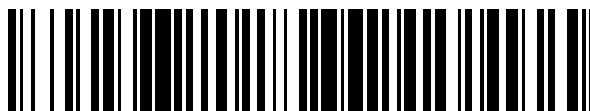


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 893**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2009 E 09744887 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2349561**

54 Título: **Composiciones y sistemas catalíticos de precursores de metal y diluyentes olefínicos**

30 Prioridad:

31.10.2008 US 110396 P

31.10.2008 US 110407 P

31.10.2008 US 110476 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2014

73 Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

(100.0%)

10001 Six Pines Drive

The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es:

KREISCHER, BRUCE E.;

KNUDSEN, RONALD D. y

SYDORA, ORSON L.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 509 893 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

Composiciones y sistemas catalíticos de precursores de metal y diluyentes olefínicos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas.

- 5 Esta solicitud reivindica prioridad a la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 61/110.396 presentada el 31 de octubre de 2.008, la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 61/110.407, presentada el 31 de octubre de 2.008 y la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 61/110.476, presentada el 31 de octubre de 2.008.

Antecedentes

La presente invención se refiere, en general, a sistemas catalíticos para oligomerización y, más específicamente, a proporcionar un precursor de metal en un diluyente olefínico para sistemas catalíticos para oligomerización.

- 10 Esta sección se destina a introducir al lector a aspectos de la técnica que pueden estar relacionados con aspectos de la presente invención, que se describen y/o se reivindican a continuación. Se cree que esta discusión es útil para proporcionar al lector información del fundamento para facilitar un mejor entendimiento de los diversos aspectos de la presente invención. De acuerdo con esto, se debería entender que estas afirmaciones se tienen que leer así y no como admisiones de la técnica anterior.
- 15 Como las tecnologías química y petroquímica han avanzado, los productos de estas tecnologías han llegado a ser cada vez más frecuentes en la sociedad. En particular, como las técnicas para unir bloques de construcciones moleculares simples en cadenas más largas han avanzado, los productos (es decir, alfaolefinas, oligómeros, polímeros, etc.) se han incorporado cada vez más a, o se han empleado para producir, diversos artículos cotidianos. En la producción de estas moléculas de cadena más larga, se utilizan sistemas catalíticos y composiciones aguas arriba para oligomerizar o polimerizar monómeros (por ej., etileno, propileno, buteno, etc.) en los productos de cadena más larga (por ej., polímeros, oligómeros, olefinas de cadena más larga tales como 1-hexeno, etc.). Estos sistemas catalíticos y su preparación pueden afectar a la eficacia de la oligomerización o polimerización y la calidad del oligómero o polímero.

- 25 La patente de EE.UU. 6133495 describe un procedimiento para producir un oligómero de alfaolefina usando un catalizador a base de cromo que comprende un compuesto de cromo, un compuesto de pirrol, un compuesto de alquilaluminio y un compuesto que contiene halógeno. El catalizador se almacena preferiblemente por adición del compuesto de cromo, el compuesto de pirrol, el compuesto de alquilaluminio y el compuesto que contiene halógeno a un disolvente que contiene un hidrocarburo insaturado para preparar una disolución en que se disuelve el catalizador y almacenando la disolución tal cual.

30 Sumario de las realizaciones

- En la presente memoria se describen realizaciones de composiciones y sistemas catalíticos que comprenden dichas composiciones. En una realización amplia, la composición incluye un precursor de metal, precursor de metal que es un compuesto organometálico de cromo (II) o cromo (III) y un diluyente olefínico, en la que la relación en peso de diluyente al átomo de cromo en el precursor oscila de 13:1 a 44:1 y en la que la composición no comprende un compuesto alquílico de metal. El precursor de metal es un precursor de catalizador de cromo. Además, el diluyente olefínico contiene entre 6 y 18 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico es un líquido a 25°C y 1 atm de presión. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico es una alfaolefina.

- En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria, el diluyente olefínico puede estar presente en la composición en diversos porcentajes en peso. En algunas realizaciones, la composición incluye aproximadamente 10% a aproximadamente 95% en peso de un diluyente olefínico. En algunas realizaciones, la composición incluye aproximadamente 18% a aproximadamente 80% en peso de un diluyente olefínico. En algunas realizaciones, la composición incluye aproximadamente 25% a aproximadamente 55% en peso de un diluyente olefínico. En algunas realizaciones, la composición incluye aproximadamente 35% a aproximadamente 50% en peso de un diluyente olefínico. En algunas realizaciones, la composición incluye aproximadamente 30% a aproximadamente 45% en peso de un diluyente olefínico. En algunas realizaciones, la composición incluye aproximadamente 30% a aproximadamente 35% en peso de un diluyente olefínico.

- En algunas realizaciones, el precursor de catalizador de cromo y el diluyente olefínico se puede mezclar en diversas relaciones en peso. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente al átomo de metal oscila de 16:1 a 28:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente al átomo de metal oscila de 18:1 a 25:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente al átomo de metal oscila de 20:1 a 30:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente al átomo de metal oscila de 22:1 a 24:1.

- En algunas realizaciones, la composición es inerte y los componentes de la composición no reaccionarán sustancialmente con cualquier otro componente de la composición en condiciones ambientales (25°C y 1 atm de aire). En algunas realizaciones, la composición no comprende un activador o catalizador conjunto. Sin embargo, la composición puede contener otros componentes tales como un compuesto que contiene nitrógeno.

En algunas realizaciones, el precursor de catalizador de cromo es un precursor de catalizador de oligomerización de olefina. En algunas realizaciones, el precursor de catalizador de cromo es un acetato de cromo (II) o cromo (III). En algunas realizaciones, el precursor de catalizador de cromo es un carboxilato de cromo (II) o cromo (III). Ejemplos específicos de estos compuestos, tales como 2-etilhexanoato de cromo (III), se describen además en la presente memoria.

Como se indicó anteriormente, en algunas realizaciones, el diluyente olefínico es una alfaolefina. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico se selecciona del grupo que consiste en: 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico es 1-deceno. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico es 1-dodeceno.

La composición que contiene el precursor de catalizador de cromo y el diluyente olefínico se puede usar como un componente en un sistema catalítico, por ej., un sistema catalítico incluyendo una composición que comprende un precursor de catalizador de cromo y un diluyente olefínico. Adicionalmente, el sistema catalítico puede incluir un catalizador conjunto. Adicionalmente, el sistema catalítico puede incluir un activador. Por ejemplo, un sistema catalítico puede incluir la composición que comprende un precursor de catalizador de cromo, un diluyente olefínico y un metal-alquilo. Dichos sistemas catalíticos pueden comprender adicionalmente un compuesto que contenga nitrógeno tal como un pirrol. Además, el sistema catalítico puede incluir uno o más componentes descritos adicionalmente en la presente memoria.

Breve descripción de los dibujos

Las ventajas de la invención pueden ser evidentes con la lectura de la siguiente descripción detallada y con referencia a los dibujos en que:

La FIG. 1 es un organigrama de manipulación y uso de un precursor de metal de oligomerización según realizaciones de las técnicas presentes;

La FIG. 2 es un diagrama de bloque del método para preparar una disolución de precursor de metal y posterior composición catalítica según realizaciones de las técnicas presentes;

La FIG. 3 es un diagrama de bloque de un método de oligomerización según realizaciones de las técnicas presentes;

La FIG. 4 es un diagrama de bloque de un procedimiento de oligomerización según realizaciones de las técnicas presentes;

La FIG. 5 es un diagrama de bloque de un procedimiento de poliolefinas según realizaciones de las técnicas presentes;

La FIG. 6 es un cuadro que compara la relación entre temperatura y viscosidad para una disolución al 7,25% en peso de precursor de metal de tris (2-etilhexanoato) de cromo (III) en tres disolventes según realizaciones de las técnicas presentes y

la FIG. 7 es un cuadro que muestra la relación entre temperatura y viscosidad para una disolución al 6,30% en peso de precursor de metal de tris(2-etilhexanoato) de cromo (III) en diversos disolventes según realizaciones de las técnicas presentes.

Descripción detallada de las realizaciones.

Se describirá una o más realizaciones específicas de las técnicas presentes en la presente memoria. En un esfuerzo para proporcionar una descripción concisa de estas realizaciones, no todas las características de una implantación real se describen en la memoria descriptiva. Se debería apreciar que en el desarrollo de cualquiera de dichas implantaciones reales, como en cualquier proyecto de ingeniería o de diseño, se deben hacer numerosas decisiones específicas de la implantación para conseguir los objetivos específicos de los desarrolladores, tales como cumplimiento con restricciones relacionadas con el sistema y relacionadas con los negocios, que pueden variar de una implantación a otra. Por otra parte, se debería apreciar que dicho esfuerzo de desarrollo podría ser complejo y exigir mucho tiempo, pero sin embargo sería una rutina asumir el diseño, la fabricación y manufactura para los expertos en la materia con el beneficio de esta descripción.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, la estructura general presentada se destina a incluir todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que pueden surgir de una serie particular de sustituyentes, a menos que se indique de otro modo. Así, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique de otro modo de manera explícita; por ej., una referencia general a butano incluye: n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano. Adicionalmente, la referencia a una estructura general incluye todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula particular que esté presente, cualquier fórmula general presentada también incluye todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que pueden surgir de una serie particular de

sustituyentes.

Considerando los términos o las expresiones de transición de las reivindicaciones, el término de transición “que comprende”, que es sinónimo de “que incluye,” “que contiene” o “caracterizado por,” es inclusive o abierto y no excluye elementos o etapas del método no referidos, adicionales. La expresión de transición “que consiste en” excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión de transición “que consiste esencialmente en” limita el alcance de una reivindicación a los materiales especificados o a las etapas especificadas y a los que no afectan de manera material a la característica o las características básicas y nuevas de la invención reivindicada. Un “que consiste esencialmente en” reivindica que ocupa una postura intermedia entre reivindicaciones cerradas que están escritas en un formato “que consiste en” y reivindicaciones totalmente abiertas que se adoptan en un formato “que comprende”. La ausencia de una indicación para lo contrario, cuando se está describiendo un compuesto o una composición “que consiste esencialmente en” no se tiene que interpretar como “que comprende,” sino que se destina a describir el componente referido que incluye materiales que no modifican de manera significativa la composición o el método a que se aplica el término. Por ejemplo, una materia prima que consiste en un material A puede incluir impurezas típicamente presentes en una muestra producida comercialmente o disponible comercialmente del compuesto o la composición referidos. Cuando una reivindicación incluye diferentes elementos y/o clases de elementos (por ejemplo, una etapa del método, elementos de materia prima y/o elementos de producto, entre otras posibilidades), los términos de transición que comprende, que consiste esencialmente en y que consiste en se aplican sólo a clase de elemento para la que se utiliza y es posible tener diferentes términos o expresiones de transición utilizados con diferentes elementos dentro de una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas referidas (y otras etapas no referidas) pero utiliza una preparación del sistema catalítico que consiste en específica o alternativamente consiste en etapas específicas pero utiliza un sistema catalítico que comprende componentes referidos y otros componentes no referidos.

Al tiempo que las composiciones y los métodos se describen en términos de “que comprende” diversos componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden “consistir esencialmente en” o “consistir en” los diversos componentes o etapas.

Los términos “un,” “una” y “el” se destinan, a menos que se indique específicamente de otro modo, a incluir alternativas plurales, por ej., al menos uno. Por ejemplo, la descripción de “un metaloceno” significa que incluye un metaloceno o mezclas o combinaciones de más de un metaloceno a menos que se especifique de otro modo.

El término “alfaolefina” como se usa en esta memoria descriptiva y reivindica se refiere a una olefina que tiene un doble enlace entre el primer y segundo átomo de carbono de la cadena contigua más larga de átomos de carbono. El término “alfaolefina” incluye alfaolefinas lineales y ramificadas a menos que se afirme expresamente de otro modo. En el caso de alfaolefinas ramificadas, una ramificación puede estar en la posición 2 (un vinilideno) y/o la posición 3 o superior con respecto al doble enlace olefínico. El término “vinilideno” cuando se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a una alfaolefina que tiene una ramificación en la posición 2 con respecto al doble enlace olefínico. Por sí mismo, el término “alfaolefina” no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono a menos que se indique de manera explícita. Los términos “alfaolefina hidrocarbonada” o “hidrocarburo alfaolefínico” se refieren a compuestos alfaolefínicos que contienen sólo hidrógeno y carbono.

El término “alfaolefina lineal” como se usa en la presente memoria se refiere a una olefina lineal que tiene un doble enlace entre el primer y segundo átomo de carbono. El término “alfaolefina lineal” por sí mismo no indica la presencia o ausencia de heteroátomos y/o la presencia o ausencia de otros dobles enlaces carbono-carbono, a menos que se indique de manera explícita. Los términos “alfaolefina hidrocarbonada lineal” o “hidrocarburo alfaolefínico lineal” se refieren a compuestos alfaolefínicos lineales que contienen sólo hidrógeno y carbono.

El término “alfaolefina normal” cuando se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a una monoolefina hidrocarbonada lineal que tiene un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono. Se observa que “alfaolefina normal” no es sinónimo de “alfaolefina lineal” ya que el término “alfaolefina lineal” puede incluir compuestos olefínicos lineales con un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono y con heteroátomos y/o dobles enlaces adicionales.

El término “consiste esencialmente en alfaolefina(s) normal(es),” o variaciones del mismo, cuando se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones se refiere a producto o productos alfaolefínicos normales comercialmente disponibles. El producto alfaolefínico normal comercialmente disponible puede contener impurezas alfaolefínicas no normales tales como vinilidenos, olefinas internas, alfaolefinas ramificadas, parafinas y diolefinas, entre otras impurezas, que no se retiran durante el procedimiento de producción de alfaolefina normal. Un experto en la materia reconocerá que la identidad y cantidad de las impurezas específicas presentes en el producto alfaolefínico normal comercial dependerá de la fuente de producto alfaolefínico normal comercial. Por consiguiente, el término “consiste esencialmente en alfaolefinas normales” y sus variantes no está destinado a limitar la cantidad de los componentes alfaolefínicos no lineales de manera más rigurosa que las cantidades presentes en un producto alfaolefínico normal, comercial, particular, a menos que se indique de manera explícita. Una fuente de productos alfaolefínicos comercialmente disponibles son los producidos por la oligomerización de etileno. Una segunda fuente de productos alfaolefínicos comercialmente disponibles son los que se producen y opcionalmente se asilan de, corrientes de

síntesis de Fischer-Tropsch. Una fuente de productos alfaolefínicos normales comercialmente disponibles, producidos por oligomerización de etileno, que se pueden utilizar como una materia prima olefínica es Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, Texas, USA. Otras fuentes de productos alfaolefínicos normales, comercialmente disponibles, producidos por oligomerización de etileno que se pueden utilizar como materia prima olefínica incluyen Oligómeros Inneos (Feluy, Bélgica), Shell Chemicals Corporation (Houston, Texas, USA o Londres, Reino Unido), Idemitsu Kosan (Tokio, Japón) y Mitsubishi Chemical Corporation (Tokio, Japón), entre otros. Una fuente de productos alfaolefínicos normales, comercialmente disponibles, producidos y opcionalmente aislados de corrientes de síntesis de Fisher-Tropsch incluye Sasol (Johannesburg, Sudáfrica), entre otros.

