcla de las disoluciones primera y segunda en el reactor 7 de oligomerización para empezar después una reacción de oligomerización.

45 Lo más preferiblemente, el tiempo de contacto en el recipiente 3 de pre-formación catalítica se ajusta a un intervalo de 10 segundos a 5 horas, preferiblemente 0,5 horas a 2,5 horas, antes de que se transfiera la composición catalítica a un reactor 7 de oligomerización, utilizando preferiblemente una bomba 6 de dosificación.

El producto de reacción en un recipiente 1 de almacenamiento puede ser una disolución de un líquido o sal iónica, en la que la cantidad molar de disolvente ya no es un número entero fijado pero varía libremente, es decir, $n = 0$.

50 En el recipiente 1 y 2 de almacenamiento, los contenidos se mantienen preferiblemente a temperaturas entre 0°C y 50°C, preferiblemente entre 15°C y 25°C, en atmósfera inerte, por ejemplo N_2 o Ar.

La temperatura en el recipiente 3 de pre-formación de catalizador es preferiblemente de 0°C a 80°C, más preferiblemente 15°C-25°C y la presión en la cámara de aire del recipiente 3 de pre-formación es 50 a 8.000 kPa (0,5-80 bar), preferiblemente 80 a 250 kPa (0,8-2,5 bar) de un gas inerte, tal como N_2 o Ar.

Las concentraciones de ambas disoluciones y la proporción de dosificación, controladas opcionalmente por las bombas 4, 5 y 6 de dosificación, se eligen cuidadosamente a fin de que se ajuste la concentración de catalizador total en el reactor 7 de oligomerización y la relación molar de ligando/Cr, la relación molar Al/Cr y la relación molar de modificador Cr.

- 5 Preferiblemente, la concentración total de la composición catalítica en el reactor 7 de oligomerización, expresada como concentración de Cr, es 0,001 a 10,0 mmol/l, preferiblemente 0,1 a 1,0 mmol/l.

La composición definida de manera exacta y constante de la composición catalítica activa en la unidad de mezcla, es decir, un recipiente 3 de pre-formación de catalizador, es extremadamente importante para asegurar una dosificación constante de catalizador al reactor 7. Esto sólo se puede conseguir si las composiciones del medio en los recipientes 1 y 2 son también definidas y constantes. Normalmente, las alimentaciones a los recipientes 1 y 2 son introducidas de manera discontinua desde tanques de almacenamiento externo. Basado en eso, las composiciones definidas y constantes requeridas en estos recipientes sólo se pueden conseguir si se realiza su carga offline y se controla, antes de que se alimenten sus corrientes de salida a la unidad 3 de mezcla.

15 Como consecuencia, en una realización preferida la pre-formación de catalizador y la unidad de dosificación incluye el equipo siguiente:

- Recipiente 1 de almacenamiento en que se realiza la reacción entre el modificador y el co-catalizador. Este recipiente se instalará como 2 x 100 % unidades, es decir, recipiente 1 A y recipiente 1 B.

- Recipiente 2 de almacenamiento que contiene la disolución de precursor de cromo / ligando de PNPNH. También se instalará este recipiente como 2 x 100% unidades, es decir, recipiente 2 A y recipiente 2 B.

20 • Unidad 3 de mezcla.

- Bombas de dosificación 4, 5 y 6.

25 Durante el funcionamiento en planta normal, por ej., los recipientes 1 A y 2 A están en funcionamiento, es decir, los componentes catalíticos de estos recipientes se envían de manera continua, definidos y controlados por control de la relación a la unidad 3 de mezcla con concentraciones constantes. Por medio de la bomba 5 de dosificación la disolución de composición catalítica activa es introducida al reactor 7, que después recibe composición catalítica activa a concentración constante y caudal constante.

Durante el periodo descrito los recipientes 1B y 2B están offline, es decir no están conectados a la unidad 3 de mezcla.

30 El modificador y co-catalizador, respectivamente precursor de cromo / ligando de PNPNH se alimentarán a los recipientes 1 B y 2 B, hasta que se consigan en ambos recipientes exactamente las concentraciones requeridas de los componentes. Las concentraciones se controlarán durante el procedimiento de carga para conseguir y confirmar las cualidades requeridas. Después de un cierto periodo, se abrirá la alimentación a la unidad 3 de alimentación desde los recipientes 1A y 2A de almacenamiento a los recipientes 1B y 2B de almacenamiento.

