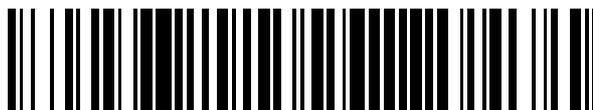


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 167**

51 Int. Cl.:

B01J 31/30	(2006.01)	B82Y 30/00	(2011.01)
C07C 2/32	(2006.01)		
B01J 31/26	(2006.01)		
C07C 2/36	(2006.01)		
B01J 31/24	(2006.01)		
B01J 31/14	(2006.01)		
B01J 31/02	(2006.01)		
C07C 11/02	(2006.01)		
C10G 50/00	(2006.01)		
B01J 31/22	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2010 E 10741985 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2475458**

54 Título: **Procedimiento para la oligomerización de olefinas**

30 Prioridad:

08.09.2009 DE 102009029284

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

30.04.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BÖING, CHRISTIAN;
MASCHMEYER, DIETRICH;
WINTERBERG, MARKUS;
BUCHHOLZ, STEFAN;
MELCHER, BERTHOLD;
HAUMANN, MARCO y
WASSERSCHIED, PETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 458 167 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 para la oligomerización de olefinas

5 El presente invento se refiere a un sistema de catalizador constituido por varios componentes y a su utilización en un procedimiento para la oligomerización de olefinas de C₃ hasta C₅ a partir de unas mezclas de hidrocarburos que contienen olefinas.

10 Los oligómeros de olefinas de bajo peso molecular, en particular los dímeros de olefinas de C₃-C₅, constituyen unos productos intermedios, que se emplean por ejemplo para la preparación de aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes. Las olefinas de C₈, que resultan por oligomerización a partir de unos butenos lineales, se pueden convertir químicamente por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación en los correspondientes nonanoles, los cuales, por su parte, encuentran utilización predominantemente para la producción de agentes plastificantes.

15 Para la preparación de los oligómeros, se pueden utilizar como materiales de partida unas olefinas puras con un enlace doble en la posición α , unas olefinas puras con un enlace doble situado en el interior y unas mezclas de estas olefinas. Son especialmente rentables unos procedimientos para la preparación de oligómeros, cuando se emplean unas mezclas de α -olefinas y olefinas con un enlace doble situado en el interior y eventualmente de parafinas.

20 Para la utilización de los productos preparados por oligomerización, el grado de ramificación de éstos constituye frecuentemente un criterio. Una medida del grado de ramificación es el iso-índice. Él es definido por el número de las ramificaciones por cada molécula. Así, por ejemplo, los octenos lineales (n-octenos) tienen un iso-índice de 0, los metil-heptenos tienen uno de 1 y los dimetil-hexenos tienen uno de 2. En el caso del cálculo del iso-índice de unas mezclas, se han de tomar en cuenta las proporciones másicas de los grupos de compuestos individuales. Cuanto más bajo sea el iso-índice de una mezcla, tanto más lineales serán en promedio los compuestos contenidos en ésta.

25 Por medio del iso-índice de una mezcla de olefinas se establece previamente el grado de ramificación más pequeño que sea posible de los productos consiguientes y, por consiguiente, se determina concomitantemente su perfil de propiedades técnicas de aplicaciones.

30 Para la preparación de nonanoles por medio de una hidroformilación de una mezcla de olefinas de C₈ y de una subsiguiente hidrogenación, es ventajosa una alta linealidad de la mezcla, puesto que las olefinas lineales reaccionan de manera más rápida y más selectiva que las olefinas ramificadas y por consiguiente resultan unos rendimientos más altos. El empleo de una mezcla de olefinas de C₈ con un bajo iso-índice proporciona una mezcla de nonanoles más lineal que en el caso del empleo de una mezcla de olefinas de C₈ más ramificada. Un pequeño iso-índice de las mezclas de nonanoles mejora las propiedades técnicas de aplicaciones de los agentes plastificantes producidos a partir de ellas, en particular la viscosidad. Así, por ejemplo, en el caso de una mezcla de ftalatos de nonilo, un bajo iso-índice tiene una repercusión favorable en lo que se refiere a una baja volatilidad y una mejor temperatura de fragilidad en frío del PVC blando (= plastificado) producido con el agente plastificante.

40 La oligomerización de olefinas, en particular de propeno y butenos, se lleva a cabo a gran escala técnica o bien en una fase homogénea, en presencia de un catalizador molecular, o en una fase heterogénea, en presencia de un catalizador sólido.

45 Un modo de trabajo catalítico homogéneo ha sido descrito, p.ej. por A. Chauvel y G. Lefebvre en Petrochemical Processes [Procesos petroquímicos], tomo 1, Editions Technip 1989, páginas 183 - 187. Un procedimiento catalítico homogéneo, que se ejecuta en todo el mundo, es la oligomerización con unos compuestos complejos de níquel moleculares solubles, conocida como "procedimiento DIMERSOL" (véase la obra de Yves Chauvin y Helene Olivier, en "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" (Catálisis homogénea aplicada con compuestos orgánicos metálicos), compilada por Boy Cornils y Wolfgang A. Herrmann, editorial Verlag Chemie, 1996, páginas 258-268).

50 La desventaja de los procedimientos catalíticos homogéneos consiste en que el catalizador abandona el reactor con los productos de reacción y los eductos (productos de partida) no convertidos químicamente y debe de ser separado de éstos. Esto requiere unas etapas de elaboración y provoca unas corrientes de desechos. Los productos de degradación del catalizador, eventualmente resultantes, no pueden ser regenerados *in situ* para dar el catalizador activo, con lo que resultan unos costes adicionales de catalizador.

55 Estas desventajas no se presentan en el caso de los procedimientos de oligomerización de olefinas catalizados heterogéneamente. La oligomerización en presencia de unos catalizadores de contacto de carácter ácido, a escala técnica, se emplean p.ej. unas zeolitas o un ácido fosfórico sobre soportes, es conocida desde hace mucho tiempo. En este caso, se obtienen unas mezclas de isómeros de oligómeros ramificados. Incluso en unas condiciones optimizadas, en el caso de la oligomerización de butenos lineales, los dimetil-hexenos fuertemente ramificados siguen constituyendo el producto principal. Un ejemplo de la catálisis en condiciones ácidas de oligomerizaciones de olefinas se encuentra en el documento de solicitud de patente internacional WO 92/13818.

Para la oligomerización de olefinas, catalizada heterogéneamente, en condiciones no ácidas, a escala técnica se emplean frecuentemente ciertos compuestos de níquel sobre materiales de soporte. Un catalizador de este tipo es un catalizador de lecho fijo de níquel, que se emplea en el proceso OCTOL del solicitante (Hydrocarbon Process [Tratamiento de hidrocarburos], edición internacional 1986, tomo 65, páginas 31-33).