Las técnicas presentes se refieren a métodos más eficaces para formar, manipular, almacenar, transportar por vía marítima y/o tratar un precursor de metal que se tiene que usar en un sistema catalítico. En algunas realizaciones, el sistema catalítico es un sistema catalítico de oligomerización o polimerización. En una realización, el precursor (por ej., precursor de metal o precursor catalítico) se puede utilizar para formar un sistema catalítico para un procedimiento de fabricación de alfaolefinas u otro procedimiento. En algunos ejemplos, el sistema catalítico se puede emplear en un reactor para oligomerizar un monómero, tal como etileno u otros monómeros, para producir una alfaolefina, tal como 1-hexeno o alfaolefinas mayores. La alfaolefina producida se puede transportar y vender con posterioridad a un cliente o se puede usar en el lugar como materia prima para otros procedimientos, tales como alimentación como un co-monómero en una polimerización de poliolefinas. Las técnicas discutidas en la presente memoria pueden mejorar la preparación, almacenamiento, transporte, manipulación y/o tratamiento del precursor de metal y posterior sistema catalítico de oligomerización.

Un sistema catalítico para la oligomerización de una olefina (por ej., etileno, buteno, 1-hexeno, etc.) a un oligómero (por ej., 1-hexeno, 1-octeno, deceno, dodeceno, etc.) se puede formar a partir de un precursor de metal (por ej., tris (2-etilhexanoato) de cromo (III) diluido en un cierto diluyente olefínico o ciertos diluyentes olefínicos más. Como se usa en la presente memoria, "olefina" u "olefínico" significa o describe un grupo hidrocarbonado acíclico o cíclico con uno o más dobles enlaces carbono-carbono y no incluye dobles enlaces que sean parte de un grupo aromático. Como se refiere en la presente memoria, "diluyentes olefínicos" también puede significar un compuesto olefínico sencillo (como se define en cualquier realización en la presente memoria) usado como diluyente o puede significar dos o más compuestos olefínicos (como se define en cualquier realización en la presente memoria) mezclados para formar un diluyente mezclado.

Se puede usar de manera beneficiosa un diluyente olefínico para diluir el precursor de metal para formar la disolución, suspensión o emulsión de precursor de metal. En la selección del diluyente olefínico, se puede usar uno o más criterios, incluyendo, pero no limitado a, uno o más de lo siguiente: el punto de inflamación del diluyente olefínico, la naturaleza inerte del diluyente en ciertas condiciones que se relacionan con el procedimiento catalítico en que se usa el precursor de metal, la capacidad del diluyente para hacer que el precursor de metal sea de tipo fluido y se pueda mover a ciertas temperaturas y presiones y/o la capacidad del diluyente para presentar ciertas ventajas de tratamiento en procedimientos catalíticos posteriores (por ej., los procedimientos de oligomerización o polimerización descritos además en la presente memoria). Por ejemplo, puede ser ventajoso seleccionar un diluyente olefínico que no reaccione con el precursor de metal a temperaturas de almacenamiento y transporte clásicas, pero proporciona una disolución estable de precursor de metal y disolvente que se puede almacenar (por ej., aproximadamente 3 meses, aproximadamente 6 meses, aproximadamente 12 meses, aproximadamente 18 meses o más tiempo) o transportar por vía marítima largas distancias a una instalación que prepare y/o use además la composición de precursor/diluyentes de metal.

En una realización, el diluyente olefínico se selecciona de manera que tenga un cierto punto de inflamación. En algunas realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación mayor que aproximadamente 35°C o mayor. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación mayor que aproximadamente 45°C o mayor. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación mayor que aproximadamente 55°C o mayor. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación mayor que aproximadamente 60°C o mayor. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación mayor que aproximadamente 65°C o mayor. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación que oscila entre aproximadamente 45°C y aproximadamente 250°C. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación que oscila entre aproximadamente 55°C y aproximadamente 225°C. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación que oscila entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 200°C. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación que oscila entre aproximadamente 65°C y aproximadamente 175°C. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación que oscila entre aproximadamente 45°C y aproximadamente 120°C. En otras realizaciones, un diluyente olefínico presenta un punto de inflamación que oscila entre aproximadamente 55°C y aproximadamente 95°C.

En algunas realizaciones, el diluyente olefínico puede ser una olefina C₈ a C₁₆. En las realizaciones anteriores, el diluyente olefínico puede ser una olefina lineal o ramificada. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico está ramificado en el carbono β. En otras realizaciones, los diluyentes olefínicos están ramificados en el carbono no β. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico puede ser cíclico o acíclico. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico presenta un doble enlace carbono-carbono que está en la posición alfa. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico presenta un doble enlace carbono-carbono que no está en una posición alfa. En algunas realizaciones, el diluyente olefínico presenta dos o más dobles enlaces carbono-carbono, con uno de dichos

enlaces en la posición alfa.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, los diluyentes olefínicos pueden comprender una alfaolefina. En algunas realizaciones, la alfaolefina es una alfaolefina normal. En algunas realizaciones, el diluyente orgánico comprende, o consiste esencialmente en, una alfaolefina normal C₆ a C₁₈. En algunas realizaciones, el diluyente orgánico comprende o consiste esencialmente en, una alfaolefina normal C₈ a C₁₆. En algunas realizaciones, el diluyente orgánico comprende o consiste esencialmente en, una alfaolefina normal C₁₀ a C₁₄. En algunas realizaciones, la alfaolefina normal se selecciona del grupo que consiste en: 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadecano, octadeceno o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la alfaolefina normal se selecciona del grupo que consiste en: 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la alfaolefina normal es 1-deceno. En otras realizaciones, la alfaolefina normal es 1-dodeceno. En otras realizaciones, la alfaolefina normal es 1-tetradeceno.

Ventajosamente, en algunas realizaciones, un diluyente alfaolefínico puede no requerir purificación adicional para que se use como diluyente más allá de la purificación usada en general en la fabricación de la alfaolefina producto. Ventajosamente, en algunas realizaciones, el diluyente olefínico no reacciona con el precursor de metal a temperaturas de almacenamiento y transporte clásicas, pero proporciona una disolución estable de precursor de metal y diluyente que se puede almacenar. Por ejemplo, el precursor de metal y los diluyentes pueden formar una composición que presenta estabilidad durante aproximadamente 3 meses, alternativamente aproximadamente 6 meses, alternativamente aproximadamente 12 meses o alternativamente aproximadamente 18 meses sin descomposición detectable. Además, la composición se puede transportar por vía marítima largas distancias a una instalación que prepare y use la composición.

Se pueden emplear diversos métodos para formar la composición que contiene el precursor de metal y el diluyente olefínico. En algunas realizaciones, el precursor de metal y los diluyentes olefínicos se ponen en contacto para formar la composición. En otras realizaciones, el precursor de metal se pone en contacto previamente con un disolvente antes de ponerlo en contacto con el diluyente olefínico. En algunas realizaciones, el precursor de metal puede ponerse en contacto con una porción del diluyente olefínico y mezclar después con el mismo diluyente olefínico o uno diferente. En más realizaciones, el precursor de metal puede ser activado como catalizador y añadido después a materia prima antes de o después de puesta en contacto con el diluyente olefínico.

En algunas realizaciones, el precursor de metal y el diluyente olefínico se mezclan en diversas proporciones. En una realización, la composición comprende de aproximadamente 18% a 80% en peso del diluyente olefínico. En otra realización, la composición comprende de aproximadamente 25% a 55%, en peso del diluyente olefínico. En otra realización, la composición comprende de aproximadamente 32% a 62%, en peso del diluyente olefínico. En otra realización, la composición comprende de aproximadamente 20% a 70%, en peso del diluyente olefínico. En otra realización, la composición comprende de aproximadamente 25% a 45%, en peso del diluyente olefínico.

La relación en peso del diluyente olefínico al átomo de metal del precursor de metal oscila de 13:1 a 44:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente olefínico al átomo de metal del precursor de metal oscila de 18:1 a 20:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente olefínico al átomo de metal del precursor de metal oscila de 17:1 a 34:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente olefínico al átomo de metal del precursor de metal oscila de 24:1 a 55:1. En algunas realizaciones, la relación en peso del diluyente olefínico al átomo de metal del precursor de metal oscila de 30:1 a 40:1.

En algunas realizaciones, la composición que contiene el precursor de metal y el diluyente olefínico es una disolución, suspensión o emulsión. En algunas de estas realizaciones, se puede desear que la composición presente una viscosidad dentro de un cierto intervalo. En algunas realizaciones, la composición presenta una viscosidad entre aproximadamente $1,5 \times 10^{-4}$ y $3,0 \times 10^{-4}$ m²/s (150 y 300 cSt) a 20°C. En algunas realizaciones, la composición presenta una viscosidad entre aproximadamente 2×10^{-4} y $2,5 \times 10^{-4}$ m²/s (200 y 250 cSt) a 20°C. En algunas realizaciones, la composición presenta una viscosidad entre aproximadamente $1,6 \times 10^{-4}$ y $2,4 \times 10^{-4}$ m²/s (160 y 240 cSt) a 20°C. En algunas realizaciones, la composición presenta una viscosidad entre aproximadamente $1,8 \times 10^{-4}$ y $2,60 \times 10^{-4}$ m²/g (180 y 260 cSt) a 20°C. En algunas realizaciones, la composición presenta una viscosidad entre aproximadamente $1,7 \times 10^{-4}$ y $2,30 \times 10^{-4}$ m²/g (170 y 230 cSt) a 20°C.

El precursor de metal se puede diluir en el sitio en una instalación que forma y/o emplea el sistema catalítico, tal como en una instalación de fabricación de alfaolefina o el precursor de metal se puede diluir y almacenar y transportar por vía marítima previamente como una disolución de precursor de metal y diluyente o disolvente. Como se indica a continuación, en algunas realizaciones, el sistema catalítico último puede ser un sistema catalítico de oligomerización usado para oligomerizar o trimerizar una olefina (por ej., etileno) en un producto (por ej., 1-hexeno).

El término "oligomerización" y sus derivados se refieren a procedimientos que producen una mezcla de productos que contiene al menos 70 por ciento en peso de productos que contiene de 2 a 30 unidades monoméricas. De manera similar, un "oligómero" es un producto que contiene de 2 a 30 unidades monoméricas mientras que un "producto de oligomerización" incluye todos los productos fabricados por el procedimiento de "oligomerización" incluyendo los "oligómeros" y productos que no son "oligómeros" (por ej., producto que contiene más de 30 unidades monoméricas). Se debería observar que las unidades monoméricas en el "oligómero" o "producto de oligomerización" no tienen que ser las mismas. Por ejemplo, un "oligómero" o "producto de oligomerización" de un

procedimiento de "oligomerización" usando etileno y propileno como monómeros puede contener tanto unidades etileno como/o propileno.

El término "trimerización" y derivados, se refiere a procedimientos que producen una mezcla de productos que contiene al menos 70 por ciento en peso de productos que contienen tres y sólo tres unidades monoméricas. Un "trímero" es un producto que contiene tres y sólo tres unidades monoméricas mientras que un "producto de trimerización" incluye todos los productos fabricados por el procedimiento de trimerización incluyendo "trímero" y productos que no son "trímero" (por ej., dímeros o tetrámeros). En general, una trimerización de olefinas reduce un número de enlaces olefínicos, es decir, dobles enlaces carbono-carbono, por dos cuando se tiene en cuenta el número de enlaces olefínicos en las unidades monoméricas y el número de enlaces olefínicos en el trímero. Se debería observar que las unidades monoméricas en el "trímero" o "producto de trimerización" no tienen que ser las mismas. Por ejemplo, un "trímero" de un procedimiento de "trimerización" usando etileno y buteno como monómeros puede contener unidades monoméricas de etileno y/o buteno. Es decir, el "trímero" incluirá productos C₆, C₈, C₁₀ y C₁₂. En otro ejemplo, un "trímero" de un procedimiento de "trimerización" usando etileno como monómero contiene unidades monoméricas de etileno. También se debería observar que una sola molécula puede contener dos unidades monoméricas. Por ejemplo, los dienos, tales como 1,3-butadieno y 1,4-pentadieno, tienen dos unidades monoméricas en una molécula.

Visión general del procedimiento.

Volviendo ahora a los dibujos, la FIG. 1 representa un procedimiento 10 ejemplar para preparar, almacenar, transportar por vía marítima y usar una composición de precursor - diluyente de metal para un sistema catalítico de oligomerización. La composición de precursor/diluyente de metal se puede formar (bloque 12) mezclando un precursor de metal (por ej., etilhexanoato de cromo (III)) y un diluyente olefínico (por ej., un disolvente olefínico o disolvente alfaolefínico). La composición se puede cargar después, por ejemplo, por una línea 14 de carga, en un contenedor 16 de almacenamiento o de transporte por vía marítima que se tiene que almacenar o mover a otra posición. El contenedor 16 de almacenamiento o transporte por vía marítima se puede configurar en general para almacenar o transportar por vía marítima la composición. La configuración del contenedor 16 puede incluir paredes reforzadas, sistemas de alivio de la presión y otros sistemas que se pueden usar para el almacenamiento o transporte por vía marítima de disoluciones de hidrocarburos. En algunas realizaciones, dichos contenedores 16 pueden satisfacer estándares fijados por el Departamento de Transporte de EE.UU., la Organización de Estándares Internacionales u otros cuerpos reguladores cuasi-gubernamentales o gubernamentales. Sin embargo, se debería hacer énfasis en que las técnicas presentes no se limitan a satisfacer cualquier estándar o regulación particular.

El contenedor 16 de almacenamiento o transporte por vía marítima puede estar cargado (como se indica por el número 18 de referencia) por sí mismo o con otros contenedores 16 sobre un vehículo 20 de transporte que se tiene que mover a otra posición. El vehículo 20 de transporte puede incluir cualquier número de vehículos capaces de mover el contenedor 16 entre posiciones. Por ejemplo, el vehículo 20 de transporte puede incluir un camión 22, un ferrocarril 24, un barco 26 o cualquier número de recipientes 20 de transporte más pequeños, tales como una carretilla elevadora (no mostrado) o una grúa (no mostrado). Después de que el vehículo 20 de transporte llega a su destino, se puede retirar el contenedor 16 del vehículo 20 de transporte y se puede cargar sobre un nuevo vehículo 20 de transporte que se tiene que mover a otra posición o se puede descargar el contenedor 16 (como se indica por el número 28 de referencia) en un sitio del procedimiento. En el sitio del procedimiento, se puede acoplar el contenedor 16 (como se indica por el número 28 de referencia) al procedimiento de preparación del sistema catalítico o un procedimiento de oligomerización, para retirar la composición del contenedor 16 de almacenamiento o transporte por vía marítima para uso en la preparación de un sistema catalítico. Por ejemplo, después de que se descarga el contenedor 16 transportado por vía marítima en el procedimiento por la línea 30, la composición se puede usar para formar un sistema catalítico de oligomerización. Para ejemplos aplicables de precursores de metal y sistemas catalíticos de oligomerización, y su preparación ejemplar, véase la Patente de EE.UU. N° 6.133.495 y la Patente de EE.UU. N° 7.384.886, ambas de las cuales se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad para todos los fines. También se debería observar que el sistema catalítico de oligomerización se puede preparar por separado y alimentar al reactor de oligomerización o alternativamente, se puede formar el sistema catalítico en el reactor poniendo en contacto al menos un componente del sistema catalítico en el reactor en presencia de la materia prima olefínica.