35 Siempre que las ligeras pérdidas en actividad catalítica sean aceptables, la unidad 3 de mezcla se puede simplificar para un mezclador estático, mezclando las corrientes de las dos disoluciones precursoras de los recipientes 1 y 2 de almacenamiento a temperatura normal, opcionalmente seguido por una longitud predeterminada de tubería a fin de que se consiga un tiempo de contacto medio mayor que o igual a 1 s antes de entrar al reactor 7 de oligomerización. En este caso la bomba 6 de dosificación es obsoleta y las bombas 4 y 5 de dosificación requieren ser capaces de suministrar una presión total que sea mayor que la presión del procedimiento en el reactor de trimerización, que es típicamente 0,15 a 15 MPa (1,5 a 150 bar), preferentemente 2,5 a 6,5 MPa (25 a 65 bar).

40 Asimismo, en una realización incluso más simplificada de la invención, las dos corrientes precursoras de catalizador de los recipientes 1 y 2 se pueden mezclar combinando las corrientes en un ajuste de T, seguido por una longitud de tubería para asegurar un tiempo de contacto mínimo de aprox. 1 s.

Estabilidad de disoluciones madre

45 Se prepararon dos disoluciones madre como sigue:

1. Se preparó una disolución de Cr(acac)₃ / PNPNH (que contenía aprox. 5% en peso de Cr(acac)₃ y una relación de Ligando/Cr de 1,2 mol/mol) a partir de 0,435 g de Cr(acac)₃ y 0,603 g de Ph₂PN(iPr)P(Ph)N(iPr)H en 10 ml de tolueno anhidro: se pesó el Cr(acac)₃ y el ligando de PNPNH cristalino. Se inyectó tolueno seco con agitación vigorosa usando un agitador de barra magnética. Se disolvieron muy rápidamente en tolueno los componentes sólidos y se formó una disolución rojo intenso. Se almacenó la disolución a temperatura normal (20°C) en una atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes.

50

2. Se preparó una disolución del producto de reacción (análoga a las ecuaciones 1 y 2 de reacción) de cloruro de

dodecil trimetilamonio y trietilaluminio (TEA) haciendo reaccionar 0,635 g del cloruro de tetraalquilamonio con 3,8 ml de una disolución de 1,9 mol/l de TEA en tolueno en un volumen total de tolueno anhidro de 10 ml: Se suspendió el cloruro de tetraalquilamonio en tolueno. Después de la adición de la disolución de TEA, se obtuvo una disolución incolora clara. Se almacenó el líquido iónico disuelto a temperatura normal en atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes.

Para la preparación de catalizador, se disolvió la cantidad requerida de cada disolución a fin de conseguir una concentración de C de 0,3 mmol/l con agitación en 100 ml de tolueno anhidro y se transfirió inmediatamente a un reactor de presión agitado, donde empezó la reacción presurizando con etileno ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar), tiempo de contacto = 1 h, $V_{\text{tolueno}} = 100 \text{ ml}$, $[\text{Cr}] = 0,3 \text{ mmol/l}$, $[\text{Ligando}]/[\text{Cr}] = 1,2$, $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 24$ (unidades molares)).

El tiempo de contacto de las dos disoluciones madre se varió y se investigó el efecto del tiempo de almacenamiento sobre la realización catalítica.

Las figuras para actividad (referido a actividad inicial a un tiempo de almacenamiento de 0 días), selectividad y pureza de 1-hexeno, es decir, el porcentaje 1-C6 en la fracción C6 total, como una función de tiempo de almacenamiento se proporcionan en la Tabla 1 a continuación. Se determinó la actividad inicial absoluta usando las disoluciones recientes como $49,5 \pm 2,5 \text{ kg}$ de producto por g de catalizador y hora en diversas series experimentales.