Otros catalizadores de lecho fijo de níquel con estas propiedades se describen, por ejemplo, en el documento de patente alemana DE 43 39 713, y en los documentos WO 95/14647 y WO 99/25668.

La oligomerización de olefinas catalizada heterogéneamente, en condiciones no ácidas, da lugar en unas condiciones optimizadas a unos productos con una linealidad más alta que con los catalizadores de contacto heterogéneos de carácter ácido. A pesar de todo, la linealidad de los productos está restringida. Así, por ejemplo, en el caso del proceso Octol empleado del solicitante, el iso-índice es mayor que 1 y resulta aproximadamente de 15 % a 30 % de los dimetil-hexenos indeseados. Los catalizadores moleculares homogéneos poseen mediante unas posibilidades de variación de los ligandos y su estructura más fuertemente definida, un mayor potencial para optimizaciones y conducen de esta manera frecuentemente a unos catalizadores de oligomerización, cuya selectividad para productos lineales es más alta y en cuyos casos como productos de reacción resultan menores cantidades de dimetil-hexenos.

Una desventaja, que se presenta en el caso de los catalizadores tanto homogéneos como también heterogéneos es la selectividad que va disminuyendo fuertemente, para unos productos de reacción dímeros en el caso de unos altos grados de conversión. En particular, en el caso de unos grados de conversión crecientes aumenta fuertemente la proporción de oligómeros trímeros, tetrameros y de más alto grado. Esto conduce a un gasto aumentado en el caso de la separación de los productos y a unas pérdidas de rendimiento o, en el caso de que los oligómeros de grado más alto se puedan utilizar en otro lugar, lo cual sólo es rentable en el caso de unas grandes instalaciones de oligomerización, da lugar a un gasto más alto en los casos de la logística y del almacenamiento. En particular en el caso de unas más pequeñas corrientes de eductos, es ventajoso, como consecuencia de esto, que no resulte en la reacción ningún trímero, tetramero u oligómero de más alto grado o sólo resulte en pequeña extensión.

Una selectividad especialmente alta para productos dímeros de oligomerización se consigue frecuentemente mediante el uso de una realización de la reacción en dos fases. El catalizador se encuentra en este caso en una fase polar, mientras que los productos se encuentran en una fase apolar o la constituyen estos mismos. Por lo tanto, los dímeros deseados como productos de reacción están a disposición en la fase del catalizador sólo en pequeña extensión para unas reacciones consecutivas para dar oligómeros de más alto grado. Un ejemplo de la utilización de una realización en 2 fases de la reacción con un líquido iónico como fase polar del catalizador, es el denominado procedimiento DIFASOL (Gilbert y colaboradores, Oil & Gas Science and Technology [Ciencia y tecnología del petróleo y del gas] - Rev. IFP 2007, tomo 62, páginas 745 - 759).

Las desventajas de una realización en dos fases de la reacción son, sin embargo, la limitada concentración de las olefinas eductos en la fase del catalizador (en particular en el caso de unos eductos con más de 4 átomos de carbono), el lento intercambio de materiales, la necesidad de una separación de las fases entre las partes de reacción y de elaboración del proceso y frecuentemente la necesidad de grandes cantidades de disolventes.

Por lo tanto, subsistía la misión de combinar las ventajas de una reacción catalizada heterogéneamente, tales como p.ej. una elaboración ulterior no costosa de la mezcla de reacción y una sencilla separación de los productos, con las ventajas de una reacción catalizada homogéneamente, tales como p.ej. unos altos grados de conversión y una más sencilla optimizabilidad que da lugar a unas selectividades más altas.

Por fin se encontró que unos catalizadores iónicos de fase líquida soportados - abreviadamente: catalizadores SILP (acrónimo del inglés "Supported Ionic Liquid Phase") - se pueden usar en la oligomerización de olefinas de C₃ hasta C₅.

Los catalizadores SILP son unos catalizadores troceados, que se componen de un material de soporte sólido, que está envuelto con un líquido iónico, en el que se ha disuelto la composición activa catalíticamente. El principio de la inmovilización de un catalizador molecular en una película de un líquido iónico sobre un soporte sólido, fue descrito por primera vez en el documento WO 2002098560.

Es objeto del presente invento un sistema de catalizador, que se compone de:

- a) un material de soporte, escogido entre por lo menos uno de los siguientes materiales:
dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, así como sus óxidos mixtos y nanotubos de carbono;
- b) un líquido iónico;
- c) una composición activa catalíticamente, que contiene níquel;
- d) un activador, escogido entre el conjunto de los ácidos de Lewis con propiedades alquilantes.

Otro objeto del presente invento es un procedimiento para la oligomerización de olefinas con 3 hasta 5 átomos de carbono mediando utilización de los catalizadores conformes al invento.

En particular, es objeto del invento un procedimiento para la preparación de una mezcla de olefinas de C₈ a partir de una mezcla de 1-buteno, de los cis- y trans-2-butenos, así como del componente no reactivo n-butano.

En comparación con los procedimientos habituales, el presente invento tiene las siguientes ventajas:

- a) Como catalizadores troceados, los catalizadores SILP tienen las ventajas típicas de los catalizadores heterogéneos tal como se ha descrito en la cita de Jens Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach [Catálisis Industrial: Un enfoque práctico]*, 2006, 2ª edición, Wiley-VCH, página 12.
- b) Al contrario que en los sistemas de 2 fases, no se necesita ninguna separación de fases entre las partes de reacción y elaboración ni tampoco ningún disolvente.
- c) Puesto que el catalizador propiamente dicho es un compuesto complejo molecular, los catalizadores SILP tienen las ventajas típicas de los catalizadores homogéneos, tal como se han descrito en la cita de Jens Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2006, 2ª edición, Wiley-VCH, página 12.
- d) Una ventaja especial en el caso del procedimiento conforme al invento es, además de esto, la alta linealidad de los productos y en particular la escasa formación de dimetil-hexenos.
- e) Puesto que el componente activo catalíticamente se presenta en una fase polar, la selectividad para dar unos productos de reacción dímeros es muy alta. La fase polar es, sin embargo, solamente una fina película, de tal manera que en la mayoría de los casos el transporte de sustancias no actúa de un modo limitativo.

En lo sucesivo se describe más detalladamente el procedimiento conforme al invento

a) Material de soporte

Como materiales de soporte para los catalizadores conformes al invento se adecuan unos nanotubos de carbono, carbón activado, óxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de zirconio y dióxido de silicio así como sus óxidos mixtos. Los materiales de soporte pueden contener para el ajuste de la acidez hasta 1,5 % en masa de óxidos de metales alcalinos. Además de esto, los grupos hidroxilo situados junto a la superficie de los materiales de soporte pueden estar protegidos con radicales orgánicos de silicio o respectivamente deshidroxilados.