La composición de precursor/diluyente de metal se puede usar para formar un sistema catalítico de oligomerización (bloque 32). El sistema catalítico de oligomerización se puede usar en procedimientos adicionales (bloque 34) para formar un oligómero alfaolefínico, tal como un trímero (por ej., 1-hexeno). Para una discusión para el uso del sistema catalítico y procedimientos de oligomerización ejemplares asociados, tales como los procedimientos de trimerización ejemplares, véase la Patente de EE.UU. N° 7.384.886, la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2002/0182124 y la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2004/0236163, incorporándose las tres en la presente memoria por referencia en su totalidad para todos los fines. Por último, el oligómero alfaolefínico producido (por ej., 1-hexeno, 1-octeno, deceno, etc.) puede ser transportado fuera del emplazamiento como un producto final o puede ser un compuesto intermedio y usarse como materia prima, tal como usada como comonomero en un procedimiento de poliolefinas aguas abajo (bloque 36).

Disolución de precursor de metal.

Un procedimiento 38 para formar una disolución de precursor de metal se ilustra con más detalle en la FIG. 2. El procedimiento puede empezar con la formación o adquisición de un precursor de metal (bloque 38). La composición reivindicada comprende un precursor de catalizador de cromo, precursor de catalizador de cromo que es un compuesto organometálico de cromo (II) o cromo (III).

- 5 Los precursores de metal alternativos incluyen: cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno o cobre o compuestos de estos metales tales como compuestos de cromo, por ej., compuestos orgánicos o inorgánicos en que el estado de oxidación del cromo es de 0 a 6. En general, la fuente de cromo tendrá una de CrX_n , en que cada X puede ser igual o diferente

- 10 y puede ser cualquier radical orgánico o inorgánico y n puede ser un número entero de 1 a 6. Los radicales orgánicos que se pueden usar para X pueden tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por radical y pueden incluir radicales alquilo, alcoxi, éter, cetona, carboxilato o amido, entre otros. En una realización, los radicales orgánicos pueden ser un carboxilato; alternativamente, un acetato. Los radicales orgánicos pueden ser de cadena lineal o ramificados cíclicos o acíclicos aromáticos o alifáticos, y pueden incluir grupos alifáticos, aromáticos, o cicloalifáticos mezclados. Los radicales inorgánicos ejemplares incluyen pero no se limitan a, cualquier anión o radical oxidante por ejemplo, haluro, sulfato, u óxidos.

- 15 Los compuestos de cromo organometálicos que se pueden usar como el precursor de metal pueden ser un carboxilato de cromo (II) o un carboxilato de cromo (III); alternativamente, un carboxilato de cromo (II); o alternativamente, un carboxilato de cromo (III). Cada carboxilato del carboxilato de cromo (II) o cromo (III) puede ser un carboxilato C_1 a C_{24} , un C_4 a C_{19} o un C_5 a C_{12} . En una realización, el grupo carboxilato puede ser un acetato, un propionato, un butirato, un pentanoato, un hexanoato, un heptanoato, un octanoato, un nonanoato, un decanoato, un undecanoato, un dodecanoato, un tridecanoato, un tetradecanoato, un pentadecanoato, un hexadecanoato, un heptadecanoato o un octadecanoato o alternativamente, un pentanoato, un hexanoato, un heptanoato, un octanoato, un nonanoato, un decanoato, un undecanoato o un dodecanoato. En algunas realizaciones, el grupo carboxilato puede ser acetato, propionato, n-butirato, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato, laurato (n-dodecanoato) o estearato (n-octadecanoato); alternativamente, valerato (n-pentanoato), neo-pentanoato, capronato (n-hexanoato), n-heptanoato, caprilato (n-octanoato), 2-etilhexanoato, n-nonanoato, caprato (n-decanoato), n-undecanoato o laurato (n-dodecanoato); alternativamente, capronato (n-hexanoato); alternativamente, n-heptanoato; alternativamente, caprilato (n-octanoato) o alternativamente, 2-etilhexanoato. Los carboxilatos de cromo (II) ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, acetato de cromo (II), propionato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), oxalato de cromo (II), octanoato de cromo (II), (2-etilhexanoato) de cromo (II), laurato de cromo (II) o estearato de cromo (II). Los carboxilatos de cromo (III) ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, acetato de cromo (III), propionato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), oxalato de cromo (III), octanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), laurato de cromo (III) o estearato de cromo (III). En una realización, el compuesto organometálico de cromo que se puede usar como el precursor de metal es 2-etilhexanoato de cromo (II) o 2-etilhexanoato de cromo (III) o alternativamente 2-etilhexanoato de cromo (III). Los agentes reaccionantes en exceso y los sub-productos se pueden retirar (bloque 42) del precursor reaccionado por cualquier serie de técnicas conocidas en la técnica. Dichas técnicas pueden incluir separación al vacío, filtración, lavado con disolvente o cualquier número de otras técnicas.

- 45 El precursor de metal (por ej., un sólido, líquido o pasta) se puede diluir (bloque 42) para formar una composición de precursor - diluyente de metal. Los diluyentes olefínicos adecuados se describen en la presente memoria. Los disolventes alfaolefínicos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno o 1-octadeceno o combinaciones de los mismos, entre otros. En una realización, el diluyente alfaolefínico puede ser: 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, 1-deceno; alternativamente, dodeceno; o alternativamente, tetradeceno. La elección del disolvente puede depender de la viscosidad, punto de inflamación, coste, disponibilidad, la selectividad de la composición catalítica última, etc. La composición de precursor/diluyente de metal se manipula con posterioridad después, tal como se usa en el sitio, se almacena, se transporta por vía marítima, se transporta, se trata, etc., como se indica por el número 44 de referencia en la FIG. 2. La dilución del precursor de metal con un diluyente olefínico en la composición puede facilitar la manipulación del precursor de metal.

- 50 Ventajosamente, el uso de un diluyente alfaolefínico, tal como 1-dodeceno, como disolvente para el precursor de metal, puede aumentar la selectividad de una reacción de oligomerización posterior (por ej., para formar 1-hexeno, 1-octeno, etc.), aumentando el rendimiento del oligómero (por ej., 1-hexeno) por tanto como 1% con el uso de 1-dodeceno como disolvente en la disolución de precursor de metal cuando se compara con el uso de etilbenceno como disolvente en la disolución de precursor de metal. Además, si la disolución de precursor de metal presenta una viscosidad menor que aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (300 centistokes) a aproximadamente 20°C, se facilita la manipulación y bombeo de la disolución en un sitio determinado. En algunas realizaciones, se puede obtener una viscosidad deseada (cualquiera de las indicadas anteriormente) para un precursor de cromo (por ej., pasta) por dilución del precursor de cromo hasta que la concentración de cromo, en peso, es entre aproximadamente 5% y aproximadamente 10% en la disolución; alternativamente, entre aproximadamente 5,5% y aproximadamente 9% en la disolución; alternativamente, entre aproximadamente 6% y aproximadamente 8% o alternativamente, entre aproximadamente 6,30% en peso y aproximadamente 7,25% en peso en la disolución. Después de dilución, la

disolución de precursor de metal o cromo se puede cargar en un contenedor 16 para transporte por vía marítima que se tiene que mover a otra posición para su uso. Como se indica en la presente memoria, un disolvente de punto de inflamación superior puede ser más fácil de manipular en un entorno de planta química. En general, un punto de inflamación de 35°C o mayor, puede ser beneficioso. En algunas realizaciones, los puntos de inflamación de los diluyentes olefinicos son cualquiera de los indicados en la presente memoria. Dicho punto de inflamación se puede conseguir por el uso de 1-deceno, que presenta un punto de inflamación de aproximadamente 47°C, 1-dodeceno, que presenta un punto de inflamación de aproximadamente 77°C u otras alfaolefinas o mezclas de alfaolefinas.

Sistema catalítico

En algunas realizaciones, la composición de precursor/diluyente de metal (por ej., disolución) se puede hacer reaccionar y/o mezclar (bloque 46 en la FIG. 2) con otros compuestos para formar una composición o componentes catalíticos de oligomerización. Por ejemplo, una composición o componentes catalíticos de oligomerización se pueden formar combinando la disolución de precursor de metal, con un alquil-metal y un compuesto que contiene nitrógeno, tal como un pirrol, etc. Típicamente, el componente del sistema catalítico se puede poner en contacto en diferentes órdenes o en condiciones alternativas para preparar las composiciones del sistema catalítico. Por ejemplo, la disolución de precursor de metal puede ponerse en contacto con el compuesto de nitrógeno primero o sustancialmente de manera simultánea con el metal-alquilo. Se puede realizar contacto de manera alterna de los componentes precursores en el reactor.

La preparación del sistema catalítico, incluyendo poner en contacto el compuesto de nitrógeno, el metal-alquilo y la disolución de precursor de metal se puede realizar en un disolvente hidrocarbonado insaturado. En una realización, el disolvente hidrocarbonado puede ser cualquier alqueno o disolvente aromático hidrocarbonado. Típicamente, la preparación catalítica se puede realizar en un hidrocarburo insaturado. El hidrocarburo insaturado puede ser cualquier hidrocarburo aromático o alifático insaturado y puede tener cualquier número de átomos de carbono por molécula. El hidrocarburo insaturado puede comprender menos de aproximadamente 70 átomos de carbono por molécula o menos de aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. La elección del hidrocarburo insaturado se puede hacer sobre la base de disponibilidad comercial y facilidad de uso. Los compuestos hidrocarburos alifáticos que se pueden usar como el disolvente incluyen: etileno, 1-hexeno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos, entre otros. Un compuesto hidrocarburo alifático insaturado que se puede usar en las realizaciones es 1-hexeno. Si 1-hexeno es el oligómero diana que se tiene que formar, esto puede disminuir la necesidad de etapas de purificación posteriores. Los hidrocarburos aromáticos que se pueden usar como disolvente para el sistema catalítico pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos aromáticos C₆ a C₅₀; alternativamente, compuestos aromáticos C₆ a C₃₀; alternativamente, compuestos aromáticos C₆ a C₁₈ o alternativamente, compuestos aromáticos C₆ a C₁₀. Un hidrocarburo aromático ejemplar incluye, pero no se limita a, tolueno, benceno, etilbenceno, xileno (orto, meta, para o cualquier combinación de los mismos), mesitileno, hexametilbenceno y mezclas de los mismos. Los disolventes hidrocarburos aromáticos pueden mejorar la estabilidad del sistema catalítico y favorecer la producción de un sistema catalítico activo y selectivo, como se discute además en la presente memoria. En una realización, el hidrocarburo insaturado puede ser tolueno; alternativamente, etilbenceno.

La cantidad de compuesto aromático que se puede usar en la preparación del sistema catalítico de oligomerización puede ser hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en la cantidad de disolvente en el reactor, entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10 por ciento en peso o entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5 por ciento en peso. El compuesto aromático en exceso puede inhibir la actividad del sistema catalítico y compuesto aromático insuficiente puede no estabilizar el sistema catalítico. En general, los moles de compuesto aromático por mol de precursor activo de metal (por ej., compuesto de cromo) en el sistema catalítico puede ser hasta aproximadamente 6.000, entre aproximadamente 10 y aproximadamente 3.000 o entre aproximadamente 20 y 1.000 moles de compuesto aromático por mol de precursor activo de metal (por ej., compuesto de cromo) en el sistema catalítico.

Poner en contacto el compuesto aromático y el sistema catalítico puede tener lugar en cualquier condición suficiente para estabilizar el sistema catalítico en presencia de calor. En general, las temperaturas para puesta en contacto pueden ser entre aproximadamente -50°C y aproximadamente 70°C, entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 70°C o entre aproximadamente 5°C y 30°C. En general, los tiempos de contacto pueden ser menores que aproximadamente 5 horas, entre aproximadamente 0,01 segundos y aproximadamente 4 horas o entre aproximadamente 0,1 segundos y 3 horas. Tiempos de contacto más prolongados pueden no mejorar la estabilidad del sistema catalítico y tiempos de contacto más cortos pueden ser insuficientes para permitir la completa puesta en contacto del compuesto aromático y el sistema catalítico y, por lo tanto, pueden no ser suficientes para estabilizar el sistema catalítico. Se puede usar cualquier presión que permita una amplia puesta en contacto del compuesto aromático y el sistema catalítico. En general, se puede usar cualquier presión que pueda mantener el compuesto aromático y el sistema catalítico en forma líquida. La puesta en contacto se puede realizar en una atmósfera inerte, seca, para minimizar alterar el sistema catalítico. De nuevo, sin embargo, además de la discusión anterior, para otros ejemplos aplicables de precursores de metal y sistemas catalíticos de oligomerización y su preparación ejemplar, véase la Patente de EE.UU. adjunta N° 6.133.495 y la Patente de EE.UU. adjunta N° 7.384.886.

La temperatura para la preparación del sistema catalítico puede ser entre aproximadamente -78°C y

aproximadamente 200°C, entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 50°C o entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 40°C. La temperatura se puede controlar para disminuir la formación de partículas y aumentar la actividad y productividad del sistema catalítico. La preparación del sistema catalítico se realiza en general en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, para disminuir la cantidad de vapor de agua y oxígeno presente. Con frecuencia se usa nitrógeno debido al coste y disponibilidad.

Los compuestos que contienen nitrógeno que se pueden usar para formar el sistema catalítico incluyen: aminas, amidas, imidas, nitrilos y pirroles. Por ejemplo, las aminas que se pueden usar para formar el sistema catalítico pueden incluir, pero no se limitan a, aminas C₃ a C₂₀; alternatively, aminas C₃ a C₁₅ o alternatively, aminas C₃ a C₁₀. Las aminas aplicables pueden ser aminas primarias o aminas secundarias. En una realización, las aminas útiles pueden incluir mono-hidrocarbilaminas o alternatively, di-hidrocarbilaminas. Cada grupo hidrocarbilo de las mono- o di-hidrocarbilaminas puede seleccionarse independientemente de un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo cicloalquilo C₅-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₀ o un grupo alquilarilo C₇-C₁₀; alternatively, un grupo alquilo C₁ a C₁₀; un grupo cicloalquilo C₅-C₁₀; alternatively, un grupo aromático C₆-C₁₀ o alternatively, un grupo alquilarilo C₇-C₁₀. El grupo o los grupos alquilo aplicables para esos mono- o di-hidrocarbilaminoalcanos incluyen: un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo o un grupo decilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo pentilo o un grupo neopentilo; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo n-propilo; alternatively, un grupo isopropilo; alternatively, un grupo n-butilo; alternatively, un grupo isobutilo; alternatively, un grupo sec-butilo; alternatively, un grupo terc-butilo; alternatively, un grupo pentilo o alternatively, un grupo neopentilo. El grupo o los grupos cicloalquilo aplicables para las mono- o di-hidrocarbilaminas incluyen un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; alternatively, un grupo ciclopentilo o alternatively, un grupo ciclohexilo. El grupo o los grupos arilo aplicables para las mono- o di-hidrocarbilaminas incluyen un grupo fenilo, un grupo toliilo o un xililo, alternatively, un grupo fenilo; alternatively, un grupo toliilo, alternatively, un grupo xililo. El grupo o los grupos alquilarilo aplicables para las mono- o di-hidrocarbilaminas incluyen un grupo bencilo. Las aminas primarias no limitantes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, etilamina, isopropilamina, ciclohexilamina, bencilamina, anilina y naftilamina. Las aminas secundarias no limitantes ejemplares, incluyen pero no se limitan a, dietilamina, diisopropilamina, dicitlohexilamina, dibencilamina, bis(trimetilsilil)amina, morforina, imidazol, indolina, indol y similares. Las amidas que se pueden usar para formar el sistema catalítico incluyen amidas C₀ a C₂₀, C₂ a C₁₀. El átomo de metal de las amidas puede ser litio, sodio o potasio; alternatively, litio; alternatively, sodio o alternatively potasio. La porción amida de la amida puede ser cualquier amina primaria o secundaria descrita en la presente memoria. La amida ejemplar incluye, pero no se limita a, litio-amida, sodio-etilamida, calcio-etilamida, litio-diisopropilamida, potasio-bencilamida, sodio - bis(trimetilsilil)amida y litio-indolida.

