

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 892**

51 Int. Cl.:

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2009 E 09744580 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2349563**

54 Título: **Sistema y método para desactivar e inactivar un catalizador de oligomerización**

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:
06.03.2015

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;
SYDORA, ORSON L y
KNUDSEN, RONALD D

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 530 892 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

Sistema y método para desactivar e inactivar un catalizador de oligomerización

5 Referencia cruzada a la solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica prioridad respecto a la Solicitud Provisional de Patente de EE.UU. Nº 61/110.396 presentada el 31 de octubre de 2008, la Solicitud Provisional de Patente de EE.UU. Nº 61/110.407, presentada el 31 de octubre de 2008, y la Solicitud Provisional de Patente de EE.UU. Nº 61/110.476, presentada el 31 de octubre de 2008,

10 Antecedentes de la invención

Las presentes técnicas se refieren, en general, a la producción de oligómeros y, más específicamente, a la disminución de la contaminación en un producto y/o la recuperación de diluyente de un sistema de oligomerización.

Esta sección pretende presentar al lector los aspectos de la ciencia que puedan estar relacionados con los aspectos de las presentes técnicas, que se describen y/o reivindican en la presente memoria. Se cree que este análisis será de ayuda para proporcionar al lector una información sobre antecedentes para facilitar una mejor comprensión de los diversos aspectos de las presentes técnicas. Por consiguiente, debe entenderse que estas declaraciones se deben leer en este sentido, y no como reconocimiento de la técnica anterior.

A medida que ha avanzado la tecnología química y petroquímica, los productos de estas tecnologías cada vez están más extendidos en la sociedad. En particular, a medida que han avanzado las técnicas para unir bloques de construcción moleculares sencillos en cadenas más largas, los productos (es decir, alfa olefinas, oligómeros, polímeros, etc.) se han incorporado cada vez en mayor medida o se han empleado para producir diversos artículos de uso diario. En la producción de estas moléculas de cadena más larga, se utilizan sistemas catalíticos aguas arriba y composiciones para oligomerizar o polimerizar monómeros (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, etc.) en los productos de cadena más larga. Estos sistemas catalíticos, su preparación y posterior desactivación pueden afectar a la eficiencia de la oligomerización o polimerización. El documento US 2004/236163 describe un proceso para inhibir o limitar la descomposición de un sistema catalítico de oligomerización de olefina que contiene haluro durante la recuperación de un producto de oligomerización. El proceso incluye la desactivación de un sistema catalítico de oligomerización de olefina presente en una corriente efluente de un reactor de oligomerización de olefina por contacto con un alcohol en condiciones que minimizan el potencial para la descomposición de un sistema catalítico desactivado. Tales condiciones incluyen la minimización del contenido de agua del agente de desactivación y la concentración del agente de desactivación.

35 Compendio de las realizaciones

Según la presente invención, se proporciona un método que comprende:

- a) poner en contacto un efluente del reactor que comprende un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición y un alquilo metálico, una olefina oligomerizada, y diluyente con un agente supresor seleccionado de un alcohol C₄ a C₃₀ para desactivar al menos parcialmente el sistema catalítico, en el que el agente supresor se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor a átomos metálicos en el sistema catalítico que varía de 0,75:1 a 1,25:1;
- b) separar el efluente del reactor en
 - i) una o más primeras corrientes que comprenden olefina oligomerizada, diluyente, o combinaciones de los mismos, estando sustancialmente desprovista la una o más primeras corrientes del catalizador al menos parcialmente desactivado, y
 - ii) una segunda corriente que comprende el catalizador desactivado; y
- c) poner en contacto la segunda corriente con un agente inactivante, en el que el agente inactivante se selecciona del grupo que consiste en aminas C₄-C₃₀, alcoholes C₄-C₃₀, o mezclas de los mismos.

En la presente memoria se describen realizaciones de un método que comprende poner en contacto un efluente del reactor que comprende un sistema catalítico, una olefina oligomerizada, y diluyente con un agente supresor para desactivar al menos parcialmente el sistema catalítico; separar el efluente del reactor en una o más primeras corrientes que comprenden olefina oligomerizada y diluyente, estando sustancialmente desprovista la una o más primeras corrientes del catalizador al menos parcialmente desactivado, y una segunda corriente que comprende el catalizador desactivado; y poner en contacto la segunda corriente con un agente inactivante. En algunas realizaciones, la una o más primeras corrientes están sustancialmente desprovistas de agente supresor.

En algunas realizaciones, la etapa de poner en contacto el efluente del reactor con el agente supresor produce el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado que tiene una actividad catalítica reducida. En algunas realizaciones, la etapa de poner en contacto el efluente del reactor con el agente supresor produce el sistema

catalítico al menos parcialmente desactivado que tiene una actividad reducida para isomerizar la olefina oligomerizada. En algunas realizaciones, la etapa de poner en contacto el efluente del reactor con el agente supresor produce el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado que tiene una actividad catalítica reducida y el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado que tiene una actividad reducida para isomerizar la olefina oligomerizada.

En algunas realizaciones, la olefina oligomerizada en la una o más corrientes que comprenden olefina oligomerizada, diluyente, o combinaciones de los mismos, tiene un contenido de olefina isomerizada menor que el de la olefina oligomerizada producida cuando se compara con un método que no desactiva al menos parcialmente el sistema catalítico. En algunas realizaciones, la olefina oligomerizada tiene un contenido de olefina isomerizada que aumenta en no más de 75 por ciento, alternativamente no más de 60 por ciento, alternativamente no más de 50, alternativamente no más de 40, alternativamente no más de 30, alternativamente no más de 20, alternativamente no más de 10, en peso del aumento de olefina isomerizada cuando no se desactiva al menos parcialmente el sistema catalítico. Tal aumento en el contenido de olefina isomerizada puede determinarse analizando el efluente del reactor antes de añadir el agente supresor y analizando el producto de olefina oligomerizada separado sin usar un agente supresor en el proceso (es decir, un método que no desactiva al menos parcialmente el catalizador).