Llega a ser evidente que la actividad y la selectividad para las disoluciones recientes son menores que para las disoluciones envejecidas. Esto se puede remontar al hecho de que las disoluciones madre, especialmente el cloruro de tetraalquilamonio / TEA, no tenían suficiente tiempo para completar la reacción para las especies de tipo líquido iónicas $[\text{NR}_4][\text{Al}_2\text{R}_6\text{Cl}]^*$ (Disolvente)_n. Sin embargo, se puede concluir que ambas disoluciones madre se pueden almacenar durante tiempos prolongados sin pérdida significativa en realización catalítica puesto que ni la actividad ni la selectividad muestran deterioro entre 0 y 26 días de almacenamiento. Además, se observó que para todas las disoluciones envejecidas sin límites de errores experimentales la cinética de la absorción de etileno era idéntica.

También, se debería observar que los experimentos análogos usando, por ej., cloruro de tetrafenilfosfonio en vez de los cloruros de tetraalquilamonio como modificador, aunque dando como resultado diferentes actividades promedio, mostraron el mismo comportamiento considerando los efectos del envejecimiento.

Tabla 1: Influencia de la edad de dos disoluciones madre ($\text{Cr}(\text{acac})_3$ / PNPNH, modificador / TEA en tolueno) sobre la actividad, selectividad C6 y 1-hexeno en C6 total.

Condiciones experimentales: $T = 50^{\circ}\text{C}$, $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar), tiempo de contacto = 1 h, $V_{\text{tolueno}} = 100 \text{ ml}$, $[\text{Cr}] = 0,3 \text{ mmol/l}$. $[\text{Ligando}]/[\text{Cr}] = 1,2$, $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 24$ (unidades molares); La actividad inicial absoluta es $49,5 \pm 2,5 \text{ kg}(\text{g}_{\text{Cr}}\cdot\text{h})$.

Nº Exp.	Tiempo de almacenamiento [días]	Actividad relativa [%]	C6 total [% en peso]	1-C6 en fracción C6 [% en peso]
1	0	100,1	90,9	99,0
2	5	139,1	93,4	99,0
3	26	122,2	94,5	99,1

Cinética de la formación de catalizador

La serie experimental previa muestra que las dos disoluciones madre (1^ª fuente de cromo /ligando PNPNH y 2^ª $[\text{NR}_4][\text{Al}_2\text{R}_6\text{Cl}]^*$ (Disolvente)_n o $[\text{PPh}_4][\text{Al}_2\text{R}_6\text{Cl}]^*$ (Disolvente)_n) se pueden preparar por separado y almacenar durante tiempos más prolongados. Sin embargo, para desarrollar un concepto de dosificación adecuada para el sistema catalítico de trimerización de etileno homogéneo, la cinética de la formación de catalizador es de mayor importancia.

Por lo tanto, se llevó a cabo una serie de ensayo con tiempos de contacto variables en la unidad de mezcla (unidad de pre-formación de catalizador). El catalizador fue preparado usando las dos disoluciones madre como se describe en el ejemplo previo. La cantidad requerida de ambas disoluciones a fin de que dé como resultado una concentración de Cr de 0,3 mmol/l se disolvió en 100 ml de tolueno y se agitó durante el tiempo predeterminado en atmósfera de argón a temperatura normal (20°C). Por consiguiente, se transfirió la disolución catalítica al autoclave y se inició la reacción por presurización con etileno ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar), tiempo de contacto = 1 h, $V_{\text{tolueno}} = 100 \text{ ml}$, $[\text{Cr}] = 0,3 \text{ mmol/l}$, $[\text{Ligando}]/[\text{Cr}] = 1,2$, $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 24$ (unidades molares)).

La Tabla 2 muestra la actividad, selectividad C6 y la pureza en 1-hexeno como una función del tiempo de contacto de pre-formación del catalizador.

Tabla 2: Actividad, selectividad C6 y 1-hexeno en C6 total dependiendo del tiempo de contacto de pre-formación del

catalizador.

Condiciones experimentales: T = 50°C, p = 3 MPa (30 bar), tiempo de contacto = 1 h, V_{tolueno} = 100 ml, [Cr] = 0,3 mmol/l, [Ligando]/[Cr] = 1,2, [Al]/[Cr] = 24 (unidades molares).