El compuesto que contiene pirrol, que se puede utilizar como el compuesto que contiene nitrógeno, puede ser cualquier compuesto que contenga pirrol o pirrolida, que reaccione con una fuente de cromo para formar un complejo de cromo-pirrolida. Como se usa en esta descripción, el término "compuesto que contiene pirrol" se refiere a pirrol (C₅H₅N), derivados de pirrol, pirrolidas sustituidas, así como complejos metal-pirrolida. Una "pirrolida" se define como cualquier compuesto que comprende un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno, de 5 miembros, pirrol. En general, el compuesto que contiene pirrol puede ser pirrol o cualquier complejo o sal de metal heteroléptico u homoléptico que contenga un radical pirrolida o ligando.

En general, el compuesto que contiene pirrol puede ser un pirrol C₄ a C₂₀ o alternatively, un pirrol C₄ a C₁₀. En una realización, el compuesto que contiene pirrol (también denominado el "pirrol") puede ser un pirrol sustituido. En algunas realizaciones, el pirrol puede ser un pirrol 2-sustituido; alternatively, un pirrol 3-sustituido; alternatively, un pirrol 2,3-disustituido; alternatively, un pirrol 2,4-disustituido; alternatively, un pirrol 2,5-disustituido, alternatively, un pirrol 2,3,4- trisustituido; alternatively, un pirrol 2,3,5-trisustituido o alternatively, un pirrol 2,3,4,5-tetrasustituido. En general, el sustituyente de cualquier pirrol multi-sustituido puede ser el mismo o diferente. En algunas realizaciones, los sustituyentes 2 y 5 de cualquier pirrol con sustituyentes en las posiciones 2 y 5 pueden ser el mismo o diferentes.

Cada sustituyente de cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria se puede seleccionar independientemente de: un haluro, un grupo organilo C₁ a C₁₆ o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₆; alternatively, un grupo organilo C₁ a C₁₆ o alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₆. En una realización, cada sustituyente de cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria se puede seleccionar independientemente de: un haluro, un grupo organilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂; alternatively, un grupo organilo C₁ a C₁₂ o alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂. En algunas realizaciones, cada sustituyente de cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria se puede seleccionar independientemente de: un haluro, un grupo organilo C₁ a C₈ o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; alternatively, un grupo organilo C₁ a C₈ o alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈. En otras realizaciones, cada sustituyente de cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria se puede seleccionar independientemente de: un grupo alquilo C₁ a C₁₆ un grupo arilo C₆ a C₁₆ o un grupo alquilarilo C₇ a C₁₆; alternatively, un grupo alquilo C₁ a C₁₆; alternatively, un grupo arilo C₆ a C₁₆ o alternatively, un grupo alquilarilo C₇ a C₁₆. En más realizaciones, cada sustituyente de cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria se puede seleccionar independientemente de: un grupo alquilo C₁ a C₁₂ un grupo

arilo C₆ a C₁₂ o un grupo alquilarilo C₇ a C₁₂; alternatively, un grupo alquilo C₁ a C₁₂; alternatively, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o alternatively, un grupo alquilarilo C₇ a C₁₂. En otra realización más, cada sustituyente de cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria se puede seleccionar independientemente de un grupo alquilo C₁ a C₈. En una realización, cualquier sustituyente de un pirrol sustituyente puede ser un haluro.

- 5 En una realización, un sustituyente haluro puede ser fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro; alternatively fluoruro; alternatively, cloruro; alternatively, bromuro o alternatively, yoduro. En una realización, el grupo organilo puede ser un grupo acilo con la fórmula $-C(O)R^{1a}$ donde R^{1a} es un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarboxicarbonilo con la fórmula $-C(O)OR^{2a}$ donde R^{2a} es un grupo hidrocarbilo, un grupo carbamoilo con la fórmula $-C(O)NH_2$, un grupo N-hidrocarbamoilo con la fórmula $-C(O)NR^{3a}H$ donde R^{3a} es un grupo hidrocarbilo o un grupo N,N-dihidrocarbilarbamoilo con la fórmula $-C(O)NR^{3a}R^{4a}$ donde R^{3a} y R^{4a} son independientemente grupos hidrocarbilo; alternatively, un grupo acilo con la fórmula $-C(O)R^{1a}$ donde R^{1a} es un grupo hidrocarbilo; alternatively, un grupo hidrocarboxicarbonilo con la fórmula $-C(O)OR^{2a}$ donde R^{2a} es un grupo hidrocarbilo; alternatively, un grupo carbamoilo con la fórmula $-C(O)NH_2$; alternatively, un grupo N-hidrocarbamoilo con la fórmula $-C(O)NR^{2a}H$ donde R^{3a} es un grupo hidrocarbilo o alternatively, un grupo N,N-dihidrocarbilarbamoilo con la fórmula $-C(O)NR^{3a}R^{4a}$ donde R^{2a} y R^{3a} son independientemente grupos hidrocarbilo. En general, R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} o R^{4a} del grupo acilo, grupo hidrocarboxicarbonilo, grupo N-hidrocarbamoilo o grupo N,N-dihidrocarbilarbamoilo se pueden seleccionar independientemente de los mismos grupos hidrocarbilo que pueden ser sustituyentes del pirrol sin limitación.

- 20 Cada grupo alquilo que se puede utilizar como sustituyente para cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria o como R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} o R^{4a} del grupo acilo, grupo hidrocarboxicarbonilo, grupo N-hidrocarbamoilo o grupo N,N-dihidrocarbilarbamoilo se puede seleccionar independientemente de: un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo o grupo dodecilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo o un grupo octilo. En una realización, cada grupo alquilo que se puede utilizar como sustituyente para cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria o como R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} o R^{4a} del grupo acilo, grupo hidrocarboxicarbonilo, grupo N-hidrocarbamoilo o grupo N,N-dihidrocarbilarbamoilo se puede seleccionar independientemente de: un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo pentilo o un grupo neopentilo; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo n-propilo; alternatively, un grupo isopropilo; alternatively, un grupo n-butilo; alternatively, un grupo isobutilo; alternatively, un grupo sec-butilo; alternatively, un grupo terc-butilo; alternatively, un grupo pentilo o alternatively, un grupo neopentilo. Cada grupo arilo que se puede utilizar como sustituyente para cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria o como R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} o R^{4a} del grupo acilo, grupo hidrocarboxicarbonilo, grupo N-hidrocarbamoilo o grupo N,N-dihidrocarbilarbamoilo se puede seleccionar independientemente de: un grupo fenilo, un grupo toliolo o un grupo xililo; alternatively, un grupo toliolo o alternatively, un grupo xililo. Cada grupo alquilarilo que se puede utilizar como sustituyente para cualquier pirrol sustituido descrito en la presente memoria o como R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} o R^{4a} del grupo acilo, grupo hidrocarboxicarbonilo, grupo N-hidrocarbamoilo o grupo N,N-dihidrocarbilarbamoilo puede ser un grupo bencilo.

- 40 Los compuestos que contienen pirrol ejemplares, que se pueden usar como el compuesto de nitrógeno en el sistema catalítico de oligomerización incluyen, pero no se limitan a, ácido pirrol-2-carboxílico, 2-acetilpirrol, pirrol-2-carboxaldehído, tetrahidroindol, 2,5-dimetilpirrol, 2,4-dimetil-3-etilpirrol, 3-acetil-2,4-dimetilpirrol, etil-2,4-dimetil-5-(etoxycarbonil)-3-pirrol-propionato, etil-3,5-dimetil-2-pirrolcarboxilato, pirrol, 2,5-dimetilpirrol, 2,5-dietilpirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3,4-dicloropirrol, 2,3,4,5-tetracloropirrol, 2-acetilpirrol, pirazol, pirrolidina y dipirrolometano y mezclas de los mismos, entre otros. En una realización, el compuesto que contiene pirrol puede ser 2,5-dimetilpirrol o alternatively, 2,5-dietilpirrol. La selección del compuesto que contiene pirrol se puede hacer sobre la base de coste, disponibilidad y actividad. Por ejemplo, se puede usar pirrol o 2,5-dimetilpirrol o alternatively, 2,5-dietilpirrol como el compuesto de nitrógeno, ya que estos compuestos pueden proporcionar mayor disponibilidad o proporcionar mayor actividad que otros compuestos de nitrógeno enumerados en la presente memoria. Algunos de estos pirroles se describen en la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2010/0113852, titulada SISTEMA CATALÍTICO DE OLIGOMERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA OLIGOMERIZAR OLEFINAS, y presentada al mismo tiempo con esta solicitud el 30 de octubre de 2.009.

- 55 El metal-alquilo puede ser cualquier compuesto de alquil-metal heteroléptico u homoléptico. El metal del metal-alquilo puede comprender un metal del grupo 1, 2, 11, 12, 13 ó 14 o alternatively un metal del grupo 13 ó 14 o alternatively, un metal del grupo 13. En algunas realizaciones, el metal-alquilo puede comprender un alquil-litio, alquil-sodio, alquil-magnesio, alquil-boro, un alquil-cinc o un alquil-aluminio. Los metal-alquilo ejemplares incluyen, pero no se limitan a, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, dietilmagnesio o dietil-cinc. En una realización, el metal-alquilo puede ser un alquil-aluminio.

- 60 En un aspecto, el metal-alquilo puede ser un alquilhaluro-metal. Se describen alquilhaluros-metal en la presente memoria y se pueden utilizar como el componente de metal-alquilo del sistema catalítico de oligomerización. La porción haluro del alquilhaluro-metal puede ser cloruro; alternatively bromuro o alternatively yoduro.

En un aspecto, el metal-alquilo puede ser un compuesto de alquil-aluminio no hidrolizado. En una realización, el compuesto de alquil-aluminio no hidrolizado puede ser un compuesto de Trialquil-aluminio, un haluro de alquil-

aluminio o y alcóxido de alquil-aluminio. En general, cada grupo alquilo de cualquier metal alquilo descrito en la presente memoria (por ej., compuesto de alquil-aluminio o haluro de alquil-aluminio, entre otros), si hay más de uno, puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_{20} ; alternatively, un grupo alquilo C_1 a C_{10} o alternatively, un grupo alquilo C_1 a C_6 . En una realización, el grupo o los grupos alquilo pueden ser

5 independientemente: un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo o un grupo octilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo hexilo o un grupo octilo. En algunas realizaciones, el grupo alquilo puede ser independientemente: un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-hexilo o un grupo n-octilo; alternatively, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-butilo o un grupo isobutilo; alternatively, un grupo metilo; alternatively, un grupo etilo; alternatively, un grupo n-propilo; alternatively, un grupo n-butilo; alternatively, un grupo isobutilo; alternatively, un grupo n-hexilo o alternatively, un grupo n-octilo.

En un aspecto, el metal-alquilo puede comprender o se puede seleccionar de un compuesto de trialquil-aluminio, un compuesto de haluro de dialquil-aluminio, un compuesto de dihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de hidruro de dialquil-aluminio, un compuesto de dihidruro de alquil-aluminio, un compuesto de hidrocarbilo de dialquil-

15 aluminio, un compuesto de dihidrocarbilo de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihaluro de alquil-aluminio, un compuesto de sesquihidrocarbilo de alquil-aluminio o cualquier combinación de los mismos. Se describen grupos alquilo y haluro para el metal-alquilo, haluros de metal-alquilo y/o hidrocarbilo de metal-alquilo en la presente memoria y se pueden utilizar para describir además los metal-alquilo adecuados.

Los compuestos de trialquil-aluminio ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, tri-n-butil-aluminio o tri-isobutil-aluminio o mezclas de los mismos. Los compuestos de haluro de alquilo-aluminio ejemplares pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de dietilaluminio bromuro de dietilaluminio dicloruro de etilaluminio sesquicloruro de etilaluminio y mezclas de los mismos. En una realización, el compuesto de trialquil-aluminio puede ser trietil-aluminio.

20

En un aspecto, el compuesto de metal-alquilo puede ser una mezcla de un compuesto de trialquil-aluminio y un haluro de alquil-aluminio. En general, el compuesto de trialquil-aluminio de la mezcla puede ser cualquier compuesto de trialquil-aluminio descrito en la presente memoria. El compuesto de haluro de alquil-aluminio de la mezcla puede ser cualquier compuesto de alquil-aluminio descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, la mezcla del compuesto de trialquil-aluminio y el haluro de alquil-aluminio pueden comprender o consistir esencialmente en, cloruro de trietil-aluminio y dietil-aluminio dicloruro de trietil-aluminio y etil-aluminio o sesquicloruro de trietil-aluminio y etil-aluminio. En una realización, el componente de alquil-metal del sistema catalítico de oligomerización puede ser una mezcla de cloruro de trietil-aluminio y dietil-aluminio

25 30

En otro aspecto y en cualquier realización los ejemplos específicos de metal-alquilo que son útiles en esta descripción pueden comprender o pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), dicloruro de etilaluminio tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio tributilaluminio, hidruro de disobutilaluminio triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC) y combinaciones de los mismos. En otros aspectos y en cualquier realización, los ejemplos específicos de metal-alquilo que son útiles en esta descripción pueden comprender o pueden incluir, pero no se limitan a, trietilaluminio (TEA) o cloruro de dietilaluminio (DEAC).

35

Aunque no se desea estar limitados por la teoría, se cree que un compuesto que contiene halógeno puede mejorar la pureza del producto y la selectividad del procedimiento de oligomerización. En algunas realizaciones, el compuesto que contiene halógeno puede ser un compuesto que contiene cloruro, un compuesto que contiene bromuro o un compuesto que contiene yoduro. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un compuesto que contiene cloruro.

40

En un aspecto, el compuesto que contiene halógeno, sin tener en cuenta si es un compuesto que contiene cloruro, bromuro o yoduro, puede ser un haluro de metal, haluro de alquil-metal o un haluro orgánico. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro de metal; alternatively, un bromuro de metal o alternatively, un yoduro de metal. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro de alquil-metal; alternatively, un bromuro de alquil-metal o alternatively, un yoduro de metal. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro orgánico; alternatively, un bromuro orgánico o alternatively, un yoduro orgánico.

45

En un aspecto, el haluro de metal puede comprender un metal del grupo 3, 4, 5, 6 (excepto cromo), 13, 14 ó 15. En algunas realizaciones, el haluro de metal se puede seleccionar del grupo que consiste en: cloruro de escandio, cloruro de itrio, cloruro de lantano, tetracloruro de titanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de hafnio, triclورو de boro, cloruro de aluminio, cloruro de galio, tetracloruro de silicio, trimetilclorosilano, tetracloruro de germanio, tetracloruro de estaño, triclورو de fósforo, triclورو de antimonio, pentacloruro de antimonio, triclورو de bismuto, tribromuro de boro, tribromuro de aluminio, tetrabromuro compuesto de silicio, fluoruro de aluminio, pentacloruro de molibdeno, hexacloruro de tungsteno, hexacloroantimoniato de tritilo o mezclas de los mismos.