En algunas realizaciones, la cantidad de agente supresor no es mayor que 25 por ciento, alternativamente 20 por ciento, alternativamente 10 por ciento, alternativamente 5 por ciento, en peso mayor que la cantidad para proporcionar la olefina oligomerizada que tiene un contenido de olefina isomerizada aumentado en no mayor que 75, alternativamente 60, alternativamente 50, alternativamente 40, alternativamente 30, alternativamente 20, alternativamente 10 por ciento en peso de la olefina isomerizada aumentada cuando no se desactiva al menos parcialmente el sistema catalítico.

En otra realización, un método comprende poner en contacto un sistema catalítico, etileno, y un diluyente; producir un producto de trimerización que comprende 1-hexeno en un reactor; retirar un efluente del reactor que comprende el sistema catalítico, etileno, el producto de trimerización, y diluyente, del reactor; poner en contacto el efluente del reactor con un agente supresor para desactivar al menos parcialmente el sistema catalítico; destilar el efluente del reactor en una o más primeras corrientes que comprenden etileno, 1-hexeno, diluyente, o cualquier combinación de los mismos, estando la una o más corrientes sustancialmente desprovista de catalizador desactivado, y una segunda corriente que comprende el sistema catalítico desactivado; y poner en contacto la segunda corriente con un agente inactivante. En algunas realizaciones, la etapa de destilación incluye una o más etapas de destilación. En algunas realizaciones, la una o más primera corriente está sustancialmente desprovista del primer agente supresor cuando sale de la etapa de destilación.

En las realizaciones anteriores, el 1-hexeno destilado tiene un contenido de hexeno interno menor que un 1-hexeno destilado cuando no se desactiva al menos parcialmente el sistema catalítico. En algunas realizaciones, el 1-hexeno destilado tiene un contenido de hexeno interno que aumenta en no mayor que 75 por ciento, alternativamente 60 por ciento, alternativamente 50 por ciento, alternativamente 40 por ciento, alternativamente 30 por ciento, alternativamente 20 por ciento, alternativamente 10 por ciento, en peso del aumento del hexeno interno cuando no se desactiva al menos parcialmente el sistema catalítico. Tal aumento en el contenido de 1-hexeno interno puede determinarse analizando el efluente del reactor antes de añadir el agente supresor y analizando el 1-hexeno separado sin usar un agente supresor en el proceso (es decir, un método que no desactiva al menos parcialmente el catalizador).

En otra realización, la cantidad del primer agente supresor no es mayor que 25 por ciento, alternativamente 20 por ciento, alternativamente 15 por ciento, alternativamente 10 por ciento, alternativamente 5 por ciento, en peso mayor que la cantidad para proporcionar el 1-hexeno destilado que tiene un contenido de 1-hexeno interno que aumenta en no mayor que 75 por ciento, alternativamente 60 por ciento, alternativamente 60 por ciento, alternativamente 50 por ciento, alternativamente 40 por ciento, alternativamente 30 por ciento, alternativamente 20 por ciento, alternativamente 10 por ciento, del hexano interno cuando no se desactiva al menos parcialmente el sistema catalítico.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, el sistema catalítico comprende un compuesto de metal de transición y un alquilo metálico. En algunas realizaciones, el sistema catalítico comprende, un compuesto de metal de transición, un compuesto que contiene nitrógeno, y un alquilo metálico. En algunas realizaciones, el sistema catalítico comprende un carboxilato de cromo (III), un pirrol, y un alquilo metálico.

En algunas realizaciones, el sistema catalítico comprende una fuente de cromo, un compuesto que contiene nitrógeno, y un alquilo metálico. En algunas realizaciones, la fuente de cromo comprende un haluro, acetato, o carboxilato de cromo (II) o cromo (III). En algunas realizaciones, la fuente de cromo comprende un carboxilato de cromo (II) o cromo (III). En algunas realizaciones, el carboxilato de la fuente de cromo comprende un carboxilato C1 a C20. En algunas realizaciones, el carboxilato de cromo es 2-etilhexanoato de cromo (III), octanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), estearato de cromo (III), oxalato de cromo (III), bis(2-etilhexanoato) de cromo (III), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el

carboxilato de cromo es 2-etilhexanoato de cromo (III). En algunas realizaciones, el compuesto que contiene nitrógeno es una amina, amida, imida, nitrilo o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el compuesto que contiene nitrógeno es pirrol. En algunas realizaciones, el pirrol es un pirrol C₄ a C₁₀. En algunas realizaciones, el pirrol es ácido pirrol-2-carboxílico, 2-acetilpirrol, pirrol-2-carboxaldehído, tetrahidroindol, 2,5-dimetilpirrol, 2,5-dietilpirrol, 2,4-dimetil-3-etilpirrol, 3-acetil-2,4-dimetilpirrol, etil-2,4-dimetil-5-(etoxicarbonil)-3-pirrol-propionato, etil-3,5-dimetil-2-pirrolcarboxilato, pirrol, 2,5-dimetilpirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3,4-dicloropirrol, 2,3,4,5-tetracloropirrol, 2-acetilpirrol, pirazol, pirrolidina, y dipirrolometano, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el pirrol tiene sustitución 2,5. En algunas realizaciones, el pirrol es 2,5-dimetilpirrol. En algunas realizaciones, el pirrol es 2,5-dietilpirrol.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, el agente supresor se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor a átomos metálicos en el sistema catalítico que varía de 0,75:1 a 1,25:1. En algunas realizaciones, el agente supresor se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor a átomos metálicos en el sistema catalítico que varía de 0,9:1 a 1,2:1. En algunas realizaciones, el agente supresor se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor a átomos metálicos en el sistema catalítico a aproximadamente 1:1.