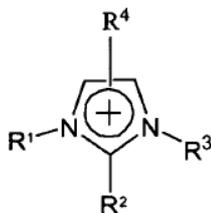
De manera preferida, como material de soporte se utilizan dióxido de silicio y carbón activado. De manera especialmente preferida, se utilizan un dióxido de silicio con un tamaño de partículas comprendido entre 0,05 y 4 mm y una superficie específica según BET de 250 a 1.000 m²/g, determinada según las normas DIN 66131 y 66132 así como un carbón activado con una superficie específica según BET comprendida entre 1.000 y 4.000 m²/g. De manera muy especialmente preferida, se utiliza un gel de sílice con un tamaño de partículas comprendido entre 0,063 y 0,2 mm, y una superficie específica según BET comprendida entre 300 y 800 m²/g.

b) Líquido iónico

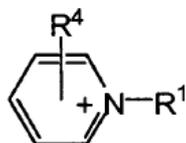
Como líquido iónico para los catalizadores conformes al invento se utilizan unos compuestos, en los que el anión está escogido entre el conjunto formado por tetrafluoroborato ([BF₄]⁻), hexafluorofostato ([PF₆]⁻), dicianamida ([N(CN)₂]⁻), bis-trifluorometil-sulfonil-amida ([NTf₂]⁻), triclanometuro ([C(CN)₃]⁻), tetracianoborato ([B(CN)₄]⁻), halogenuros (Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻), hexafluoroantimoniato ([SbF₆]⁻), hexafluoroarseniato ([AsF₆]⁻), sulfato ([SO₄]²⁻), tosilato ([C₇H₇SO₃]⁻), nonaflato ([C₄F₉SO₃]⁻), trifluorofosfato de tris-(pentafluoroetilo) ([PF₃(C₂F₅)₃]⁻), tiocianato ([SCN]⁻), carbonato ([CO₃]²⁻), [R⁻-COO]⁻, [R⁻-SO₃]⁻, [R⁻PO₄R⁻]⁻ ó [(R⁻-SO₂)₂N]⁻, y siendo R⁻ y R⁻, iguales o diferentes, en cada caso un radical alquilo alifático o alicíclico, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un radical arilo de C₅-C₁₈ sustituido, un radical (aril de C₅-C₁₈ sustituido)-alquilo de C₁-C₆ o un radical (alquil de C₁-C₆)-arilo de C₅-C₁₈ sustituido, que puede estar sustituido con átomos de halógeno. Además, el anión se puede introducir mediante mezcladura de unos halogenuros (Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻) con unos compuestos de ácidos de Lewis, tales como, por ejemplo, unos compuestos de aluminio de la fórmula empírica general Al₂X_nR_{6-n} con n = 0-6, con X = Cl⁻ ó Br⁻ y R = alquilo de C₁-C₆ o cicloalquilo de C₅-C₁₂ o unas mezclas de estos compuestos, debiendo la proporción molar de halogenuros de aluminio ser mayor que o igual a la proporción de los halogenuros.

El catión se escoge entre el conjunto formado por:

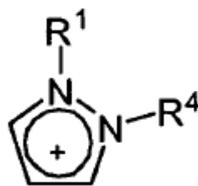
- cationes de amonio cuaternarios de la fórmula general [NR¹R²R³R⁴]⁺,
- cationes de fosfonio de la fórmula general [PR¹R²R³R⁴]⁺,
- cationes de imidazolio de la fórmula



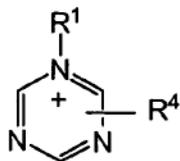
pudiendo el núcleo de imidazol estar sustituido con por lo menos un grupo, que se escoge entre el conjunto formado por grupos alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆, amino-alquilo de C₁-C₆ sustituido, arilo de C₅-C₁₂ sustituido o (aril de C₅-C₁₂ sustituido)-alquilo de C₁-C₆,
cationes de piridinio de la fórmula general



5
pudiendo el núcleo de piridina estar sustituido con por lo menos un grupo, que se escoge entre el conjunto formado por grupos alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆, amino-alquilo de C₁-C₆ sustituido, arilo de C₅-C₁₂ sustituido o (aril de C₅-C₁₂ sustituido)-alquilo de C₁-C₆,
unos cationes de pirazolio de la fórmula general



10
pudiendo el núcleo de pirazol estar sustituido con por lo menos un grupo, que se escoge entre el conjunto formado por grupos alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆, amino-alquilo de C₁-C₆ sustituido, arilo de C₅-C₁₂ sustituido o (aril de C₅-C₁₂ sustituido)-alquilo de C₁-C₆;
y cationes de triazolío de la fórmula general



15
pudiendo el núcleo de triazol estar sustituido con por lo menos un grupo, que se escoge entre el conjunto formado por grupos alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆, amino-alquilo de C₁-C₆ sustituido, arilo de C₅-C₁₂ sustituido o (aril de C₅-C₁₂ sustituido)-alquilo de C₁-C₆,
y los radicales **R**¹, **R**², **R**³ se escogen, independientemente unos de otros, entre el conjunto formado por:

- 20
- hidrógeno;
 - grupos alquilo alifáticos o alicíclicos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 1 hasta 20 átomos de carbono;
 - grupos heteroarilo, heteroaril-alquilo de C₁-C₆ con 3 hasta 8 átomos de carbono en el radical heteroarilo y por lo menos un heteroátomo escogido entre N, O y S, que puede estar sustituido con por lo menos un grupo escogido entre el conjunto formado por grupos alquilo de C₁-C₆ y/o átomos de halógeno;
 - grupos arilo y aril-alquilo de C₁-C₆ con 5 hasta 12 átomos de carbono en el radical arilo, que pueden estar sustituidos con por lo menos un grupo alquilo de C₁-C₆ y/o un átomo de halógeno;
- 25
- y el radical **R** se escoge entre el conjunto formado por:
- grupos alquilo alifáticos o alicíclicos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 1 hasta 20 átomos de carbono;
 - grupos heteroaril-alquilo de C₁-C₆ con 4 hasta 8 átomos de carbono en el radical heteroarilo y por lo menos un heteroátomo escogido entre N, O y S, que pueden estar sustituidos con por lo menos un grupo alquilo de C₁-C₆ y/o un átomo de halógeno;
 - grupos aril-alquilo de C₁-C₆ con 5 hasta 12 átomos de carbono en el radical arilo, que pueden estar sustituidos eventualmente con por lo menos un grupo alquilo de C₁-C₆ y/o un átomo de halógeno.
- 30
- 35

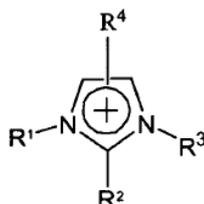
En el procedimiento conforme al invento se utilizan de manera preferida unos líquidos iónicos con los siguientes aniones:

- 40
- mezclas de halogenuros (Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻) con halogenuros de aluminio (AlX₃ con X = Cl, Br, F, I), teniendo que ser la proporción molar de los halogenuros de aluminio mayor que o igual a la proporción de los halogenuros, tetrafluoroborato ([BF₄]⁻), hexafluorofosfato ([PF₆]⁻), bis-trifluorometil-sulfonilamida ([NTf₂]⁻), hexafluoroantimoniato ([SbF₆]⁻), hexafluoroarseniato ([AsF₆]⁻), trifluorofosfato de tris-(pentafluoroetilo) ([PF₃(C₂F₅)₃]⁻).
- 45
- De manera especialmente preferida, se emplean unas mezclas de halogenuros (Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻) con compuestos de ácidos de Lewis, tales como por ejemplo,

compuestos de aluminio de la fórmula empírica general $Al_2X_nR_{6-n}$ con $n = 0-6$, con $X = Cl^-$ o Br^- y $R =$ alquilo de C_1-C_6 o cicloalquilo de C_5-C_{12} o unas mezclas de estos compuestos, teniendo que ser la proporción molar de los halogenuros de aluminio mayor que o igual a la proporción de los halogenuros.

De manera muy especialmente preferida se emplean unas mezclas de aniones de cloruro con tricloruro de aluminio con una proporción molar del tricloruro de aluminio de 55 % o el anión trifluorofosfato de tris-(pentafluoroetilo) ($[PF_3(C_2F_5)_3]^-$) (FAP).

En el procedimiento conforme al invento se utilizan de manera preferida unos líquidos iónicos con los siguientes cationes:



10 pudiendo el núcleo de imidazol estar sustituido con por lo menos un grupo, que se escoge entre el conjunto formado por grupos alquilo de C_1-C_6 , alcoxi de C_1-C_6 , amino-alquilo de C_1-C_6 sustituido, arilo de C_5-C_{12} sustituido o (arilo de C_5-C_{12} sustituido)-alquilo de C_1-C_6 . De manera especialmente preferida se emplea el catión de imidazol sustituido con alquilo de C_1-C_4 .

15 c) Composición activa catalíticamente

En el líquido iónico del catalizador troceado está disuelta la composición activa catalíticamente, que se compone de un compuesto complejo de níquel, de su(s) compuesto(s) precursor(es) y eventualmente de un activador. La composición activa catalíticamente se produce en el procedimiento conforme al invento a partir de uno o varios compuestos precursores y eventualmente de un activador en las condiciones del proceso o se aporta al proceso ya como un catalizador activo.

20 d) Compuestos precursores

Como compuestos precursores para el compuesto complejo de níquel activo catalíticamente se pueden utilizar todos los compuestos de níquel que son solubles en el líquido iónico, con las etapas de oxidación formales 0 ó +2. De manera preferida, se emplean NiX_2 (con $X = Cl, Br$), $Ni(\text{acetilacetato})_2$, $Ni(\text{hexafluoro-acetilacetato})_2$, $Ni(\text{ciclooctadienilo})_2$, $Ni(\text{ciclopentadienilo})_2$, $Ni_2(\eta^3\text{-alil})(\mu\text{-Cl}_2)$, $Ni_2(\eta^3\text{-alil})(\mu\text{-Br}_2)$, $Ni_2(\eta^3\text{-metalil})(\mu\text{-Cl}_2)$, $Ni_2(\eta^3\text{-metalil})(\mu\text{-Br}_2)$, $Ni(\eta^3\text{-alilo})_2$, $Ni(\eta^3\text{-metalilo})_2$, $NiX_2(PR^1R^2R^3)_2$ (con $X = Cl, Br$ y $R^1, R^2, R^3 =$ alquilo de C_1-C_6 , arilo de C_5-C_{12} , no teniendo que ser iguales R^1, R^2 y R^3). De manera especialmente preferida se emplea $NiCl_2(PPh_3)_2$.

30 Como compuestos precursores adicionales se pueden emplear eventualmente unos compuestos de fósforo con la etapa de oxidación formal +3. De manera preferida, se emplean unos compuestos de la fórmula general $PR^1R^2R^3$ con $R^1, R^2, R^3 =$ alquilo de C_1-C_6 , un radical arilo de C_5-C_{12} sustituido, unos compuestos de la fórmula general $P(XR^1)(XR^2)(XR^3)$ con $R^1, R^2, R^3 =$ alquilo de C_1-C_6 , un radical arilo de C_5-C_{12} sustituido y $X = N, O$. De manera especialmente preferida, se emplean unos compuestos de la fórmula general $PR^1R^2R^3$ con $R^1, R^2, R^3 =$ un radical arilo de C_5-C_{12} sustituido.

40 Como compuestos precursores adicionales se pueden emplear eventualmente: unas 1,3-dicetonas. De manera preferida se emplean 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-acetil-acetona, 2,2,2-trifluoro-N-(2,2,2-trifluoro-acetil)-acetamida y acetilacetona.

45 d) Activador

Como activador, en el procedimiento conforme al invento se pueden emplear unos ácidos de Lewis con propiedades alquilantes. Se emplean de manera preferida unos compuestos con la fórmula empírica general $Al_2X_nR_{6-n}$ con $n = 1-5$, $R =$ alquilo de C_1-C_6 o un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} sustituido y $X = Cl^-$ o Br^- . Se emplea de manera muy especialmente preferida dicloruro de etil-aluminio.

50 Relación de los componentes entre ellos

Por lo general, la relación másica realizable de un líquido iónico a un material de soporte depende de las propiedades de las sustancias. Para el líquido iónico es especialmente decisiva la densidad y para el material de soporte lo es el volumen de poros. Especialmente, tienen una cierta influencia la distribución de los radios de los poros del soporte y el comportamiento de humectación del líquido iónico sobre la superficie del soporte.

55 En dependencia del material de soporte y del tipo del líquido iónico, el líquido iónico puede ser aplicado en una amplia relación másica con respecto al soporte. Para unos soportes de dióxido de silicio, cuyos grupos hidroxilo están protegidos junto a la superficie de los materiales de soporte con unos radicales orgánicos de silicio o

respectivamente han sido deshidroxilados, se pueden utilizar unas relaciones másicas del líquido iónico que se utiliza preferentemente (una mezcla de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio y cloruro de aluminio) al soporte de 0,007 a 0,674. Se prefieren unas relaciones másicas de 0,034 a 0,334. Se prefiere especialmente el intervalo de 0,067 a 0,169. Para unos soportes de carbono activado se utilizan de manera preferida unas relaciones de 0,022 a 2,171. Se prefieren especialmente unas relaciones másicas de 0,217 a 0,543. Para los soportes de dióxido de silicio, que son especialmente preferidos, se utilizan de manera preferida unas relaciones másicas del líquido iónico al material de soporte de 0,012 a 1,255. Se prefieren especialmente unas relaciones de 0,063 a 0,628. Se prefieren muy especialmente unas relaciones de 0,126 a 0,314.