Nº Exp.	Tiempo de contacto de pre-formación [h]	Actividad relativa [%]	C6 total [% en peso]	1-C6 en fracción C6 [% en peso]
1	0	100,0	94,6	99,1
2	0,5	117,1	94,5	99,1
3	1,0	126,6	96,1	99,1
4	2,0	129,4	94,3	99,0
5	4,0	106,8	94,9	99,1
6	24,0	55,4	94,8	99,1

- 5 La actividad media muestra un máximo plano a un tiempo de formación de catalizador de aproximadamente 2 h. Por consiguiente, los breves tiempos de contacto de pre-formación son insuficientes para la formación completa de la especie catalítica activa. Aún hay especies de cromo no coordinadas, que son responsables de la actividad reducida. Después del tiempo de pre-formación óptimo, el catalizador se deteriora de nuevo al aumentar el tiempo de contacto, que da como resultado una caída de la actividad. Después de un periodo de pre-formación de 24 h, el catalizador muestra sólo aproximadamente la mitad de su actividad original. Afortunadamente, la selectividad y la pureza C6 no se ven afectadas por el tiempo de pre-formación del catalizador.
- 10

Las características desveladas en la descripción anterior, en las reivindicaciones y en el dibujo pueden ser, tanto por separado como en cualquier combinación de las mismas, material para realizar la invención en diversas formas de las mismas.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición catalítica para la oligomerización de etileno que comprende las etapas:
- 5 a) preparar en un primer disolvente, una primera disolución por mezcla de un co-catalizador y un modificador, en la que el co-catalizador está seleccionado de trialquilaluminio, sesquicloruro de alquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio, dicloruro de alquilaluminio, en los que alquilo es preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o isobutilo, metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos y en la que el modificador está seleccionado de sales de amonio o fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ o HX o RX con $E = N$ o P , $X = Cl$, Br o I y $R =$
- 10 alquilo, cicloalquilo, acilo, arilo, alquenilo, alquinilo o las correspondientes di-, tri- o multiunidades de puente o sales de amonio o fosfonio basadas en aminas cíclicas;
- b) añadir un compuesto de cromo y un ligando a la primera disolución obtenida en la etapa a) para obtener una segunda disolución y
- c) mezclar opcionalmente la segunda disolución obtenida en la etapa b) durante 10 segundos a 5 horas,
- 15 preferiblemente 0,5 horas a 2,5 horas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, 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), preferiblemente $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetato de Cr(III), octanoato de Cr(III), cromo hexacarbonilo, 2-etilhexanoato de Cr(III), benceno(tricarbonil)-cromo o cloruro de Cr(III).
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el ligando tiene la 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 están seleccionados independientemente de halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo C_1-C_{10} , alquilo C_1-C_{10} sustituido, arilo y arilo sustituido.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de cromo y el ligando son añadidos a la primera disolución obtenida en la etapa a) de manera simultánea, preferiblemente
- 25 disueltos en un segundo disolvente.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer y/o segundo disolvente es un disolvente aromático o alifático o mezclas de los mismos, preferiblemente tolueno, benceno, etilbenceno, cumeneno, xilenos, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, olefinas, tal como hexeno, heptano, octeno o éteres, tales como dietil éter o tetrahidrofurano, más preferiblemente un disolvente aromático, lo más preferiblemente
- 30 tolueno.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el co-catalizador es trialquilaluminio (AlR'_3 con $R' =$ alquilo o arilo) y el modificador es una sal de amonio o fosfonio del tipo $[ER_4]X$, que da como resultado después de mezcla un producto de reacción con la fórmula $[ER_4][Al_2R'_6X]^*(disolvente)_n$ con $0 \leq n \leq 100$, preferiblemente $1 \leq n \leq 20$, según el esquema de reacción:
- 35 $[ER_4]X + 2AlR'_3 + n \text{ disolvente} \rightarrow [ER_4][Al_2R'_6X]^*(disolvente)_n$
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar ligando/Cr es de 0,5 a 50, preferiblemente de 0,8 a 2,0.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar Al/Cr es de 1,0 a 1.000, preferiblemente de 10 a 100.
- 40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar de modificador/Cr es de 0,1 a 100, preferiblemente de 1 a 20.
10. Unidad de pre-formación de composición de catalizador de preparación de una composición catalítica para la oligomerización de etileno, comprendiendo la composición catalítica un compuesto de cromo, un ligando, un modificador y un co-catalizador, en la que la unidad de pre-formación comprende un primer recipiente (1) que
- 45 contiene una disolución de co-catalizador y modificador, un segundo recipiente (2) que contiene un compuesto de cromo y ligando, estando el primer y segundo recipientes (1, 2) conectados por conductos, teniendo opcionalmente cada uno bombas (4, 5) de dosificación, a una unidad (3) de mezcla estando, conectada la unidad (3) de mezcla mediante un conducto, teniendo opcionalmente una bomba (6) de dosificación, a un reactor (7) de oligomerización, en el que el co-catalizador es seleccionado de: trialquilaluminio, sesquicloruro de alquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio, dicloruro de alquilaluminio, en el que el alquilo es preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o isobutilo,
- 50 metilaluminoxano (MAO) o mezclas de los mismos y en el que el modificador es seleccionado de sales de amonio o fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ o HX o RX 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 puente o sales de