50 55

En un aspecto, el haluro de alquil-metal, el catalizador de oligomerización metálico comprende además un metal del grupo 1, 2, 12, 13 ó 14. En una realización, el haluro de alquil-metal puede ser un haluro de alquil-aluminio o un haluro de alquil-estaño. En alguna realización, el haluro de alquil-aluminio puede ser un cloruro de alquil-aluminio; alternatively, un bromuro de alquil-aluminio o alternatively y yoduro de alquil-aluminio. En otras

60

realizaciones, el haluro de alquil-estaño puede ser un cloruro de alquil-estaño; alternatively, un bromuro de alquil-estaño o alternatively, un yoduro de alquil-estaño. En una realización, el haluro de alquil-metal puede ser un haluro de alquil-aluminio. En otra realización, el haluro alquil-metal puede ser un haluro de alquil-estaño.

En un aspecto, el compuesto que contiene haluro puede ser un haluro de alquil-aluminio. En alguna realización, el haluro de alquil-aluminio puede ser un cloruro de alquil-aluminio. Los cloruros de alquil-aluminio ejemplares que se pueden utilizar como el componente que contiene haluro opcional del sistema catalítico de oligomerización incluyen pero no se limitan a, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y mezclas de los mismos. En una realización, los cloruros de alquil-aluminio que se pueden utilizar como el componente que contiene haluro opcional del sistema catalítico de oligomerización pueden ser cloruro de dietil-aluminio.

En un aspecto, el haluro orgánico puede ser un haluro orgánico C_1 a C_{15} ; alternatively, un haluro orgánico C_1 a C_{10} o alternatively, un haluro orgánico C_1 a C_8 . En una realización, el haluro orgánico se puede seleccionar del grupo que consiste en: tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, bromoformo, diclorometano, dibromoetano, diyodometano, bromometano, yodometano, dicloroetano, tetracloroetano, tricloroacetona, hexacloroacetona, hexaclorociclohexano, 1,3,5-triclorobenceno, hexaclorobenceno, cloruro de tritilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, yoduro de bencilo, clorobenceno, bromobenceno, yodobenceno, hexafluorobenceno o mezclas de los mismos.

En un aspecto, el sistema catalítico presenta una relación molar de metal en el precursor de metal a metal en el alquil-metal que oscila de 1:1 a 1:150; alternatively, 1:1 a 1:100 o alternatively, 1:9 a 1:21. En una realización, cuando el precursor catalítico es un compuesto de cromo (por ej., composición de precursor de carboxilato de cromo (III)) y el alquil-metal es un compuesto de alquil-aluminio (por ej., trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o mezcla de los mismos), el sistema catalítico puede presentar una relación molar de cromo a aluminio que oscila de 1:1 a 1:150; alternatively, 1:1 a 1:100 o alternatively, 1:9 a 1:21.

En un aspecto, el sistema catalítico presenta una relación molar de nitrógeno del compuesto que contiene nitrógeno a metal del precursor de metal que oscila de 1,0:1 a 4,0:1; alternatively de 1,5:1 a 3,7:1; alternatively de 1,5:1 a 2,5:1; alternatively de 2,0:1 a 3,7:1; alternatively de 2,5:1 a 3,5:1 o alternatively de 2,9:1 a 3,1:1. En una realización, cuando el precursor catalítico es un compuesto de cromo (por ej., composición de precursor de carboxilato de cromo (III)) y el compuesto que contiene nitrógeno es un pirrol (por ej., un 2,5-disustituyente-pirrol), la relación molar de cromo a nitrógeno del pirrol oscila de 1,0:1 a 4,0:1; alternatively de 1,5:1 a 3,7:1; alternatively de 1,5:1 a 2,5:1; alternatively de 2,0:1 a 3,7:1; alternatively de 2,5:1 a 3,5:1 o alternatively de 2,9:1 a 3,1:1.

Formación de oligómero

El sistema catalítico descrito en la presente memoria se puede usar para formar el oligómero (por ej., 1-hexeno, 1-octeno, etc.) por el método 34 ejemplar representado en la FIG. 3. En el método 34 de oligomerización, se pone en contacto un sistema catalítico con una o más alfaolefinas (por ej., etileno, buteno, etc.) en un reactor (bloque 50). Otros compuestos, tales como disolvente, hidrógeno, etc., se pueden añadir opcionalmente al reactor. El sistema catalítico se puede añadir como un sistema catalítico completo al reactor o se pueden añadir componentes del sistema catalítico por separado al reactor. Véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 7.384.886 adjunta.

Por otra parte, la formación del sistema catalítico puede ser continua o intermitente, dependiendo del tipo de reactor. Por ejemplo, si se usa un reactor de bucle, se puede mantener una adición de sistema catalítico continuo (o componentes del sistema catalítico) a medida que se retira una corriente de producto. Por contraste, en un reactor discontinuo, se puede realizar un sistema catalítico sencillo (o componentes del sistema catalítico). En un reactor discontinuo, el catalizador puede ponerse en contacto con el compuesto aromático para aumentar la estabilidad del sistema catalítico en el reactor previamente a la adición de cualquier otro agente reaccionante.

La reacción de oligomerización se puede realizar en diferentes tipos de reactores, incluyendo un reactor de disolución, un reactor de suspensión o un reactor de fase gas, etc. Además, se puede usar más de un reactor, estando los reactores en secuencia, en paralelo o en combinaciones de los mismos. En una realización, como se discute en la presente memoria, se puede usar un reactor de suspensión de bucle. En el reactor de suspensión de bucle, se puede suspender el sistema catalítico y cualquier agente reaccionante o producto insoluble por agitación en un bucle circulado.

Si se emplea, se puede usar cualquier número de disolventes alifáticos o aromáticos como diluyente para la reacción de oligomerización. En general, el disolvente será estable con respecto al procedimiento de oligomerización, por ej., no teniendo dobles enlaces que se puedan hacer reaccionar durante la oligomerización. De acuerdo con esto, el disolvente de oligomerización puede ser, en general, un compuesto alifático estable. El disolvente de oligomerización puede ser un compuesto C_4 a C_{24} ; alternatively, un compuesto C_4 a C_{15} o alternatively, un compuesto alifático C_4 a C_{10} . Los compuestos alifáticos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, isobutano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-hexeno y octano, entre otros. La elección del disolvente de oligomerización se puede hacer sobre la base de conveniencia en tratamiento. Por ejemplo, se puede elegir que el isobutano sea compatible con los diluyentes usados para la formación de poliolefinas en una etapa de tratamiento

posterior. Como el 1-hexeno puede ser el producto de reacción de la oligomerización, se puede elegir como el disolvente de oligomerización para disminuir la necesidad de separación. Además, se puede elegir ciclohexano o metilciclohexano para solubilizar los productos preparados durante la oligomerización. En una realización, el disolvente de oligomerización puede ser ciclohexano. Otros diluyentes que pueden estar disponibles en el sitio también se pueden usar para el procedimiento.

El oligómero o alfaolefina producto de las técnicas presentes puede ser un trímero formado a partir de tres unidades monoméricas, es decir, la oligomerización descrita en la presente memoria incluye una trimerización. Las olefinas que se pueden usar en el procedimiento de trimerización pueden ser autoreaccionadas, es decir, trimerizadas, para proporcionar productos útiles. Por ejemplo, la trimerización de etileno puede proporcionar 1-hexeno y la trimerización de 1,3-butadieno puede proporcionar 1,5-ciclooctadieno. Otros compuestos olefínicos se pueden hacer reaccionar con diferentes compuestos olefínicos para proporcionar productos útiles. Por ejemplo, la trimerización conjunta de etileno y hexeno que puede dar como resultado decenos, tetradecenos o una mezcla de los mismos. En otros ejemplos, la trimerización conjunta de etileno y 1-buteno puede dar como resultado octenos y la trimerización conjunta de 1-deceno y etileno puede dar como resultado tetradecenos, dodecenos o una mezcla de ambos. Como se indica en la presente memoria, el número de dobles enlaces en la combinación de tres unidades etileno se reduce por dos, a un doble enlace en 1-hexeno. En otro ejemplo, el número de enlaces en la combinación de dos unidades 1,3-butadieno se reduce por dos, a dos enlaces olefínicos en 1,5-ciclooctadieno.

Los compuestos olefínicos que se pueden usar en una reacción de trimerización pueden ser, en general, compuesto olefínico C_2 a C_{30} , C_2 a C_{16} o C_2 a C_{10} . Por ejemplo, los compuestos mono-1-olefínicos que se pueden usar en el procedimiento incluyen olefinas acíclicas y cíclicas. En una realización, el compuesto olefínico puede ser: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos. En algunas realizaciones, el compuesto olefínico puede ser: etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos; alternativamente, etileno; alternativamente, propileno; alternativamente, 1-buteno; alternativamente, 1-penteno; alternativamente, 1-hexeno; alternativamente, 1-hepteno; alternativamente, 1-octeno; alternativamente, 1-noneno o alternativamente, 1-deceno. Además, se pueden usar compuestos diolefínicos en el procedimiento, tales como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno. En una realización, el compuesto olefínico puede ser etileno.

La reacción de trimerización se puede realizar a temperaturas y presión a que el sistema catalítico pueda trimerizar los agentes reaccionantes olefínicos. En general, la reacción se realiza a temperaturas entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 250°C, entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 200°C o entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 150°C. Si la temperatura de la reacción es demasiado baja, el catalizador puede producir demasiado producto insoluble no deseado, tal como polímero. Si la temperatura de reacción es demasiado alta, se puede descomponer el sistema catalítico o los productos de reacción. La reacción se puede realizar a una presión entre aproximadamente atmosférica y aproximadamente 17 MPa (2.500 psig), entre aproximadamente atmosférica y aproximadamente 14 MPa (2.000 psig) o entre aproximadamente 2 MPa (300 psig) y aproximadamente 11 MPa (1.600 psig). Una presión de reacción demasiado baja puede dar como resultado baja actividad del sistema catalítico. Cuando el compuesto olefínico es etileno, la reacción se puede realizar a una presión parcial de etileno que oscila de 138 kPa (20 psi) a 17 MPa (2.500 psig); alternativamente, de 689 kPa (100 psi) a 14 MPa (2.000); alternativamente, de 1,4 MPa (200 psi) a 10 MPa (1.500 psi) o alternativamente, de 2 MPa (300 psi) a 7 MPa (1.000 psi). Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno al reactor para acelerar la reacción, aumentar la actividad del sistema catalítico y/o reducción polimérica. Cuando se utiliza hidrógeno, la presión parcial de hidrógeno puede oscilar de 14 kPa (2 psi) a 689 kPa (100 psi); alternativamente, 34 kPa (5 psi) a 517 kPa (75 psi) o alternativamente, 69 kPa (10 psi) a 345 kPa (50 psi).

Los productos de la trimerización se pueden retirar después del reactor en una corriente de efluente, como se indica en el bloque 52. Como se mencionó previamente, se puede retirar de manera continua una corriente de producto del reactor, mientras que una adición continua de disolvente, sistema catalítico (o componentes del sistema catalítico) y agentes reaccionantes mantendrá, en general, la cantidad de material en el reactor igual. El sistema catalítico activo en el efluente del reactor se puede destruir (desactivar) y/o extinguir con adición de un agente destructor/ de extinción (por ej., un alcohol), como se indica por el número 54 de referencia. Por último, el efluente puede purificar para aislar el producto oligomérico o trímero (bloque 56).

En un aspecto, el efluente del reactor se trata para desactivar el sistema catalítico activo y se puede tratar además para separar productos, reciclar los agentes reaccionantes residuales, medio y otros componentes adecuados para reciclar y disponer de cualquier componente que no se recicle. Un ejemplo de métodos de desactivación del sistema catalítico se puede encontrar en la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2010/0113851, titulada SISTEMA Y MÉTODO PARA LA DESACTIVACIÓN Y EXTINCIÓN DE UN CATALIZADOR DE OLIGOMERIZACIÓN, presentada al mismo tiempo con esta solicitud el 30 de octubre de 2.009.

Cuando se estima que el procedimiento de oligomerización o trimerización está completado, la corriente de efluente del reactor que comprende disolvente, producto o productos olefínicos, sistema catalítico y algún polímero y/o oligómero, se puede poner en contacto con un alcohol para desactivar el sistema catalítico activo. Se puede usar cualquier alcohol que sea soluble en la corriente de efluente del reactor. Como se usa en la presente memoria, el término "alcohol" incluye monoalcoholes, dioles y polioles. El alcohol se puede seleccionar por su punto de

ebullición, peso molecular o de manera que el alcohol no forme azeótropo con el producto monómero de olefina. En algunas realizaciones de la invención, el alcohol presenta un punto de ebullición diferente del producto olefínico en la corriente de efluente del reactor. En un procedimiento ejemplar, en el que el sistema catalítico se usa para trimerizar etileno a 1-hexeno, se puede usar un alcohol con seis o más átomos de carbono por molécula. En una

- 5 realización, el alcohol puede ser un alcohol C_4 a C_{30} , C_4 a C_{20} o C_4 a C_{12} . Dichos alcoholes se pueden retirar fácilmente del producto olefínico 1-hexeno. Los alcoholes incluyen, pero no se limitan a, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-etil-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 7-metil-2-decanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 2-etil-1-decanol y mezclas de los mismos. En una realización, el alcohol puede ser 2-etil-1-hexanol.
- 10 Alternativamente, un diol o poliol de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol, se puede usar como agente de desactivación catalítica. Los dioles y polioles presentan comúnmente puntos de ebullición mucho más altos que los monoalcoholes de peso molecular comparable y así se pueden separar más fácilmente de 1-hexeno.

- El alcohol se añade a la corriente de efluente del reactor en una cantidad suficiente para extinguir y/o destruir el sistema catalítico para inhibir o interrumpir: (1) la producción de sólidos no deseados, es decir, polímero y/o (2)
- 15 degradación de la pureza del producto debido a isomerización, en el procedimiento de separación del producto.

Después de que se ha desactivado el sistema catalítico, se puede retirar el producto o los productos olefínicos, tales como, por ejemplo, 1-hexeno. Se puede usar cualquier procedimiento de eliminación, incluyendo por ejemplo, destilación.

- La FIG. 4 es un procedimiento 60 de oligomerización ejemplar. Se recibe una disolución de precursor de metal
- 20 (precursor de metal diluido en disolvente olefínico) en un sistema 62 de alimentación, como se representa por la flecha 30. Otros materiales 64 de materia prima también se reciben en el sistema 62 de alimentación. En el sistema 62 de alimentación, se manipula la disolución de precursor de metal y se combina con otros compuestos para formar un sistema catalítico. El sistema catalítico, así como otros materiales de alimentación, se pueden añadir a un reactor de oligomerización en un sistema 66 de reactor, como se representa en general por la flecha 68. Un sistema
- 25 70 de purificación puede recibir un efluente 72 de reactor para aislar el producto 74 oligomérico. De nuevo, para una discusión de procedimientos de oligomerización ejemplares aplicables, véase la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2002/0182124 y la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2004/0236163 adjunta.

Visión general de la producción de poliolefinas.