En algunas realizaciones, el agente inactivante se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente inactivante a átomos metálicos en el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado que varía de 0,5:1 a 1,5:1. En algunas realizaciones, el agente inactivante se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente inactivante a átomos metálicos en el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado que varía de 0,7:1 a 1,2:1. En algunas realizaciones, el agente inactivante se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente inactivante a átomos metálicos en el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado que varía de 0,8:1 a 1,1:1. En algunas realizaciones, el agente inactivante se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor a átomos metálicos en el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado a aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, la cantidad de agente inactivante es suficiente para hacer a la segunda corriente no pirofórica.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, el método puede incluir adicionalmente reciclar el diluyente. En algunas realizaciones, el diluyente reciclado no contiene sustancialmente agente supresor. En algunas realizaciones, el agente supresor no requiere una etapa de purificación para retirar el agente supresor después de su separación del catalizador desactivado al menos parcialmente. En algunas realizaciones, el diluyente se recicla al reactor. En algunas realizaciones, se recicla a un proceso de oligomerización.

El agente supresor se selecciona de un alcohol C₄ a C₃₀. Tales alcoholes pueden incluir monoalcoholes o polioles (por ejemplo, dioles). En algunas realizaciones, el agente inactivante se selecciona de un alcohol C₄ a C₃₀. En algunas realizaciones, tanto el agente supresor como el inactivante son iguales y se seleccionan de alcoholes C₄ a C₃₀.

En algunas realizaciones, el agente supresor y el agente inactivante se seleccionan independientemente del grupo que consiste en aminas, alcoholes, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el agente supresor y el agente inactivante se seleccionan independientemente del grupo que consiste en mono alcoholes, dioles, polioles, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el agente supresor es un mono alcohol C₄ a C₂₀. En algunas realizaciones, el agente inactivante es un mono alcohol C₄ a C₂₀. En algunas realizaciones, el agente supresor se selecciona del grupo que consiste en un butanol, un pentanol, un hexanol, un heptanol, un octanol y nonanol, un decanol, un undecanol, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el agente supresor se selecciona del grupo que consiste en 1-butanol, 2-butanol, iso-butanol, sec-butanol, t-butanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 2-etil-1-hexanol, 2-metil-3-heptanol, 1-decanol, 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-decanol, 1-undecanol, 2-undecanol, 7-metil-2-decanol, un 1-docecanol, un 2-dodecanol, 2-etil-1-decanol, y mezclas de los mismos. En una realización, el agente supresor comprende 2-etil-1-hexanol. En algunas realizaciones, el agente supresor y el agente inactivante son iguales.

En algunas realizaciones, el alquilo metálico comprende un metal del grupo 1, 2, 12, o 13. En algunas realizaciones, el alquilo metálico comprende un alquilo de litio, alquilo de sodio, alquilo de magnesio, alquilo de boro, un alquilo de cinc, o un alquilo de aluminio. En algunas realizaciones, el(los) grupo(s) alquilo es(son) un grupo alquilo C₁ a C₁₀. En algunas realizaciones, el(los) grupo(s) alquilo se selecciona(n) independientemente de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo o un grupo t-butilo. En ciertas realizaciones, el alquilo metálico comprende un alquilo de aluminio. En algunas realizaciones, el alquilo metálico es un trialquilo de aluminio. En algunas realizaciones, el trialquilo de aluminio se selecciona del grupo que consiste en trimetilo de aluminio, trietilo de aluminio, tri-n-butilaluminio, trisobutilo de aluminio, o mezclas de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

Las ventajas de las técnicas pueden resultar evidentes tras la lectura de la siguiente descripción detallada y con referencia a los dibujos en los que:

La Fig. 1 es un diagrama de flujo de un sistema de purificación en un proceso de oligomerización;

La Fig. 2 es un diagrama de flujo de un sistema de purificación en un proceso de oligomerización de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas; La Fig. 2 es un diagrama de flujo que representa una columna de separación para la purificación de una corriente efluente de un reactor en la que se usa una solución supresora para desactivar un catalizador en la corriente efluente de un reactor y se usa una solución inactivante para disminuir la naturaleza pirofórica de la corriente pesada de la columna de separación, de acuerdo con una realización;

La Fig. 3 es un diagrama de flujo de un sistema de purificación en un proceso de oligomerización de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas;

La Fig. 4 es un diagrama de flujo de un proceso de oligomerización de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas;

La Fig. 5 es un diagrama de bloques del método de oligomerización de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas;

La Fig. 6 es un diagrama de bloques del método para preparar una solución precursora del metal y el sistema catalítico posterior de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas;

La Fig. 7 es un diagrama de bloques del método de oligomerización de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas;

Las Figs. 8-16 son diagramas de flujo de los sistemas de oligomerización de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas; y

La Fig. 17 es un diagrama de flujo de un proceso para preparar un sistema de poliolefina de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas.

Descripción detallada de las realizaciones específicas

En la presente memoria se describirán una o más realizaciones específicas de las presentes técnicas. En un esfuerzo por proporcionar una descripción concisa de estas realizaciones, no se describen todos los elementos de una implementación real en la memoria descriptiva. Debe apreciarse que en el desarrollo de cualquier implementación real, como en un proyecto de ingeniería o de diseño, deben tomarse numerosas decisiones específicas para la implementación para conseguir los objetivos específicos de los desarrolladores, tales como conformidad con restricciones relacionadas con el sistema y relacionadas con el negocio, que pueden variar de una implementación a otra. Además, debe apreciarse que tal esfuerzo de desarrollo podría ser complejo y consumir tiempo, aunque no obstante sería una tarea rutinaria de diseño, fabricación, y manufactura para los expertos que tienen el beneficio de esta divulgación.

Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, la estructura general o el nombre general presentado pretende abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales, y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique otra cosa. De esta manera, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que explícitamente se indique otra cosa; por ejemplo una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano, y 2,2-dimetilpropano. Adicionalmente, la referencia a una estructura general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros, y otros isómeros ópticos, ya estén en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula particular que se presente, cualquier fórmula general presentada abarca también todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

Respecto a los términos o expresiones transicionales de reivindicación, el término transicional "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene", "que tiene" o "caracterizado por" es inclusivo o de final abierto, y no excluye elementos o etapas del método adicionales o no citados. La expresión transicional "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado en la reivindicación. La expresión transicional "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los materiales o etapas especificados y a aquellos que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. Una reivindicación "que consiste esencialmente en" ocupa un lugar intermedio entre las reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato "que consiste en" y las reivindicaciones totalmente abiertas que se redactan en un formato "que comprende". Sin una indicación en contra, cuando se describe un compuesto o composición "que consiste esencialmente en" no debe interpretarse como "que comprende," sino que pretende describir el componente citado que incluye materiales que no alteran significativamente la composición o el método al 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 en el mercado o disponible en el mercado del compuesto o composición citados. 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 transicionales que comprende, que consiste esencialmente en, y que consiste en se aplican solo a una clase de elemento para el que se utiliza y es posible que haya diferentes términos o expresiones transicionales utilizados con diferentes elementos dentro de una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas citadas (y otras etapas no citadas) pero utilizan una preparación de sistema catalítico que consiste en etapas específicas o consiste alternativamente en etapas específicas pero utilizan un sistema catalítico que comprende los componentes citados y otros componentes no citados.

Aunque las composiciones y métodos se describen en términos de "que comprende" diversos componentes o

etapas, las composiciones y métodos pueden también "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas.

Los términos "un", "una", "el" y "la" pretenden incluir, a menos que se indique específicamente de otra manera, muchas alternativas, por ejemplo, al menos una. Por ejemplo, la divulgación de un "metaloceno" pretende abarcar un metaloceno, o mezclas o combinaciones de más de un metaloceno a menos que se especifique de otra manera.

El término "alfa olefina" como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a una olefina que tiene un doble enlace entre el primer y el segundo átomo de carbono de la cadena contigua más larga de átomos de carbono. El término "alfa olefina" incluye alfa olefinas lineales y ramificadas a menos que se indique expresamente de otra manera. En el caso de alfa olefinas ramificadas, una ramificación puede estar en la posición 2 (un vinilideno) y/o la posición 3 o mayor con respecto al doble enlace de la olefina. El término "vinilideno" siempre que se use en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a una alfa olefina que tiene una ramificación en la posición 2 con respecto al doble enlace de la olefina. Por sí mismo, el término "alfa olefina" 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 explícitamente. Los términos "alfa olefina de hidrocarburo" o "hidrocarburo de alfa olefina" se refieren a compuestos de alfa olefina que contienen solo hidrógeno y carbono.

El término "alfa olefina 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 "alfa olefina 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 explícitamente. Los términos "alfa olefina lineal de hidrocarburo" o "hidrocarburo de alfa olefina lineal" se refieren a compuestos de alfa olefina lineal que contienen solo hidrógeno y carbono.

El término "alfa olefina normal" siempre que se use en esta memoria descriptiva y reivindicaciones se refiere a una mono-olefina de hidrocarburo lineal que tiene un doble enlace entre el primer y segundo átomo de carbono. Se observa que "alfa olefina normal" no es sinónimo de "alfa olefina lineal", puesto que el término "alfa olefina lineal" puede incluir compuestos olefínicos lineales que tienen un doble enlace entre el primer y segundo átomos de carbono y que tiene heteroátomos y/o doble enlaces adicionales.

El término "que consiste esencialmente en alfa olefina(s) normal(es)", o variaciones del mismo, siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a producto(s) de alfa olefina normal disponibles en el mercado. El producto de alfa olefina normal disponible en el mercado puede contener impurezas de alfa olefina no normal tales como vinilidenos, olefinas internas, alfa olefinas ramificadas, parafinas, y diolefinas, entre otras impurezas, que no se retiran durante el proceso de producción de alfa olefina normal. Un experto en la materia reconocerá que la identidad y cantidad de las impurezas específicas presentes en el producto de alfa olefina normal comercial dependerán de la fuente del producto de alfa olefina normal comercial. En consecuencia, el término "que consiste esencialmente en alfa olefinas normales" y sus variantes no pretende limitar la cantidad/cuántía de los componentes de alfa olefina no lineal de una manera más restrictiva las cantidades/cuántías presentes en un producto de alfa olefina normal comercial particular a menos que se indique explícitamente. Una fuente de productos de alfa olefinas disponible en el mercado son los producidos por la oligomerización de etileno. Una segunda fuente de productos de alfa olefina disponibles en el mercado son aquellos que se producen, y opcionalmente se aíslan de, corrientes de síntesis de Fischer-Tropsch. Una fuente de productos de alfa olefinas normales disponibles en el mercado producidos por oligomerización de etileno que pueden utilizarse como una materia prima de olefina es Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, Texas, EE.UU. Otras fuentes de productos de alfa olefinas normales disponibles en el mercado producidos por oligomerización de etileno que pueden utilizarse como una materia prima de olefina incluyen Inneos Oligomers (Feluy, Bélgica), Shell Chemicals Corporation (Houston, Texas, EE.UU. o Londres, Reino Unido), Idemitsu Kosan (Tokio, Japón), y Mitsubishi Chemical Corporation (Tokio, Japón), entre otros. Una fuente de productos de alfa olefinas normales disponibles en el mercado producidos, y opcionalmente aislados de corrientes de síntesis de Fisher-Tropsch incluyen Sasol (Johannesburg, Sudáfrica), entre otros.