amonio o fosfonio basadas en aminas cíclicas.

11. Unidad de pre-formación de composición catalítica según la reivindicación 11, en la que la unidad de mezcla es un recipiente que comprende medios de agitación.

5 12. Unidad de pre-formación de composición catalítica según la reivindicación 10 u 11, en la que los contenidos en el primer y segundo recipiente (1, 2) son mantenidos a temperaturas entre 0°C y 50°C bajo atmósfera inerte.

13. Unidad de pre-formación de composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 10 - 12, en la que la temperatura en la unidad (3) de mezcla es de 0°C a 80°C y la presión en la cámara de aire de la unidad (3) de mezcla es 0,5 - 80 bares de un gas inerte.

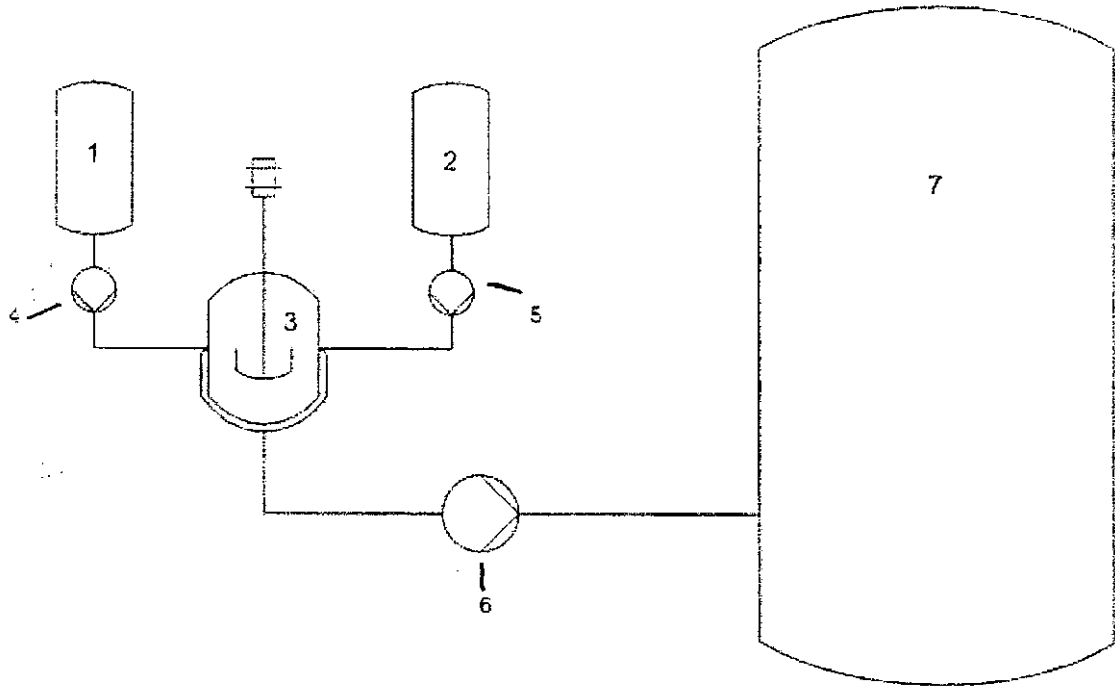


Fig. 1