Las relaciones másicas realizables del níquel al líquido iónico dependen por lo general del tipo del líquido iónico y del tipo del material de soporte.

Para los soportes de dióxido de silicio especialmente preferidos, se prefieren especialmente las relaciones másicas del líquido iónico al material de soporte de 0,126 a 0,314. Se utilizan unas relaciones másicas del níquel al líquido iónico de 0,003 a 0,027. Se prefieren unas relaciones de 0,010 a 0,020. Se prefiere especialmente la relación de 0,010 a 0,011.

Preparación del catalizador

Los catalizadores conformes al invento se pueden preparar mediante un tratamiento del material de soporte sólido con una solución homogénea, que contiene los otros componentes del catalizador y eventualmente un disolvente.

Una vía para realizar esto es la impregnación del material de soporte sólido con una tal solución. En este caso, el material de soporte se reúne con un exceso de la solución. Después de un intercambio de sustancias entre el material de soporte y la solución, que se puede acelerar mediante sacudimiento o agitación, el líquido en exceso se separa mecánicamente con respecto del catalizador troceado, por ejemplo mediante filtración o centrifugación. Eventualmente a esto le sigue una etapa de desecación.

Otro método es la rociadura del material de soporte con una tal solución. Eventualmente se elimina un disolvente añadido durante el, o después del, proceso de atomización.

De manera preferida, el catalizador se prepara mediante reunión del material de soporte con una solución, que se compone de los otros componentes del catalizador y de un disolvente, y mediante evaporación del disolvente. Como disolventes para esta finalidad, se emplean de manera preferida unas sustancias fácilmente volátiles, que forman una solución homogénea con los otros componentes del catalizador, y que no reaccionan con ninguno de estos componentes. Unos disolventes adecuados son, por ejemplo, diclorometano, hexano y tolueno. Un disolvente muy especialmente preferido es diclorometano.

La separación del disolvente se efectúa en el intervalo de presiones de 10^5 a $2 \cdot 10^2$ Pa, disminuyéndose sucesivamente la presión partiendo de la presión normal. Con el fin de evitar una descomposición del catalizador durante la preparación de este catalizador, esta preparación se efectúa mediando exclusión de oxígeno y agua.

Los catalizadores con soporte conformes al invento se preparan de manera preferida en una forma que, al realizar la oligomerización, ofrezca una pequeña resistencia a la circulación. Unas formas típicas son tabletas, cilindros, materiales extrudidos en forma de cordones o anillos. El moldeo se efectúa en este caso por regla general junto al material de soporte, antes de la aplicación del líquido iónico y de los componentes del catalizador disueltos en éste. Para la preparación de los catalizadores conformes al invento se pueden emplear también unos soportes en forma de granulados. Mediante un tamizado se puede separar en este caso un soporte de catalizador con el deseado tamaño de granos. Frecuentemente, los materiales de soporte se pueden adquirir también comercialmente en forma de cuerpos moldeados.

Sustancias empleadas

En presencia de los catalizadores conformes al invento se pueden oligomerizar unas olefinas con 3 hasta 5 átomos de carbono para dar unas olefinas con 6 hasta 10 átomos de carbono. En principio se pueden emplear todas las olefinas o mezclas de olefinas con 3 hasta 5 átomos de carbono, independientemente de la localización del enlace doble. Las sustancias empleadas se pueden componer de unas olefinas con un número igual, similar (± 2) o manifiestamente diferente (> 2) de átomos de C.

Se ha de mencionar el hecho de que se pueden emplear no solamente las olefinas arriba mencionadas, sino también sus mezclas con hidrocarburos saturados.

En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida los 2-butenos y el 1-buteno. Se emplean en particular unas mezclas de los 2-butenos, del 1-buteno y de butanos lineales así como ramificados, tal como resultan en el caso de la elaboración de la fracción de corte de hidrocarburos de C_4 de un craqueador con vapor, después de una separación de los compuestos insaturados múltiples veces y del isobuteno. Estas técnicas se

describen en la bibliografía especializada (K. Weissmehl, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie [Química orgánica industrial, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998).

Realización del procedimiento

5

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento.

10

Ejemplo 1, conforme al invento: Preparación de un catalizador SILP con el líquido iónico (IL) mezcla de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio ([BMIM]Cl) y de cloruro de aluminio y del compuesto precursor del catalizador NiCl₂(PPh₃)₂

15

20

Todas las etapas de trabajo se llevan a cabo en una caja con un gas inerte o mediante la técnica de Schlenk. Para la preparación de una carga de catalizador para un ensayo discontinuo (por tandas) se pesan 147,1 mg de NiCl₂(PPh₃)₂ (obtenible comercialmente) y 471,6 mg de trifenilfosfina (obtenible comercialmente) e introducen en un matraz de Schlenk con una capacidad de 100 ml. Se añaden 20 ml de diclorometano seco (con un contenido de agua < 20 ppm) y se agitan durante 15 minutos en un agitador magnético. A continuación, se añaden 4,0 g de un gel de sílice (con un tamaño de partículas de 0,063 - 0,200 mm, una superficie específica según BET de 315 m²/g y un volumen de poros de 0,996 ml/g) y la suspensión se agita durante otros 15 minutos. Luego se pesan e introducen 1,26 g de una mezcla de [BMIM]Cl/AlCl₃ (proporción molar de AlCl₃: 55 %). Después de otros 15 minutos en el agitador magnético, el matraz se conecta en un baño de agua a la temperatura ambiente con una bomba de vacío y se reduce la presión lentamente desde 10⁵ Pa hasta 2*10² Pa. Después de aproximadamente 45 minutos se presenta un polvo de color turquesa.

25

Descripción del equipo de oligomerización

30

El esquema de flujos del reactor de recipiente con mecanismo agitador utilizado para la dimerización discontinua se representa en la Figura 1. El autoclave de Hastelloy dispone de una unidad de agitación propulsada por motor (un agitador con incorporación de gases, Heidolph RZR 2020 Motor) así como de un indicador de la presión (PI) y de la temperatura (TI 1). La válvula de sobrepresión V-5, que se abre a una presión de 80 bares, impide un aumento demasiado alto e indeseado de la presión. A través de las válvulas V-1, V-2 y V-3 se pueden conducir unos reaccionantes así como un gas protector al recipiente con mecanismo agitador. Unas muestras se pueden tomar durante un ensayo de catálisis a través de la válvula V-4.

40

Descripción de la realización del ensayo

35

Para la realización de un ensayo discontinuo de dimerización se procedió de la siguiente manera: Mediante la técnica de Schlenk, el polvo de SILP producido en unas condiciones de gas inerte se introdujo en el recipiente del reactor, y el reactor se enroscó (se cerró por roscado). A través de una abertura existente en la tapa se introdujeron y cargaron 80 ml de ciclohexano (con un contenido de agua < 20 ppm). Se añadieron aproximadamente 1 ml de n-nonano como patrón interno de GC (cromatografía de gases) y 6 ml de dicloruro de etil-aluminio (solución 0,1 molar en hexano, obtenible comercialmente) y se cerró la abertura de la tapa.