Las presentes técnicas se refieren a métodos para desactivar un sistema catalítico en una corriente efluente. Como se analiza en detalle en la presente memoria y se ilustra de forma general mediante el sistema de purificación 10 mostrado en la Fig. 1, una corriente efluente de un reactor 12 puede contener un sistema catalítico activo. Puede inyectarse un agente supresor/inactivante 14 en la corriente efluente de un reactor 12 para desactivar y suprimir el sistema catalítico y, de esta manera, evitar la formación de compuestos indeseables (por ejemplo, isómeros, otros contaminantes, etc.) en sistemas de procesamiento aguas abajo, tal como en una columna de fraccionamiento 16, y en el producto deseado. Como se analiza en la presente memoria, la supresión e inactivación del sistema catalítico puede dividirse en una etapa supresora y una etapa de inactivación separada que ocurre en diferentes puntos en los procesos aguas abajo. El agente supresor, también denominado en la presente memoria agente desactivante, se añade para suprimir la actividad del sistema catalítico (es decir, desactivar el catalizador), y el agente inactivante se añade para inactivar la naturaleza pirofórica, reactividad al agua, y/o reactividad al oxígeno de los residuos del sistema catalítico residual.

La columna ejemplar 16 descarga componentes ligeros 20, componentes pesados 22, y una corriente de producto/diluyente (por ejemplo, disolvente) 20. Como se usa en la presente memoria, "diluyente" incluye

disolventes, y estos términos se usan de forma intercambiable en los ejemplos. En la realización ilustrada, el producto/diluyente 18 sale de la columna 16 desde una extracción lateral. Los componentes ligeros 20 salen por la cabeza y los componentes pesados 22 salen como una corriente de cola. Como apreciará un experto en la materia, los componentes ligeros 20 se refieren, en general, a componentes que tienen una presión de vapor menor o un punto de ebullición mayor que el producto o diluyente, y los componentes pesados 22 se refieren, en general, a componentes que tienen una presión de vapor mayor o un punto de ebullición menor que el producto o diluyente. El producto/diluyente 18, en general, se procesa adicionalmente (no descrito) para separar el diluyente del producto (y reciclar el diluyente para su reutilización en el reactor de oligomerización aguas arriba). Además, debe observarse que la configuración del sistema de purificación 10 puede variar, tal como con el producto/diluyente 18 que sale junto con los componentes ligeros 20 por la cabeza de la columna 16, por ejemplo.

La cantidad de agente supresor/inactivante 14 inyectado en el efluente del reactor 12 puede ser suficiente tanto para suprimir los componentes catalíticos residual como para inactivar la naturaleza pirofórica, la reactividad al agua, y/o la reactividad al oxígeno de los residuos del sistema catalítico residual. Por ejemplo, pueden añadirse aproximadamente 1,8 equivalentes en total de agente supresor/inactivante 14 por equivalente de metal en el catalizador (eqs./eq.) al efluente 12. Sin embargo, el tiempo de contacto para esta inyección puede que no sea suficiente para permitir la reacción completa del agente supresor/inactivante 14 con el catalizador residual antes de la entrada del efluente del reactor 12 en la columna de fraccionamiento 16. En consecuencia, el agente supresor/inactivante no reaccionado 14 desafortunadamente puede salir en la corriente ligera de cabeza 20 o en la corriente de producto/diluyente 18, contaminando los procesos aguas abajo. Como el diluyente separado de la corriente de producto/diluyente 18 en general se recicla de vuelta al reactor de oligomerización, la contaminación del agente 14 en el diluyente reciclado cuando el diluyente se reutiliza en el reactor aguas arriba puede suprimir de forma indeseable el sistema catalítico en el reactor, reduciendo la eficiencia del proceso de oligomerización.

La adición del agente supresor/inactivante 14 puede dividirse en dos o más partes. Una primera adición de un agente supresor puede inyectarse en el efluente del reactor 12 antes de la columna de fraccionamiento 16 para suprimir la actividad del sistema catalítico y, de esta manera, reducir la formación de sub-productos. Por ejemplo, pueden inyectarse aproximadamente 1,0 equivalentes de agente supresor a equivalentes de átomo de metal en el sistema catalítico en una solución supresora que comprende el agente supresor en el efluente del reactor 12 para suprimir o desactivar el catalizador. Una adición de un agente inactivante puede inyectarse aguas abajo de la columna de fraccionamiento 16, para disminuir la naturaleza pirofórica, la reactividad al agua, y/o la reactividad al oxígeno de los residuos del sistema catalítico. Por ejemplo, pueden inyectarse aproximadamente 0,8 eqs./eq. del agente inactivante 14 al metal total en los componentes del catalizador aguas abajo de la columna de fraccionamiento 16 como una solución inactivante que comprende el agente inactivante. Como el diluyente reciclado puede retirarse de la columna de purificación 16 antes de la inyección de la solución inactivante, la cantidad de agente supresor 14 que aparece como contaminación en el diluyente reciclado puede reducirse o eliminarse sustancialmente.

La alfa olefina formada en el proceso descrito en la presente memoria, tal como 1-hexeno, puede usarse como un co-monómero en una polimerización de poliolefina o como una materia prima para otros procesos químicos. Disminuyendo la contaminación de un diluyente reciclado con venenos de catalizador en el proceso de oligomerización, las técnicas analizadas en la presente memoria pueden reducir los costes y aumentar la pureza del producto de alfa olefina. A su vez, esto puede reducir el coste de los procesos aguas abajo (por ejemplo, polimerización de poliolefina) que emplean la alfa olefina como una materia prima.