- 30 En la producción de poliolefina, el reactor de polimerización, que polimeriza monómero en poliolefina y el extrusor, que convierte la poliolefina en gránulos de poliolefina, es típicamente continuo. Sin embargo, se puede emplear una variedad de sistemas tanto continuos como discontinuos por todo el procedimiento poliolefínico. Una capacidad nominal ejemplar para una planta poliolefínica típica es aproximadamente 408-544 millones de quilos (900-1.200 millones de libras) de poliolefina producidos al año. Las velocidades de diseño por hora ejemplares son
- 35 aproximadamente 38 a 68 toneladas (85.000 a 150.000 libras) de poliolefina polimerizada por hora y 66 a 75 toneladas (145.000 a 165.000 libras) de poliolefina extruida por hora. Los reactores futuros pueden producir tanto como 127 a 145 toneladas (280.000 a 320.000 libras) de poliolefina polimerizada por hora. Un beneficio de los reactores más grandes puede ser menores costes unitarios por masa unidad, tales como libras, de poliolefina, no sólo para inversión de capital para construir el reactor, sino también para costes fijados y costes de funcionamiento
- 40 para mantener y hacer funcionar el reactor de bucle, etc. Sin embargo, para proporcionar materias primas, tales como el comonomero trímero discutido en la presente memoria, a una velocidad suficiente para mantener estas tasas de producción puede ser difícil. Las técnicas para transportar catalizador por vía marítima descritas en la presente memoria pueden mejorar la eficacia y disminuir el coste de estos procedimientos.

- Un sistema 36 de fabricación que se puede usar para producir poliolefinas, tales como copolímero de polietileno o copolímero de polipropileno, por ejemplo, usando los trímeros discutidos en la presente memoria, se representa en el diagrama de bloques en la FIG. 5. Diversos suministradores 150 pueden proporcionar materias primas 152 del reactor al sistema 36 de fabricación vía tuberías, camiones, cilindros, tambores, etc. Los suministradores 150 pueden incluir instalaciones fuera del sitio y/o en el sitio, tal como, por ejemplo plantas olefínicas, refinerías, plantas catalíticas y similares y pueden incluir el procedimiento 36 del reactor de trimerización de la presente descripción.
- 50 Ejemplos de posibles materias primas 152 incluyen monómeros olefínicos (tales como etileno y propileno) y comonomeros (como los trímeros discutidos en la presente memoria), diluyentes (tales como propano, isobutano, n-hexano y n-heptano), agentes de transferencia de cadena (tales como hidrógeno), catalizadores (tales como catalizadores de Ziegler, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo y catalizadores de metaloceno), catalizadores conjuntos (tales como alquil-trietilaluminio, trietilboro y metil-aluminoxano) y otros aditivos. En el caso
- 55 de monómero etilénico, se puede suministrar materia prima de etileno ejemplar vía tubería a aproximadamente 5,5 - 10 MPa (800-1.450 libras por pulgada cuadrada (psi)) a 7-18°C (45-65°F). Se puede suministrar materia prima de hidrógeno ejemplar vía tubería, pero a aproximadamente 6-7 MPa (900-1.000 psi) a 32-43°C (90-110°F). Por supuesto, puede existir una variedad de condiciones de suministro para etileno, hidrógeno y otras materias primas 152.

- 60 Sistema de alimentación

Los suministradores 150 proporcionan típicamente materias primas 152 a un sistema 154 de alimentación del reactor, en el caso de que se puedan almacenar las materias primas 152, tales como en tanques de almacenamiento y alimentación de monómeros, recipientes de diluyentes, tanques de catalizador, cilindros y tanques de catalizador conjunto, etc. En el sistema 154 de alimentación, se pueden tratar o procesar las materias primas 152 previamente a su introducción como alimentación 156 en los reactores de polimerización. Por ejemplo, se pueden enviar materias primas 152, tales como monómero, comonómero y diluyente, por lechos de tratamiento (tales como tamices moleculares, alúmina, etc.) para retirar venenos catalíticos. Dichos venenos catalíticos pueden incluir, por ejemplo, agua, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno o halógenos. El monómero olefínico y los comonómeros pueden ser líquidos, gaseosos o un fluido supercrítico, dependiendo del tipo de reactor que se esté alimentando. También, se debería observar que típicamente sólo se utiliza una cantidad relativamente pequeña de diluyente de reposición fresco como materia prima 152 con una mayoría de la alimentación de diluyente al reactor de polimerización recuperada del efluente del reactor.

El sistema 154 de alimentación puede preparar o acondicionar otras materias primas 152, tales como catalizadores, para adición a los reactores de polimerización. Por ejemplo, se puede activar un catalizador y mezclar después con diluyente o aceite mineral en tanques de preparación de catalizador para suministro posterior al reactor de polimerización. Además, el sistema 154 de alimentación proporciona típicamente dosificación y control de la velocidad de adición de las materias primas 152 al reactor de polimerización para mantener la estabilidad del reactor deseada para conseguir las propiedades de las poliolefinas o la tasa de producción deseadas. Por ejemplo, se puede usar un caudalímetro para medir el flujo de etileno al reactor. Los caudalímetros que se pueden usar incluyen medidores de orificio o medidores de flujo másico (tales como medidores de Coriolis disponibles de MicroMotion, Inc. de Boulder, Colorado).

Durante el funcionamiento, el sistema 154 de alimentación también puede almacenar, tratar y medir el efluente del reactor recuperado para reciclar al reactor. Por supuesto, las operaciones en el sistema 154 de alimentación reciben, en general, tanto materia prima 152 como corrientes de efluente del reactor recuperadas. En total, las materias primas 152 y el efluente del reactor recuperado se tratan en el sistema 154 de alimentación y se alimentan como corrientes 156 de alimentación al sistema 158 del reactor.

Sistema del Reactor

El sistema 158 del reactor puede incluir uno o más recipientes del reactor, tales como reactores de fase líquida o de fase gas o una combinación de reactores de fase líquida y gas. Si múltiples reactores forman el sistema 158 del reactor, los reactores se pueden disponer en serie, en paralelo o en cualquier otra combinación o configuración adecuada. Un experto en la materia reconocerá que se pueden hacer funcionar los reactores en diferentes condiciones para fabricar los productos finales que están en una combinación de polímeros de los diferentes reactores y producen así propiedades de producto final nuevas u optimizadas. En los recipientes del reactor de polimerización, se polimeriza uno o más monómeros olefínicos para formar un producto incluyendo materiales en forma de partículas poliméricas, denominados típicamente material molido o gránulo. El material molido puede poseer una o más propiedades de fundido, físicas, reológicas y/o mecánicas de interés, tales como densidad, índice de fusión (IF), caudal de masa fundida (CMF), contenido en copolímero o comonómero, módulo y cristalinidad. Las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión, caudal, agitación mecánica, despegue de producto, concentraciones de componentes, tasa de producción polimérica, etc., se pueden seleccionar para conseguir las propiedades deseadas del material molido.

Además de uno o más monómeros olefínicos, se añade típicamente al reactor un catalizador que facilite la polimerización del monómero. El catalizador puede ser una partícula suspendida en el medio fluido dentro del reactor. En general, se pueden usar catalizadores de Ziegler, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores a base de cromo, metalocenos y otros catalizadores poliolefínicos conocidos, así como catalizadores conjuntos. Un ejemplo de dicho catalizador es un catalizador de Ziegler que contiene titanio tetravalente sobre un soporte de sílice. Otro ejemplo es un catalizador de metaloceno sobre un soporte de sílice-alúmina sulfatado.

Además, se puede alimentar diluyente al reactor, típicamente un reactor en fase líquida. Como se mencionó previamente, el diluyente puede ser un hidrocarburo inerte que es un líquido en condiciones de reacción, tales como isobutano, propano, n-pentano, i-pentano, neopentano, n-hexano, ciclohexano, ciclopentano, metilciclopentano, etilciclohexano y similares. De nuevo, un fin del diluyente es, en general, suspender las partículas de catalizador y polímero dentro del reactor (por ej., en la circulación de la suspensión polimérica en el reactor de bucle).

Puede estar presente un dispositivo de motivo dentro del reactor en el sistema 158 del reactor. Por ejemplo, dentro de un reactor en fase líquida, tal como un reactor de suspensión en bucle, un agitador de alta velocidad puede crear una zona de mezcla turbulenta dentro del medio fluido. El agitador de alta velocidad puede ser conducido por un motor para propulsar el medio de fluido así como cualquier catalizador, material molido de poliolefinas u otros materiales en forma de partículas sólidos suspendidos dentro del medio de fluido por el bucle cerrado del reactor.

Recuperación, tratamiento y reciclado de diluyente/monómero.

La descarga 160 del sistema 158 del reactor puede incluir el material molido polimérico así como componentes no

poliméricos, tales como diluyente, monómero y comonómero no reaccionado y catalizador residual. La descarga 160 se puede tratar con posterioridad, tal como por un sistema 162 de recuperación de diluyente/monómero, para separar componentes 164 no poliméricos, tales como diluyente y monómero no reaccionado, del material molido 166 polimérico. El sistema 162 de recuperación de diluyente/monómero puede presentar una recuperación súbita a
5 baja presión del diluyente/monómero con una compresión de reciclado asociada o se puede eliminar esta etapa del procedimiento usando sólo una presión súbita alta.

Con o sin la presión súbita alta, los componentes 164 no poliméricos recuperados, no tratados, se pueden tratar además tal como por un sistema 168 de fraccionamiento, para retirar componentes pesados y ligeros no deseados. Después se pueden devolver corrientes 170 de producto fraccionadas al sistema 158 del reactor vía el sistema 154
10 de alimentación. Por otra parte, los componentes 164 no poliméricos se pueden reciclar más directamente al sistema 154 de alimentación (como se indica por el número 172 de referencia), poniendo en derivación el sistema 168 de fraccionamiento y evitando así el consumo de energía del sistema 168 de fraccionamiento. Por supuesto, en algunas realizaciones, hasta 80-95% del diluyente descargado del reactor deriva al sistema de fraccionamiento en ruta al reactor de polimerización.

El material 166 molido polimérico se puede tratar además dentro del sistema 162 de recuperación de diluyente/monómero y en un sistema 174 de extrusión/descarga para prepararlo para transporte por vía marítima, típicamente como bolitas 176, para los clientes 178. Aunque no se ilustra, se pueden devolver gránulos poliméricos en el sistema 162 de recuperación de diluyente/monómero, que contiene típicamente catalizador residual activo, al sistema 158 del reactor para más polimerización, tal como en un tipo diferente de reactor o en condiciones de
15 reacción diferentes. Las porciones de polimerización y recuperación de diluyente del procedimiento 36 de fabricación de poliolefinas se pueden denominar el extremo "húmedo" 180 o el lado de "reacción" del procedimiento 36 y la extrusión/descarga 174 del procedimiento 36 de las poliolefinas se pueden denominar el extremo "seco" 182 o lado de "acabado" del procedimiento 36 poliolefínico.

Se puede transportar el material 166 molido polimérico desde el extremo 180 húmedo al lado 182 de acabado mediante un ventilador u otra fuerza eléctrica-mecánica. Alternativamente, la presión del procedimiento del sistema 162 de recuperación de diluyente/monómero se puede utilizar para transportar o llevar el material 166 molido polimérico desde el extremo 180 húmedo al lado 182 de acabado. En esta técnica, la operación desde el extremo 180 húmedo se acopla más directamente al lado 182 de acabado. Dicho acoplamiento operativo directo o "cerrado" puede reducir la necesidad de tiempo de contacto del procedimiento del material 166 molido polimérico. Así, se
20 puede reducir el número de recipientes de almacenamiento rápido intermedios (por ej., silos) y sistemas ventilador/compresor asociados y el consumo eléctrico.

Otras corrientes de alimentación.

El diluyente reciclado (por ej., propano o isobutano) con monómero ocluido se puede devolver del sistema 162 de recuperación de diluyente/monómero (por ej., correspondiente a la corriente 172 de la FIG. 5) y enviar al reactor de polimerización. La cantidad de monómero ocluido puede variar, dependiendo de la eficacia de la polimerización. Por
35 ejemplo, la relativamente baja eficacia de incorporación de 1-hexeno de la trimerización de etileno puede aumentar la cantidad ocluida en la corriente de diluyente reciclado. En el ejemplo de reciclado "directo" al reactor, el diluyente reciclado se puede enfriar y hacer pasar por un recipiente de eliminación de componentes pesados, donde se retiran los componentes pesados de una descarga del fondo y se envía mediante una bomba centrífuga, por ejemplo, como alimentación al sistema 168 de fraccionamiento. El destilado de cabeza del recipiente de eliminación puede enfriarse además en un intercambiador de calor y se recoge en una cámara de compensación de diluyente reciclado para alimentación al reactor. Aguas abajo, una bomba centrífuga puede suministrar el diluyente por los
40 tratadores de diluyente reciclado a un reactor de suspensión en bucle. Se debería observar que se puede añadir una cantidad relativamente pequeña de diluyente fresco (no ilustrado) en el sistema 168 de fraccionamiento, por ejemplo, para reposición para pérdidas de diluyente en el procedimiento 36 de fabricación. Además, se puede añadir comonómero (por ej., 1-hexeno) en diversos puntos en el circuito de diluyente reciclado para adición al reactor.

Sistema de extrusión/descarga

En el sistema 174 de extrusión/descarga, el material 166 molido polimérico se extruye típicamente para producir
50 bolitas 176 poliméricas con las propiedades mecánicas, físicas y de fusión deseadas. La alimentación del extrusor puede incluir aditivos, tales como inhibidores de UV, activadores de flujo y peróxidos, entre otros, que se añaden al material 166 molido polimérico para impartir características deseadas a las bolitas 176 poliméricas extruidas. Una extrusora/granuladora recibe la alimentación de la extrusora, incluyendo uno o más productos 166 de material molido y cualquier aditivo que se haya añadido. La extrusora/granuladora calienta y funde la alimentación de la extrusora que después se puede extruir por una boquilla de la granuladora a presión para formar bolitas poliolefínicas. Dichas bolitas se enfrían típicamente en un sistema acuoso dispuesto en, o cerca de, la descarga de la granuladora. Las bolitas se pueden llevar desde la granuladora al área de descarga usando un ventilador o se pueden llevar directamente por el agua de refrigeración de las bolitas al área de descarga.

En general, las bolitas 176 poliméricas de poliolefina se pueden transportar después a un área de descarga de
60 producto donde las bolitas 176 se pueden almacenar, mezclar con otras bolitas y/o cargar en ferrocarriles,

camiones, bolsas, etc, para distribución a los clientes 178. En el caso de polietileno, las bolitas 176 transportadas por vía marítima a los clientes 178 pueden incluir (por sus siglas en inglés) polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno activado. Los diversos tipos y grados de bolitas 176 de polietileno se pueden comercializar, por ejemplo, con las marcas comerciales polietileno Marlex[®] o polietileno MarFlex[™] de Chevron Phillips Chemical Company, LP de The Woodlands, Texas, USA.

Cientes, aplicaciones y usos finales.

Se pueden usar bolitas 176 de poliolefina (por ej., polietileno) en la fabricación de una variedad de productos, componentes, artículos domésticos y otros artículos, incluyendo adhesivos (por ej., aplicaciones de adhesivo al calor), alambre y cable eléctrico, películas agrícolas, película retráctil, película extensible, películas para envasado de alimentos, envase para alimentos flexible, contenedores de leche, envase para congelar alimentos, revestimientos para residuos y botes, bolsas de comestibles, sacos fuertes, botes de plástico, equipo de seguridad, recubrimiento, juguetes y una serie de contenedores y productos de plástico. Además, se debería hacer énfasis en que las poliolefinas distintas de polietileno, tales como polipropileno, pueden formar dichos componentes y productos vía los procedimientos discutidos a continuación.

Por último, los productos y componentes formados de bolitas 176 de poliolefina (por ej., polietileno) se pueden tratar además y reunir para distribución y venta al consumidor. Por ejemplo, un velero rotomoldeado se puede proporcionar para venta a un consumidor o se puede ensamblar una tubería y enterrar la distribución y venta de gas natural. Para formar productos finales o componentes, las bolitas 176 se someten en general a tratamiento adicional, tal como moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo rotacional, película soplada, película fundida, extrusión (por ej., extrusión laminar, extrusión de tuberías y corrugada, extrusión de recubrimiento/laminación, etc.), etc.