45

Con la válvula V-3 se conectó un cilindro de acero con 22 g de un educto y se introdujo en el reactor poco antes del comienzo del ensayo. El cronometraje comenzó en el momento de la puesta en marcha del agitador con 1.000 l/min. A través de la válvula V-4 se tomaron unas muestras desde el reactor. Las muestras fueron hidrogenadas antes del análisis por cromatografía de gases. De esta manera, los productos diferentemente ramificados se pudieron separar fácilmente unos de otros.

Resultados del ensayo conformes al invento

50

La preparación de la composición activa catalíticamente y la realización del ensayo correspondían a los modos de proceder más arriba descritos. Como un educto pasó a emplearse una mezcla de 70 % de n-butano, 19 % de trans-2-buteno, 9 % de cis-2-buteno, 1,7 % de 1-buteno y 0,3 % de isobutano + alcanos de C5. La masa del educto se refiere a la mezcla. El grado de conversión está referido solamente a los butenos contenidos.

55

Tabla 1: Resultados ejemplificativos del ensayo con el sistema de catalizador conforme al invento: compuesto precursor del catalizador NiCl₂(PPh₃)₂; temperatura: 20 °C; activador: 6 ml de una solución de EtAlCl₂ (una solución 0,1 molar en hexano)

N°	Líquido iónico	Material de soporte	IL/material de soporte	Grado de conversión a los 60 min	Sc ₈	Iso-índice	S _{DM} _H	S _{MH}	S _{Oct}
			[-]	[%]	[%]	[-]	[%]	[%]	[%]
1	[BMIM]Cl/AlCl ₃	Sílice	0,126	69,4	94,2	1,0	11,6	76,8	11,6
2	[EMIM][FAP]	Sílice	0,171	12,6	98,8	0,97	9,9	77,1	13,0
3	[BMIM]Cl/AlCl ₃	Carbón A	0,217	40,3	94,2	0,96	7,6	81,0	11,4
4	[BMIM]Cl/AlCl ₃	Si-Sílice	0,067	33,7	97,8	0,97	9,8	77,2	13,0

[BMIM]Cl/AlCl₃ = una mezcla de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio y cloruro de aluminio (en la relación 1/1,1), [EMIM][FAP] = tri-(pentafluoroetil)-trifluorofosfato de 1-etil-3-metil-imidazolio, gel de sílice: Merck KGaA tipo 10184 (tamaño de partículas 0,063 - 0,200 mm, superficie específica según BET 315 m²/g, volumen de poros 0,996 ml/g), carbón A: carbón activado Fluka (polvo, superficie específica según BET 2.056 m²/g, volumen de poros 1,723 ml/g, Si-sílice: Silica 60 silanizado: Merck KGaA (tamaño de partículas, 0,063 - 0,200 mm, superficie específica según BET 430 m²/g, volumen de poros 0,535 ml/g).

La partida 1 de la Tabla 1 muestra que con el sistema de catalizador conforme al invento, mediando utilización de NiCl₂(PPh₃)₂, de dicloruro de etil-aluminio como activador, de una mezcla de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio y cloruro de aluminio en la relación 1/1.1 como líquido iónico, y de un gel de sílice como material de soporte, y de un hidrocarburo de C4 con un bajo contenido de olefinas de aproximadamente 30 %, se puede conseguir una selectividad muy alta de 94 % para los deseados productos de reacción dímeros, simultáneamente con una baja selectividad (de 11,6 %) para el indeseado dimetil-hexeno. El iso-índice es de 1.

La partida 2 de la Tabla 2 muestra la utilización de una mezcla de trifluorofosfato de tris-(pentafluoroetil) y 1-etil-3-metil-imidazolio como líquido iónico en unas condiciones por lo demás idénticas. En este caso se consiguen unas selectividades todavía más altas para los oligómeros de C8, siendo sin embargo más bajo el grado de conversión. La selectividad para los dimetil-hexenos es, con aproximadamente 10 %, muy baja. Simultáneamente, se consigue un iso-índice muy bueno de < 1.

La partida 3 de la Tabla 1 muestra la utilización de un carbón activado como material de soporte. En este caso, con un valor de 7 % se consigue una selectividad especialmente baja para los dimetil-hexenos y un iso-índice especialmente bajo en el caso de un grado de conversión de 40 %.

La partida 4 de la Tabla 1 muestra la utilización de un gel de sílice deshidroxilado mediante una sililación. En este caso se consigue asimismo un iso-índice muy bueno de < 1. Lo especial en el caso de este ejemplo es el hecho de que se necesita muy poca cantidad del líquido iónico, tal como lo ilustra la relación con creces más baja del IL al material de soporte con un valor de 0,067.

Comparación con el estado de la técnica:

Comparación con una catálisis homogénea clásica:

Con el proceso Dimersol catalizado de manera puramente homogénea, que se ha mencionado al principio (véase Yves Chauvin y Helene Olivier, en "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", compilada por Boy Cornils y Wolfgang A. Herrmann, editorial Verlag Chemie, 1996, páginas 258-268) resulta hasta un 40 % de dimetil-hexenos. El iso-índice es típicamente de 1 hasta 1,35, y la selectividad para oligómeros de C8 es en el caso de este proceso < 90 %. Esto quiere decir que los sistemas de catalizadores conformes al invento son superiores al proceso Dimersol en lo que respecta tanto a la selectividad para los oligómeros de C8 como también a la linealidad de los productos, en particular en lo que respecta a una baja selectividad para los dimetil-hexenos. Además de esto, la realización de la reacción con los sistemas de catalizadores conformes al invento es considerablemente más sencilla, puesto que, a causa de su carácter inmovilizado, ellos pueden ser separados fácilmente con respecto de los productos.

Comparación con una catálisis heterogénea clásica:

En el caso del proceso catalizado de manera puramente heterogénea, la selectividad para los dimetil-hexenos es de aproximadamente 15 % a 30 % con un iso-índice, que es típicamente > 1. (La selectividad para el dímero es < 90 % (véase Albers y colaboradores, Oligomerisation of C3-C5 on Solid State Nickel Compounds: Complex Catalysts for a versatile Reaction [Oligomerización de C3-C5 en presencia de compuestos de níquel en estado sólido: catalizadores de compuestos complejos para una reacción versátil], informe del Congreso de DGMK 2004-3). Esto quiere decir, que los sistemas de catalizadores conformes al invento son superiores a este proceso en lo que respecta tanto a la selectividad para los oligómeros de C8 como también a la linealidad de los productos, en particular en lo que respecta a una baja selectividad para los dimetil-hexenos.