El término "oligomerización" y sus derivados se refiere a procesos que producen una mezcla de productos que contiene al menos 70 por ciento en peso de productos que contienen de 2 a 30 unidades monoméricas. Análogamente, un "oligómero" es un producto que contiene de 2 a 30 unidades monoméricas mientras que un "producto de oligomerización" incluye todo el producto preparado por el proceso de "oligomerización" que incluye los "oligómeros" y los productos que no son "oligómeros" (por ejemplo, un producto que contiene más de 30 unidades monoméricas). Debe observarse que las unidades monoméricas en el "oligómero" o "producto de oligomerización" no tienen que ser iguales. Por ejemplo, un "oligómero" o "producto de oligomerización" de un proceso de "oligomerización" que usa etileno y propileno como monómeros puede contener unidades tanto etileno como propileno.

El término "trimerización," y sus derivados, se refieren a procesos que producen una mezcla de productos que contiene al menos 70 por ciento en peso de productos que contienen tres y solo tres unidades monoméricas. Un "trímero" es un producto que contiene tres y solo tres unidades monoméricas mientras que un "producto de trimerización" incluye todos los productos preparados por el proceso de trimerización que incluye "trímeros" y productos que no son "trímeros" (por ejemplo, dímeros o tetrameros). En general, una trimerización de olefina reduce el número de enlaces olefínicos, es decir, doble enlaces carbono-carbono, por dos cuando se considera el número de enlaces de olefina en las unidades monoméricas y el número de enlaces de olefina en el trímero. Debe observarse que las unidades monoméricas en el "trímero" o "producto de trimerización" no tienen que ser iguales. Por ejemplo, un "trímero" de un proceso de "trimerización" usando etileno y buteno como monómeros puede contener unidades monoméricas etileno y/o buteno. Es decir, el "trímero" incluirá productos C₆, C₈, C₁₀, y C₁₂. En otro ejemplo, un "trímero" de un proceso de "trimerización" usando etileno como el monómero contiene unidades monoméricas de etileno. Debe observarse también que una sola molécula puede contener dos unidades

monoméricas. Por ejemplo dienos, tales como 1,3-butadieno y 1,4-pentadieno, tienen dos unidades monoméricas dentro de una molécula.

Inyección por Separado de Solución Supresora y Solución Inactivante

En referencia a la Fig. 2, un diagrama de flujo de proceso representa un sistema de separación 24 para la purificación inicial de un efluente 12 de un reactor, tal como de un reactor de oligomerización o trimerización. Sin embargo, las técnicas descritas en la presente memoria para suprimir los sistemas catalíticos e inactivar los residuos del sistema catalítico pueden usarse con un número de procesos químicos. Por ejemplo, otros tipos de reactores de oligomerización y, de hecho, los reactores para otros tipos de productos químicos pueden usar una adición por separado de una solución supresora antes de una columna de purificación y una solución inactivante después de una columna de purificación, como se analiza en la presente memoria. Se considera que estos reactores y sistemas de reactor alternativos están dentro del alcance de las presentes técnicas. Para un análisis de los procesos de oligomerización ejemplares aplicables, tales como procesos de trimerización ejemplares, véase la Patente de Estados Unidos N° 7.384.886, la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2002/0182124, y la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2004/0236163, y la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2005/0197521, incorporándose las cuatro en la presente memoria por referencia en su totalidad para todos los fines.

El sistema de separación 24 usa una adición (agente supresor 14A) de un agente supresor (Fig. 1) para suprimir un sistema catalítico antes de una columna de fraccionamiento 16 y una adición por separado (agente inactivante 14B) de los agentes supresor e inactivante para desactivar al menos parcialmente el sistema catalítico que está con los otros componentes pesados (por ejemplo, denominados colectivamente en la presente memoria corriente pesada 22) aguas abajo de la columna de fraccionamiento 16. Tal sistema 24 puede usarse en un proceso de reacción de oligomerización o trimerización para disminuir la probabilidad de que la contaminación del agente supresor o inactivante vuelva al reactor a través de un sistema de reciclado de diluyente, por ejemplo. Además, puede ser beneficioso desactivar los componentes del catalizador mediante el agente supresor 14A antes de someter el sistema catalítico a las altas temperaturas aguas abajo en el sistema de purificación (por ejemplo, en un calderín de columna). Aún así, la inactivación por el agente inactivante 14B puede ocurrir adicionalmente aguas abajo después de que el producto de oligomerización se haya separado de los residuos del sistema catalítico suprimidos (desactivados).

Teóricamente, el agente supresor 14A puede añadirse en una cantidad tal que aproximadamente un equivalente de agente supresor reacciona con un equivalente de átomo de metal del sistema catalítico. Sin embargo, otras relaciones pueden ser apropiadas y los intervalos se dan a lo largo de la memoria descriptiva. La relación deseada reduce o suprime la actividad del sistema catalítico y, de esta manera, reduce la degradación del producto de oligomerización durante la destilación aguas abajo, pero puede dejar el residuo del sistema catalítico pirofórico. Teóricamente, el agente inactivante 14A puede añadirse posteriormente en una cantidad tal que los equivalentes de agente supresor 14A más agente inactivante 14B reaccionan con todos los equivalentes de los enlaces de alquilo metálico. Esto reduce la naturaleza pirofórica, la reactividad al agua, y/o la reactividad al oxígeno de los residuos del sistema catalítico residual.