El moldeo por soplado es un procedimiento usado para producir partes de plástico huecas. El procedimiento emplea típicamente equipo de moldeo por soplado, tal como máquinas de tornillos reciprocantes, máquinas de cabezal acumulador, etc. El procedimiento de moldeo por soplado se puede adaptar para satisfacer las necesidades del cliente y fabricar productos que varían desde las botellas de leche de plástico a los tanques de combustible de los automóviles mencionados en la presente memoria. De manera similar, en moldeo por inyección, se pueden moldear productos y componentes para un amplio intervalo de aplicaciones, incluyendo contenedores, envasado de alimentos y productos químicos, juguetes, automóvil, cajas, tapas y cierres, por nombrar algunos.

También se pueden usar procedimientos de extrusión. Se puede extruir tubería de polietileno, por ejemplo, a partir de bolitas de polietileno y usar en una variedad de aplicaciones debido a su resistencia química, facilidad relativa de instalación, durabilidad y ventajas de coste y similares. Por supuesto, la tubería de polietileno de plástico ha conseguido uso significativo para cañerías de agua, distribución de gas, alcantarillados para tormentas y sanitarios, fontanería de interior, conductos eléctricos, conductos para energía y comunicaciones, tubería de agua fría y cubiertas de pozos, por nombrar algunas aplicaciones. En particular, el polietileno de alta densidad (HDPE), que, en general, constituye el mayor volumen del grupo de poliolefinas de plásticos usados para tubería, es resistente, resistente a la abrasión y flexible (incluso a temperaturas bajo cero). Además, se puede hacer tubería de HDPE en tamaño que oscila de tubería de pequeño diámetro hasta tubería que tiene más de 244 cm (8 pies) de diámetro. En general, se pueden suministrar bolitas de polietileno para los mercados de tuberías de presión, tales como en distribución de gas natural y para los mercados de tuberías sin presión, tales como para conducto y tubería corrugada.

El moldeo rotacional es un procedimiento a baja presión, alta temperatura, usado para formar partes huecas por la aplicación de calor a moldes rotados de manera biaxial. Las resinas de polietileno en general aplicables en este procedimiento son las resinas que fluyen juntas en ausencia de presión cuando se funden para formar una parte sin burbujas, tal como algunas resinas de HDPE y MDPE Marlex[®]. Además, las resinas de polietileno adecuadas para moldeo rotacional pueden presentar resistencia al impacto a baja temperatura deseable, buenas propiedades para soportar carga y buena estabilidad a luz ultravioleta (UV). De acuerdo con esto, las aplicaciones para resinas moldeadas de manera rotacional Marlex[®] incluyen tanques agrícolas, tanques químicos industriales, tanques de almacenamiento de agua potable, contenedores de desechos industriales, equipo recreativo, productos marinos, más muchos más.

La extrusión laminar es una técnica para preparar láminas de plástico planas de una variedad de resinas de polietileno (bolitas 176). Las láminas de calibre relativamente delgado se termoconforman, en general, en aplicaciones de envase tales como vasos para bebidas, contenedores para delicatessen, bandejas de exhibición, contenedores de toallitas para bebés y tarrinas de margarina. Otros mercados para extrusión laminar de poliolefina incluyen los que utilizan láminas relativamente más gruesas para aplicaciones industriales y recreativas, tales como revestimiento para camas de camiones, palés, maderos de estibar de automotor, equipo de campo de juegos y botes. Un tercer uso para lámina extruida, por ejemplo, es en geomembranas, donde el material de polietileno de lámina plana se suelda en sistemas de gran contención para aplicaciones de minería y eliminación de desechos municipales.

El procedimiento de película soplada es un sistema de conversión relativamente diverso usado para polietileno. La

Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) define películas como menores que 0,254 milímetros (10 milipulgadas) de espesor. Sin embargo, el procedimiento de película soplada puede producir materiales tan gruesos como 0,5 milímetros (20 milipulgadas) y mayores. Además, el moldeo por soplado se puede usar junto con tecnologías de coextrusión monocapa y/o multicapa para producir numerosos productos, tales como botes etiquetados. Las propiedades ventajosas de los productos producidos por el procedimiento de película soplada pueden incluir transparencia, resistencia, aptitud para ser desgarrado, propiedades ópticas y rugosidad, por nombrar algunos.

El procedimiento de película fundida puede diferir del procedimiento de película soplada por el enfriamiento rápido y las capacidades de orientación unidireccional virtual. Estas características permiten una película fundida, por ejemplo, para operar a tasas de producción mayores al tiempo que se producen ópticas beneficiosas. Las aplicaciones en envase para alimentos y puntos de venta aprovechan estas resistencias. Finalmente, las bolitas poliolefínicas también se pueden suministrar para la industria de recubrimiento por extrusión y de laminación.

Usando cualquier tipo de extrusión de película, polietileno de baja densidad lineal, por ejemplo, se pueden extruir de bolitas de resina de polietileno y se pueden usar en una variedad de aplicaciones debido a su flexibilidad, resistencia química, durabilidad, procesabilidad, ventajas de coste y similares. Dichas aplicaciones pueden incluir películas extensibles para materiales para paletización, envase para fruta y verduras recién cortadas, envoltura retráctil y otro envase para productos. Las películas hechas de polietileno de baja densidad lineal han conseguido un éxito significativo en aplicaciones inusuales, tales como geomembranas. Se puede usar una geomembrana para aislar una fosa de almacenamiento, tal como para una fosa de vertedero o para desbordamiento del alcantarillado, del suelo circundante y así proteger las aguas subterráneas de la contaminación. Otras aplicaciones pueden incluir bolsas para no generar tanta basura, películas para panadería, revestimientos industriales y similares.

Ejemplo de sustitución de diluyente en la producción de la disolución de precursor de metal.

Eficacia en la producción de 1-hexeno.

El efecto de sustituir etilbenceno como diluyente para la disolución de precursor de metal se ensayó usando 1-deceno (punto de inflamación = 47°C) y 1-dodeceno (punto de inflamación = 77°C). Se usó ciclohexano como una comparación y se usó etilbenceno como el control. Para formar la disolución de precursor catalítico, se mezcló una pasta de composición de tris(2-etilhexanoato) de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{EH})_3$) en cada disolvente a una concentración de aproximadamente 7,30% en peso de cromo en el respectivo disolvente.

Se usaron las disoluciones de precursor de cromo para fabricar sistemas catalíticos. Se preparó el catalizador S1H en un *drybox*. Se añadieron 15,00 g de etilbenceno desgasificado, seco, a un matraz volumétrico de 100 ml seco. A este matraz se añadieron 12,08 g de trietilaluminio (TEA) neto y 9,27 g de cloruro de dietilaluminio (DEAC) neto. Se mezclaron los contenidos y se dejaron reposar durante 15 minutos. Después se añadieron 2,74 g de 2,5-dimetilpirrol. En otro matraz, se disolvieron 4,76 g de pasta de 2-etilhexanoato de cromo (III) (10,5% de Cr) en 2,38 g de etilbenceno. Se añadió la disolución de cromo a la disolución de etilbenceno/alquilaluminio en un matraz volumétrico. Se llevó el volumen a 100 ml por adición de etilbenceno. El catalizador presenta una concentración de 5 mg de Cr/ml.

Los sistemas catalíticos se ensayaron después en reacciones de trimerización de etileno para determinar los efectos del diluyente en la reacción de trimerización. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1: Propiedades catalíticas usando diferentes diluyentes de $\text{Cr}(\text{EH})_3$ ¹

Diluyente	Selectividad C6 (%)	Pureza C6 (%)	Productividad (g de C6/g de Cr)
1-deceno	93,22	98,89	55.543
1-deceno	92,21	98,85	58.603
1-dodeceno	94,00	99,14	53.092
1-dodeceno	93,29	99,01	56.760
ciclohexano	93,87	99,07	49.252
ciclohexano	93,67	99,06	51.982
etilbenceno	92,32	98,66	58.645
etilbenceno	92,52	98,74	54.742

¹ Condiciones: reactor por lotes de 1 l; 115-117°C; 345 kPa (50 psig) de H_2 añadido; 5,8 MPa (850 psig)

de absorción de etileno por pedido; 30 minutos de tiempo de funcionamiento; 0,5 ml de catalizador (5 mg de Cr/ml) y 450 ml de ciclohexano.

Como se ve en la Tabla 1, las productividades de los sistemas catalíticos fabricados con los diluyentes de $\text{Cr}(\text{EH})_3$: 1-deceno, 1-dodeceno y etilbenceno (usado como control) fueron similares. Sin embargo, ciclohexano, (usado como comparación), el hidrocarburo saturado sólo ensayado, produjo un sistema catalítico con productividad disminuida.

Para los sistemas catalíticos, la selectividad y pureza de 1-hexeno pueden seguir en general inversamente a la productividad, por ej., cuanto mayor la productividad, menor la selectividad y pureza. Esta tendencia se puede ver cuando se comparan datos obtenidos de barridos hechos con el mismo catalizador y sistemas de disolvente catalíticos. Sin embargo, pareció haber diferencias de selectividad entre disolventes precursores de metal que no se pueden atribuir solamente a diferentes productividades.

Como un ejemplo de las diferencias de selectividad que pueden estar presentes, la selectividad del 1-hexeno mejoró por hasta aproximadamente 1% cuando se usó 1-dodeceno como el disolvente precursor de metal frente a etilbenceno (usado como control) como el disolvente precursor de metal para barridos con similares productividades. Esto se puede ilustrar además por comparación de los resultados de trimerización para precursores de metal diluidos en 1-deceno cuando se compara con los diluidos en 1-dodeceno. Aunque los sistemas catalíticos producidos usando el precursor de metal diluido en 1-deceno pueden ser más activos que los sistemas catalíticos producidos usando el precursor de metal diluido en el disolvente, los sistemas catalíticos presentaron menor selectividad que los sistemas catalíticos producidos usando el precursor de metal diluido en 1-dodeceno o ciclohexano. Además, mientras que la menor productividad de los sistemas catalíticos producidos usando el precursor de metal diluido con ciclohexano puede haber proporcionado un correspondiente mayor valor de selectividad, la productividad fue más deficiente que para los sistemas catalíticos producidos usando el precursor de metal diluido en otros disolventes. La menor productividad para los sistemas catalíticos producidos usando el diluyente de precursor de metal ciclohexano (usado como comparación) puede ser debida a alguna degradación del sistema catalítico durante la activación, puesto que los disolventes olefínicos y aromáticos pueden ayudar a estabilizar el catalizador.

Un aumento en selectividad para los sistemas catalíticos producidos usando el diluyente de precursor de metal 1-dodeceno puede representar una mejora sustancial del procedimiento. Por ejemplo, un incremento del 1% en la selectividad hacia la producción de 1-hexeno puede proporcionar una reducción del 15% en subproductos de cadena más larga. De acuerdo con esto, una unidad de producción comercial usando los sistemas catalíticos producidos usando el diluyente de precursor de metal 1-dodeceno puede presentar un menor coste de operación y una mayor producción de 1-hexeno.

La selectividad mejorada se puede ver más claramente en la Tabla 2, que enumera el porcentaje de las diversas longitudes de cadena carbonada en los productos de las reacciones en la Tabla 1. La mayor selectividad de los sistemas catalíticos producidos usando el diluyente de precursor de metal 1-dodeceno puede ser debida a una disminución en la formación de C_{10} (como se ve en la Tabla 2). La formación de mayores índices de carbono, tales como C_{12} , C_{14} , C_{16} , etc., también se reduce debido a la menor producción de C_{10} . En estas condiciones, la cantidad de diluyente C_{12} representa menos de 0,01% del etileno total convertido y no contribuye a las diferencias de distribución del producto. Aunque no está claro cómo el cambio en los diluyentes de precursor de metal podía mejorar la selectividad de 1-hexeno y no estar limitados por la teoría, se cree que la débil capacidad de coordinación del resto alqueno puede modificar la etapa de activación del catalizador.

TABLA 2: Selectividad del número de carbonos del catalizador.

Diluyente	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18
1-deceno	93,22	0,47	5,64	0,17	0,25	0,14	0,12
1-deceno	92,21	0,47	6,56	0,19	0,28	0,16	0,14
1-dodeceno	94,00	0,49	4,81	0,21	0,17	0,17	0,16
1-dodeceno	93,29	0,53	5,34	0,25	0,24	0,20	0,17
ciclohexano	93,87	0,48	4,95	0,18	0,21	0,17	0,15
ciclohexano	93,67	0,51	5,04	0,21	0,23	0,19	0,16
etilbenceno	92,32	0,49	6,34	0,21	0,33	0,18	0,15
etilbenceno	92,52	0,45	6,26	0,18	0,31	0,15	0,13

Propiedades de disolución de diluyente de $\text{Cr}(\text{EH})_3$.

Además de la eficacia del sistema catalítico producido usando el precursor de cromo diluido en etilbenceno (usado como control), ciclohexano (usado como comparación), 1-deceno y 1-dodeceno para producir 1-hexeno u otros trímeros), se ensayaron las propiedades de disolución de la disolución de precursor de cromo. Las propiedades de disolución afectan a la capacidad de la planta para manipular la disolución de precursor de cromo, por ej., las disoluciones de mayor viscosidad no se pueden bombear tan fácilmente. La viscosidad de la disolución de precursor de cromo puede variar debido a una serie de factores incluyendo temperatura, concentración de cromo, contenido en ácido libre y diluyente. En general, la viscosidad de la disolución de precursor de cromo aumenta con la sustitución de etilbenceno por 1-deceno o 1-dodeceno como diluyente de precursor de cromo, como se ve en la Tabla 3. También se observó que las disoluciones de 1-dodeceno presentan mayores viscosidades que las disoluciones de 1-deceno, como se muestra en la Tabla 3 y FIG. 6.

Cuando la disolución de precursor de metal preparada por el método actual se diluyó a 7,25% en peso de Cr con diluyentes 1-deceno y 1-dodeceno, las viscosidades obtenidas fueron, en general, demasiado altas para ser operables en la planta a temperaturas ambientales inferiores, por ej., mayor que aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (300 centistokes). De acuerdo con esto, se diluyó la disolución a una concentración de 6,25% en peso de cromo en cada uno de los disolventes y se ensayó la viscosidad de esta disolución con los resultados mostrados en la Tabla 4.

TABLA 3: Viscosidad dependientes de la temperatura (en centistokes) de disoluciones al 7,25% en peso de $\text{Cr}^{1,2}$.

Tema (°C)	Disolución			Pasta		
	BE	1-deceno	1-dodeceno	BE	1-deceno	1-dodeceno
4	233,3	454,0	698,4	674,8	1.334	2.301
20	86,6	158,6	243,7	233,0	465,0	760,5
40	31,1	53,7	77,7	64,9	139,2	215,1

¹ Se diluyen las disoluciones a 7,25% en peso de cromo en el respectivo disolvente.

² Datos representados gráficamente en la FIG. 6.

TABLA 4: Viscosidad dependientes de la temperatura (en centistokes) de disoluciones al 6,30% en peso de $\text{Cr}^{1,2}$.

Tema (°C)	BE	1-deceno	1-dodeceno
4	80,6	160,2	282,8
20	28,3	61,4	105,9
40	31,2	22,5	36,4

¹ Datos representados gráficamente en la FIG. 7.

² usando formación de pasta de precursor de metal.