Modo de reacción en 2 fases de líquido-líquido:

Con NiCl₂(PPh₃)₂, dicloruro de etil-aluminio como activador y una mezcla de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio y cloruro de aluminio (en la relación 1/1,1) como fase polar en un modo de reacción en 2 fases de líquido-líquido se observan unas selectividades de 20 % hasta 30 % para los dimetil-hexenos y un iso-índice de > 1 (véase Gilbert y colaboradores, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 2007, tomo 62, páginas 745 - 759). La selectividad para los dímeros es, con un valor de aproximadamente 95 %, similarmente alta a como en el caso de los sistemas de catalizadores conformes al invento. Sin embargo, en lo que respecta a la linealidad de los productos y a la selectividad para los compuestos dimetílicos, los sistemas de catalizadores conformes al invento son superiores.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de catalizador, que se compone de:

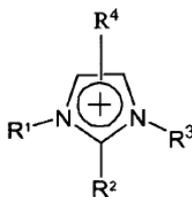
- a) un material de soporte, escogido entre por lo menos uno de los siguientes materiales:
 dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, así como sus óxidos mixtos y nanotubos de carbono;
- b) un líquido iónico;
- c) una composición activa catalíticamente, que contiene níquel;
- d) un activador, escogido entre el conjunto de los ácidos de Lewis con propiedades alquilantes.

2. Sistema de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como líquido iónico se utilizan unos compuestos, en los que el anión está escogido entre el conjunto formado por:

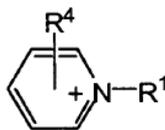
tetrafluoroborato ($[\text{BF}_4]^-$), hexafluorofostato ($[\text{PF}_6]^-$), dicianamida ($[\text{N}(\text{CN})_2]^-$), bis-trifluorometil-sulfonil-amida ($[\text{NTf}_2]^-$), tricyanometuro ($[\text{C}(\text{CN})_3]^-$), tetracianoborato ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$), halogenuros (Cl^- , Br^- , F^- , I^-), hexafluoroantimoniato ($[\text{SbF}_6]^-$), hexafluoroarseniato ($[\text{AsF}_6]^-$), sulfato ($[\text{SO}_4]^{2-}$), tosilato ($[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3]^-$), nonaflato ($[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$), trifluorofostato de tris-(pentafluoroetilo) ($[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$), tiocianato ($[\text{SCN}]^-$), carbonato ($[\text{CO}_3]^{2-}$), $[\text{R}'\text{-COO}]^-$, $[\text{R}\text{-SO}_3]^-$, $[\text{R}'\text{PO}_4\text{R}'']^-$ ó $[\text{R}'\text{-SO}_2]_2\text{N}]^-$, y siendo **R'** y **R''**, iguales o diferentes, en cada caso un radical alquilo alifático o alicíclico, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un radical arilo de $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ sustituido, un radical (aril de $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ sustituido)-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un radical (alquil de $\text{C}_1\text{-C}_6$)-arilo de $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ sustituido, que puede estar sustituido con átomos de halógeno.

escogiéndose el catión entre el conjunto formado por:

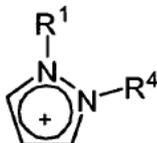
cationes de amonio cuaternarios de la fórmula general $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$,
 cationes de fosfonio de la fórmula general $[\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$ o
 cationes de imidazol de la fórmula general



pudiendo el núcleo de imidazol estar sustituido con por lo menos un grupo que está escogido entre el conjunto formado por grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$, amino-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido, arilo de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido o (aril de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido)-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$,
 cationes de piridinio de la fórmula general

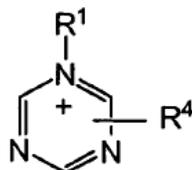


pudiendo el núcleo de piridina estar sustituido con por lo menos un grupo que está escogido entre el conjunto formado por grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_6$, amino-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido, arilo de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido o (aril de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido)-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$,
 cationes de pirazolio de la fórmula general



pudiendo el núcleo de pirazol estar sustituido con por lo menos un grupo que está escogido entre el conjunto formado por grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$, amino-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$ sustituido, arilo de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido o (aril de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ sustituido)-alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$;

y cationes de triazolío de la fórmula general



- 5 pudiendo el núcleo de triazolío estar sustituido con por lo menos un grupo que está escogido entre el conjunto formado por grupos alquilo de C1-C6, alcoxi C1-C6, amino-alquilo de C1-C6 sustituido, arilo de C5-C12 sustituido o (aril de C5-C12 sustituido)-alquilo de C1-C6; y los radicales R1, R2, R3 están escogidos independientemente unos de otros entre el conjunto formado por:
- hidrógeno;
- 10 grupos alquilo alifáticos o alicíclicos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 1 hasta 20 átomos de carbono;
- grupos heteroarilo, heteroaril-alquilo de C1-C6 con 3 hasta 8 átomos de carbono en el radical heteroarilo y por lo menos un heteroátomo escogido entre N, O y S, que puede estar sustituido con por lo menos un grupo escogido entre el conjunto formado por grupos alquilo de C1-C6 y/o un átomo de halógeno;
- 15 grupos arilo, aril-alquilo de C1-C6 con 5 hasta 12 átomos de carbono en el radical arilo, que pueden estar sustituidos con por lo menos un grupo alquilo de C1-C6 y/o un átomo de halógeno;
- y el radical **R** está escogido entre el conjunto formado por:
- grupos alquilo alifáticos o alicíclicos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 1 hasta 20 átomos de carbono;
- 20 grupos heteroaril-alquilo de C1-C6 con 4 hasta 8 átomos de carbono en el radical arilo y por lo menos un heteroátomo escogido entre N, O y S, que pueden estar sustituidos con por lo menos un grupo alquilo de C1-C6 y/o un átomo de halógeno;
- grupos aril-alquilo de C1-C6 con 5 hasta 12 átomos de carbono en el radical arilo, que pueden estar sustituidos eventualmente con por lo menos un grupo alquilo de C1-C6 y/o un átomo de halógeno.
- 25 3. Sistema de catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado por que la composición activa catalíticamente contiene níquel en una forma soluble para el líquido iónico utilizado en las etapas de oxidación de 0 hasta +2.
- 30 4. Sistema de catalizador de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que se utiliza $\text{NiCl}_2(\text{P}[\text{C}_6\text{H}_5]_3)$.
5. Sistema de catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que como ácido de Lewis con propiedades alquilantes se utilizan unos compuestos orgánicos de aluminio de la fórmula empírica general $\text{Al}_2\text{X}_n\text{R}_{6-n}$ con $n = 0-6$, con $\text{X} = \text{Cl}^-$ ó Br^- , y $\text{R} =$ alquilo de C1-C6 o cicloalquilo de C5-C12, o unas mezclas de estos compuestos.
- 35 6. Sistema de catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que como ácido de Lewis con propiedades alquilantes se utiliza dicloruro de etil-aluminio.
7. Sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que se utiliza una composición que contiene cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolío y cloruro de aluminio.
- 40 8. Sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que se utiliza trifluorofosfato de tris-(pentafluoroetilo) de 1-etil-3-metil-imidazolío.
9. Sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que como material de soporte se utiliza un dióxido de silicio con un tamaño de partículas de 0,063 a 0,2 mm y una superficie específica según BET de 250 a 1.000 m^2/g , determinada según las normas DIN 66131 y 66132.
- 45 10. Sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que la relación másica del material de soporte, que contiene dióxido de silicio, al líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 2 se sitúa en un intervalo de 0,012 a 1,255.
- 50 11. Sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que la relación másica del material de soporte, que contiene un dióxido de silicio, que previamente había sido deshidroxilado de un modo en sí conocido, al líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 2 se sitúa en un intervalo de 0,007 a 0,674.
- 55 12. Sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que la relación másica del material de soporte, que contiene un carbón activado con una superficie específica según BET