En general, el efluente del reactor 12 pueden incluir compuestos tales como diluyente, producto, componentes pesados, componentes ligeros, y sistema catalítico activo. Un agente supresor 14A y un agente inactivante 14B pueden almacenarse en recipientes para su adición al proceso para suprimir o inactivar el catalizador. Si el agente supresor 14A y el agente inactivante 14B son el mismo compuesto, pueden originarse del mismo recipiente o suministro. Además, el agua y otros contaminantes pueden retirarse de los agentes 14A y 14B en una secadora, por ejemplo. Por último, debe resaltarse que las presentes técnicas no impiden ajustar las cantidades de agentes 14A y 14B añadidas al proceso para otros fines. Por ejemplo, si se desea en ciertas realizaciones, la cantidad de agente supresor 14A puede aumentarse para proporcionar la inactivación además de la desactivación total de los componentes del catalizador en el efluente 12 (aguas arriba de la columna de fraccionamiento 16).

En general, el agente supresor 14A (y opcionalmente el agente inactivante 14B) se selecciona para que sea soluble en la corriente efluente de un reactor 12. El agente supresor e inactivante pueden incluir aminas C₄ a C₃₀, C₄ a C₂₀, o C₄ a C₁₂. El agente supresor 14A seleccionado puede tener un punto de ebullición de manera que no forme un azeótropo con el producto de monómero de olefina. En la trimerización de etileno a 1-hexeno, los agentes supresores de alcohol ejemplares incluyen, aunque sin limitación, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol y mezclas de los mismos; alternativamente, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-etil-1-hexanol, 3-octanol, 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 agente supresor 14A agente puede ser 2-etil-1-hexanol.

Aunque en la presente memoria se ha analizado un único agente supresor/inactivante 14 (véase la FIG. 1), debe entenderse que el solución del agente supresor 14A y la solución del agente inactivante 14B no tienen por qué ser el mismo material. Por ejemplo, el agente inactivante 14B puede ser agua, u otros compuestos. El uso de diferentes materiales para el agente supresor 14A y el agente inactivante 14B se considera que está dentro del alcance de las presentes técnicas. Además, debe observarse que ciertos compuestos (por ejemplo, disolvente de hidrocarburo) en

una solución supresora que tiene el agente supresor puede ser aceptable en el proceso y/o no da como resultado contaminación. En general, puede ser el propio agente supresor el que sea un contaminante, y debería retirarse del diluyente reciclado u otras corrientes.

- 5 La adición del agente supresor 14A al efluente del reactor 12 puede tener lugar cerca de una válvula de control, por ejemplo, para facilitar la mezcla del agente supresor 14A con el efluente 12. En un ejemplo, el agente supresor 14A se inyecta aguas abajo de una válvula de control de presión del reactor de oligomerización. En otro ejemplo, el agente supresor 14A puede añadirse inmediatamente aguas arriba de la válvula de control de presión. Sin embargo, para la inyección del agente 14A aguas arriba de una válvula, la válvula típicamente debería estar
10 suficientemente aislada del reactor para evitar la contaminación, por ejemplo, al final de un tramo o tubo procedente del reactor. En estos ejemplos, como el efluente del reactor 12 se transmite rápidamente a través de una válvula de control, la turbulencia puede ayudar en la mezcla del agente supresor 14A con el efluente del reactor 12. La cantidad de agente supresor 14A inyectado puede controlarse mediante una válvula de control de adición de supresor. La válvula de control de adición de supresor puede ajustarse en base al caudal de catalizador hacia el
15 reactor, manteniendo la proporción o relación del agente supresor 14A a los metales en el catalizador activo sustancialmente constante, por ejemplo, a aproximadamente 1,0 eqs./eq., y así sucesivamente.

- Puede añadirse un agente inactivante 14B a la corriente pesada 22 o a otros puntos aguas abajo. El agente inactivante 14B puede añadirse cerca de una válvula de control para facilitar la mezcla, cerca de un calderín (no representado) en la corriente pesada 22 de la columna 16, y así sucesivamente. La cantidad de agente inactivante 14B añadido puede ajustarse en base a la cantidad de sistema catalítico añadido al reactor de oligomerización aguas arriba, un caudal de los componentes pesados 22, y así sucesivamente. De nuevo, el agente inactivante 14B puede añadirse también a otras unidades de proceso, tal como un tanque de almacenamiento de componentes pesados aguas abajo, entre otros.
20

- La columna de fraccionamiento 16 puede ser una columna de destilación continua con etapas de separación compuestas de bandejas, material de relleno, o combinaciones de los mismos. Una columna de fraccionamiento potencial 16 puede tener tres corrientes de salida, una corriente pesada 22, una corriente de producto/diluyente 18, y una corriente de componentes ligeros 20. Otros procesos pueden tener configuraciones diferentes. Los ejemplos de otros sistemas de fraccionamiento que pueden utilizarse se pueden encontrar en los documentos adjuntos como parte de esta divulgación.
25

- La corriente de componentes ligeros 20 puede incluir etileno y coproductos de reacción, tales como compuestos de hidrocarburo que tienen menos de aproximadamente 5 átomos de carbono por molécula. La corriente de componentes ligeros puede incluir también otros compuestos que no son hidrocarburo tales como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y agua. La corriente de producto/diluyente 18 en general incluye compuestos que tienen puntos de ebullición similares, por ejemplo, compuestos que tienen números de carbono similares. En una realización, la corriente de producto/diluyente 18 contiene el producto de compuestos C₆ 1-hexeno y diluyente ciclohexano. La corriente pesada 22 puede incluir compuestos de hidrocarburo que tienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 100 átomos de carbono por molécula. Los componentes pesados 22 pueden incluir también productos olefínicos superiores, tales como, por ejemplo decenos y tetradecenos, así como productos poliméricos, residuos del sistema catalítico, y sistema catalítico desactivado.
30