Los resultados de las determinaciones de la viscosidad usando el método actual de formación de la disolución de precursor de metal, como se presenta en las Tablas 3 y 4, se ilustran gráficamente en las FIGS. 6 y 7. En estas dos figuras, la viscosidad (en centistokes, cSt) se representa gráficamente sobre el eje y 184 y la temperatura (en °C) se representa gráficamente sobre el eje x 186. En ambos casos, el uso de 1-dodeceno como un disolvente da como resultado la viscosidad más alta, mientras que el uso de etilbenceno (BE, usado como control) da como resultado la viscosidad más baja. En la FIG. 6, el cuadro 188 indica que la máxima viscosidad 190 obtenida para una disolución al 7,30% en peso de cromo en 1-dodeceno a una temperatura de 4°C es aproximadamente $7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (700 cSt). Puede ser difícil, en general, bombear una disolución de esta viscosidad por una tubería entre recipientes y así sería difícil manipular en una planta. Por contraste, como se ve en el cuadro 192 de la FIG. 7, la viscosidad 194 más alta obtenida para 6,30% en peso de cromo en 1-dodeceno es menor que aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (300 cSt), dando como resultado una disolución que sería más fácil manipular en una planta.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
 - a) un precursor de catalizador de cromo; precursor de catalizador de cromo que es un compuesto organometálico de cromo (II) o cromo (III) y
 - 5 b) un diluyente olefínico que tiene entre 6 y 18 átomos de carbono, en la que la relación en peso de diluyente al átomo de cromo en el precursor oscila de 13:1 a 44:1 yen la que la composición no comprende un compuesto alquílico de metal.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que la composición comprende un compuesto que contiene nitrógeno.
- 10 3. La composición según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la relación en peso del diluyente orgánico al átomo de cromo oscila de 16:1 a 28:1.
4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el precursor de catalizador de cromo es un acetato o carboxilato de cromo (II) o cromo (III).
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el precursor de catalizador de cromo es un carboxilato de cromo (II) o cromo (III), en la que cada carboxilato es un carboxilato C₄ a C₁₉.
- 15 6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el precursor de catalizador de cromo es 2-etilhexanoato de cromo (III).
7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el diluyente olefínico es una alfaolefina.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el diluyente olefínico se selecciona del grupo que consiste en: 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno y mezclas de los mismos.
- 20 9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el diluyente olefínico es 1-deceno o 1-dodeceno.
10. La composición según la reivindicación 1, en la que el precursor de catalizador de cromo es un carboxilato de cromo (III) en la que cada carboxilato es un carboxilato C₄ a C₁₉, el diluyente olefínico consiste esencialmente en una alfaolefina normal C₁₀ a C₁₄ y la relación en peso del diluyente olefínico al átomo de cromo oscila de 16:1 a 28:1.
- 25

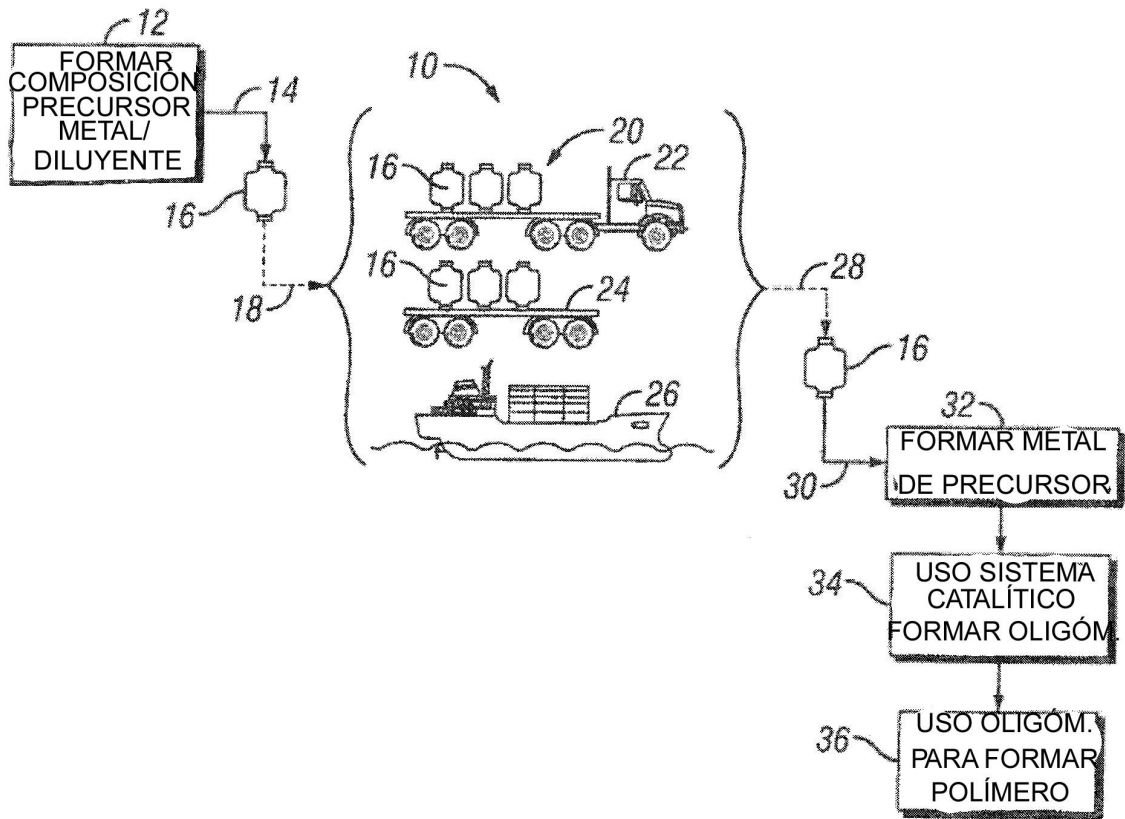


FIG. 1

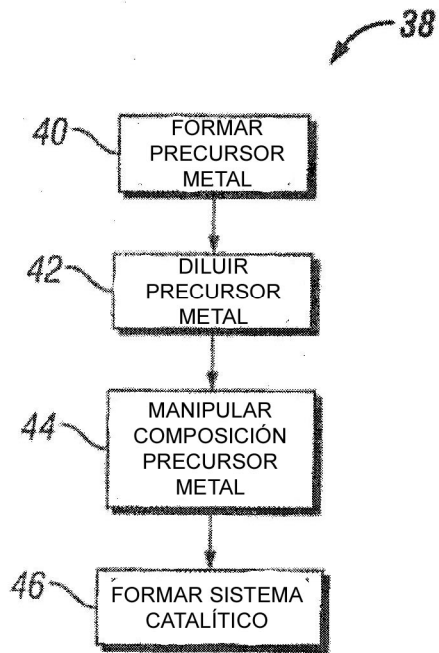


FIG. 2

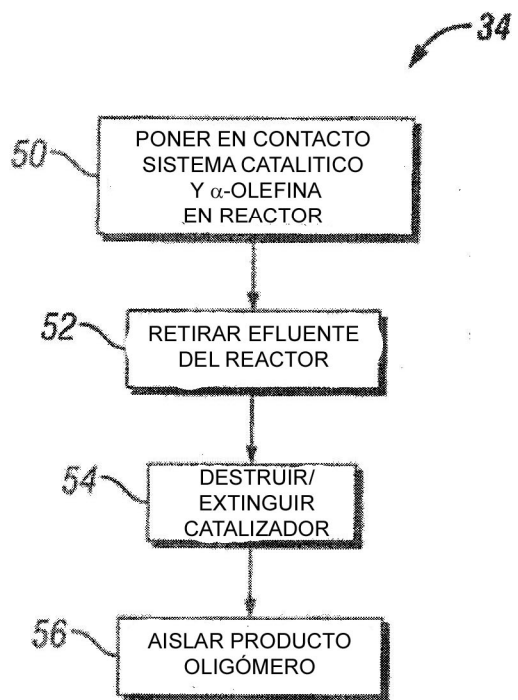


FIG. 3

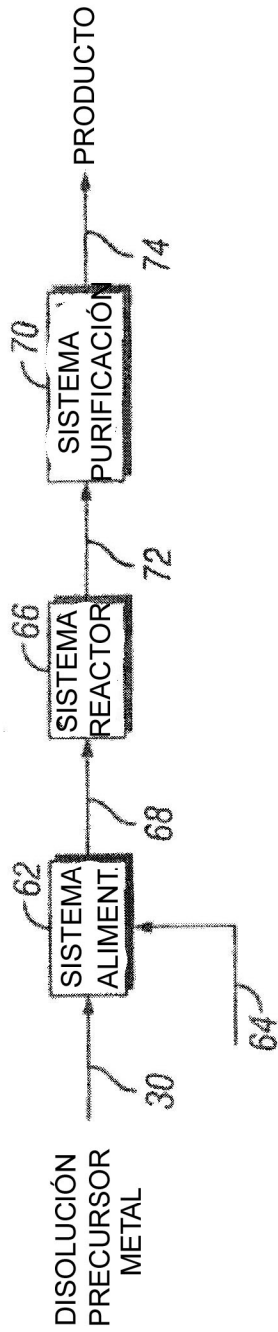


FIG. 4

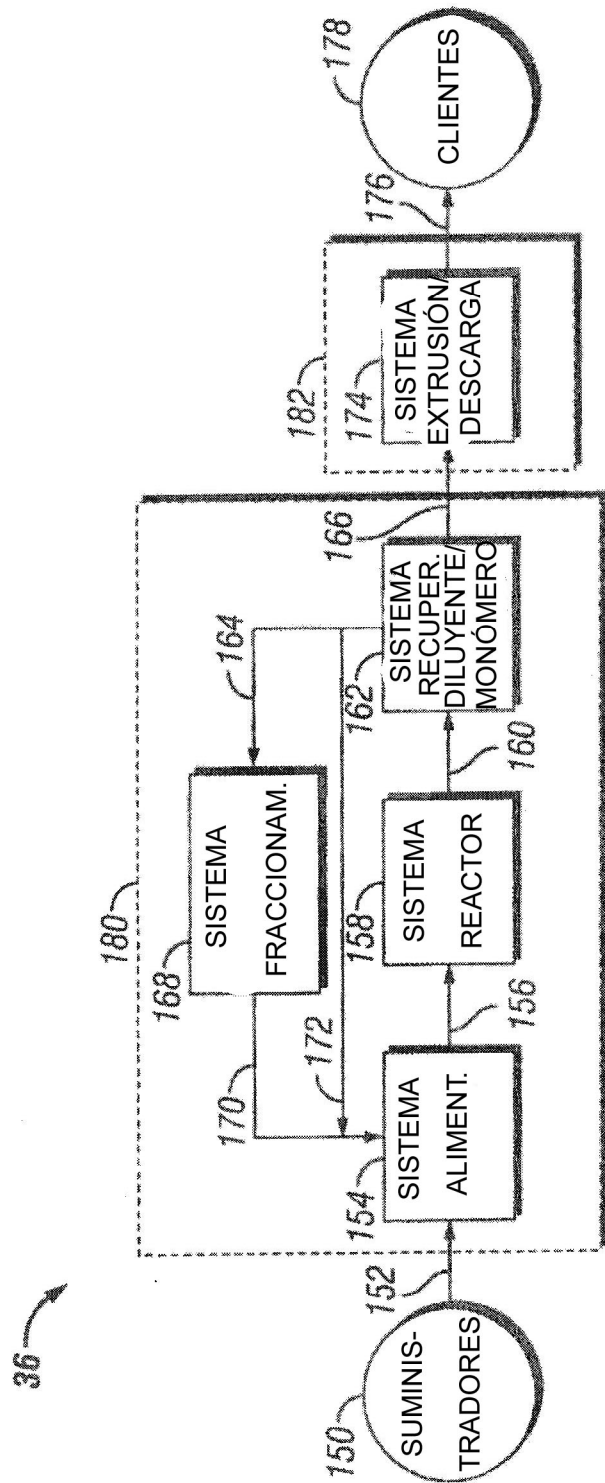


FIG. 5

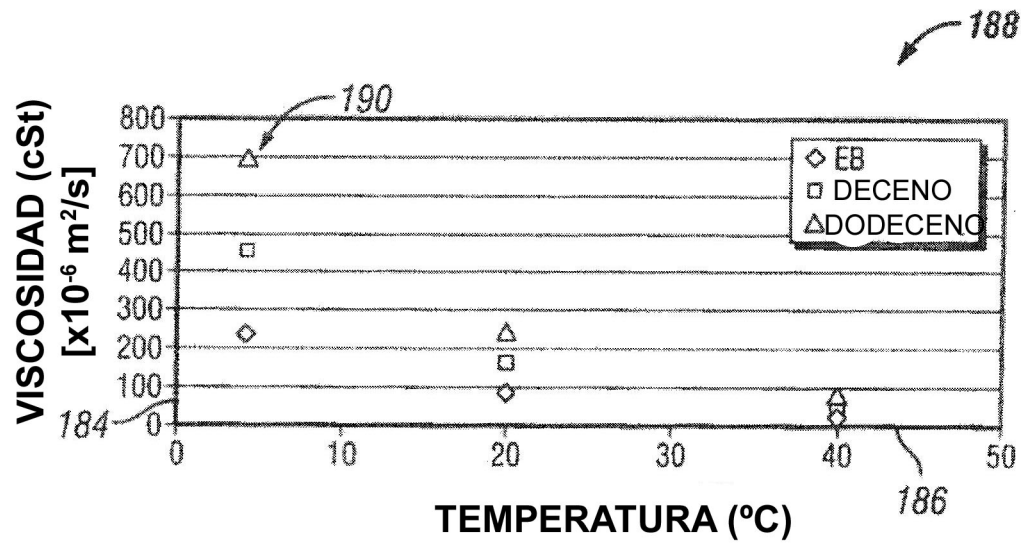


FIG. 6

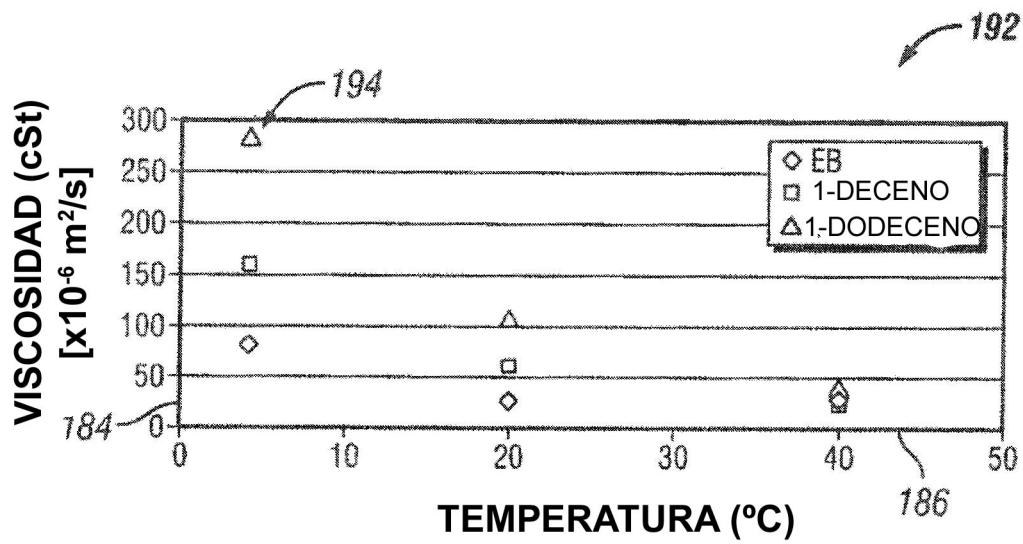


FIG. 7