ES 2 458 167 T3

comprendida entre 1.000 m²/g y 4.000 m²/g determinada según las normas DIN 66131 y 66132, al líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 2 se sitúa en un intervalo de 0,022 a 2,171.

5 13. Procedimiento para la oligomerización de mezclas de hidrocarburos insaturados mediante utilización de un sistema de catalizador de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 12.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que como una mezcla de hidrocarburos insaturados se utiliza una corriente que contiene unas olefinas con tres hasta cinco átomos de carbono.

10 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que como una mezcla de hidrocarburos insaturados se utiliza una corriente que contiene unas olefinas de C4 lineales y unos hidrocarburos saturados.

15 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que como una mezcla de hidrocarburos insaturados se utiliza una corriente, que contiene unos hidrocarburos insaturados con una relación másica comprendida entre 50 % y 80 % y unas olefinas de C4 lineales.

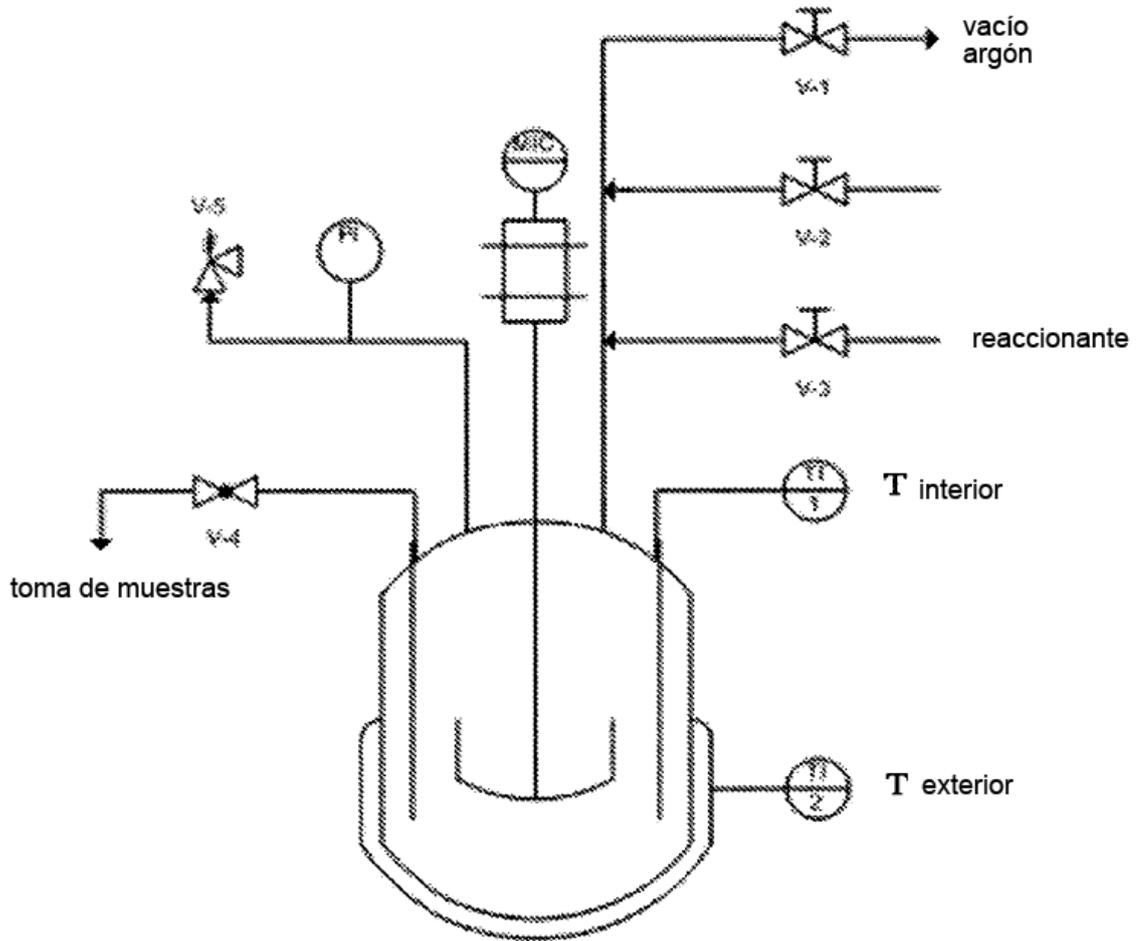


Figura 1: Reactor discontinuo de recipiente con sistema de agitación

EP 2 475 458 B1

DOCUMENTOS ENUMERADOS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de los documentos enumerados por la solicitante se incorporó exclusivamente para la información del lector y no forma parte del documento de patente europea. Se recopiló con el mayor esmero. No obstante, la OEP no se hace responsable de eventuales errores u omisiones.

Documentos enumerados en la descripción

- WO 9213818 A [0010]
- DE 4339713 [0012]
- WO 9514647 A [0012]
- WO 9925668 A [0012]
- WO 2002098560 A [0018]

Literatura no de patente mencionada en la patente

- **A. CHAUVEL ; G. LEFEBVRE.** Petrochemical Processes. 1989, vol. 1, 183-187 [0008]
- **YVES CHAUVIN ; HELENE OLIVIER.** Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Verlag Chemie, 1996, 258-268 [0008]
- *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 1986, vol. 65, 31-33 [0011]
- **GILBERT et al.** *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 2007, vol. 62, 745-759 [0015] [0058]
- **JENS HAGEN.** Industrial Catalysis: A Practical Approach. Wiley-VCH, 2006, 12 [0022]
- **K. WEISSERMEL ; H. J. ARPE.** Industrielle Organische Chemie. Wiley-VCH, 1998 [0044]
- **YVES CHAUVIN ; HELENE OLIVIER.** Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Verlag Chemie, 1996, 258-268 [0056]