- La columna de fraccionamiento 16 puede calentarse reciclando una porción de la corriente pesada 22 de vuelta a la columna de fraccionamiento 16 a través de un calderín, por ejemplo. En este ejemplo, el calderín (es decir, el intercambiador de calor) puede suministrarse con fluido de transferencia de calor, tal como vapor. Además, una porción de los componentes ligeros 22 puede condensarse y devolverse a la columna 16 como reflujo. En ciertas realizaciones, un recipiente acumulador o tambor de reflujo, o y/o bombas de reflujo, pueden facilitar la introducción de los componentes ligeros condensado 22 como reflujo a la columna 16.
35

- En referencia a la Fig. 3, se representa un tambor de vaporización instantánea opcional 32 (o un separador de vapor/líquido) en el sistema de purificación 30. El efluente del reactor 12 puede introducirse en un tambor de vaporización instantánea 32, que separa el efluente del reactor 12 en una corriente de vapor 34 y una corriente de líquido 36. Esta separación inicial divide los componentes ligeros que pueden estar presentes en el efluente del reactor 12, tales como hidrógeno, etileno, y similares, a partir de componentes de mayor punto de ebullición, tales como 1-hexeno, diluyente, y residuos catalíticos. Ambas corrientes 34 y 36 se introducen en la columna de fraccionamiento 16. El empleo de un tambor de vaporización instantánea 32 puede mejorar la eficiencia de columna 16.
40

60 *Producción de un Oligómero con Supresión e Inactivación por Separado*

- La Fig. 4 representa un sistema de oligomerización 40 ejemplar que emplea inyección separada de agente supresor 14A y agente inactivante 14B. Un sistema de alimentación 42 prepara y proporciona una o más corrientes de alimentación 44 a un reactor de oligomerización en el sistema del reactor 46. Los vapores de alimentación 44 pueden incluir una o más olefinas de alimentación, diluyentes, hidrógeno, componentes catalíticos, y sistemas catalíticos. Para los ejemplos aplicables de sistemas catalíticos de oligomerización, y su preparación ejemplar, véanse las Patentes de Estados Unidos adjuntas N^o 6.133.495 & 7.384.886 que se incorporan en la presente
65

memoria por referencia en su totalidad para todos los fines.

En el reactor, la materia prima de olefina se oligomeriza en un oligómero (por ejemplo, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, etc.) en presencia de un sistema catalítico, y opcionalmente diluyente, hidrógeno, y otros compuestos.

Una corriente efluente de un reactor 12 que tiene el producto oligomérico se descarga del sistema del reactor 46 y entra en un sistema de purificación 48. En el sistema de purificación 48, una o más corrientes de componentes ligeros u olefina 50 y una o más corrientes pesadas 52 se separan del producto oligomérico 54. El diluyente 56 puede separarse también del producto oligomérico y, opcionalmente, reciclarse al sistema de alimentación 42 o al sistema del reactor 46. De nuevo, para un análisis de los procesos de oligomerización ejemplares aplicables y sistemas de purificación asociados, véase la Patente de Estados Unidos N° 7.384.886, la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2002/0182124, la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2004/0236163, y la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2005/0197521, que se incorporan por la presente por referencia en su totalidad para todos los fines. El agente supresor 14A se inyecta en la corriente efluente 12 para desactivar los componentes catalíticos residuales. El agente inactivante 14B se inyecta de forma intermedia en el sistema de purificación 48 o en las corrientes de catalizador al menos parcialmente desactivado 52 para inactivar la naturaleza pirofórica de los componentes catalíticos residuales.

En la Fig. 5 se ilustra un método 90 para fabricar y usar un producto de oligómero o trímero mediante un diagrama de flujo. El método 90 aprovecha las técnicas descritas en la presente memoria para suprimir (es decir, desactivar) el catalizador en un efluente del reactor 12 e inactivar los componentes catalíticos aguas abajo de un efluente de una columna de fraccionamiento o purificación, tal como en una corriente de cola pesada 22 de la columna 16 (véase la Fig. 2). Se preparan los sistemas catalíticos de oligomerización o trimerización (bloque 92). Los sistemas catalíticos de oligomerización o trimerización pueden utilizarse en un sistema de reactor para producir un producto de oligómero o trímero (bloque 94).

El producto de oligómero o trímero puede retirarse del reactor en una corriente efluente (por ejemplo, efluente del reactor 12), que puede contener también como componentes diluyente y catalizador activo. Como se indica en el bloque 96, una solución supresora que comprende un agente supresor (por ejemplo, el agente supresor 14B) puede inyectarse en el efluente del reactor para desactivar el sistema catalítico en el efluente antes de un fraccionamiento o purificación inicial del producto de oligómero o trímero. Posteriormente, en la purificación inicial, indicada en el bloque 98, la corriente efluente de un reactor 12 se separa en dos o más corrientes, tal como una corriente pesada 22, una corriente de producto/diluyente 18, y una corriente de componentes ligeros 20. La corriente pesada 22 puede incluir un sistema catalítico al menos parcialmente desactivado, que puede permanecer sustancialmente pirofórico, reactivo al agua, y/o reactivo al oxígeno. La reactividad al agua y/o reactividad al oxígeno de la corriente pesada 22 puede inactivarse sustancialmente por la adición de una solución inactivante que comprende el agente inactivante 14B en la corriente pesada 22, como se indica en el bloque 100, o en ubicaciones aguas abajo para inactivar la reactividad al agua y/o la reactividad al oxígeno de los componentes pesados, tal como en corrientes pesadas divididas, columnas aguas abajo, tanque de almacenamiento de componentes pesados, y así sucesivamente.

El producto de oligómero o trímero y diluyente descargado de la columna de purificación puede procesarse para separar el diluyente del producto, como se indica en el bloque 102. El método 90 puede implementarse usando cualquier número de configuraciones de la planta para el proceso de trimerización, como se analiza con respecto a las Figs. 8-16. El producto separado puede venderse, almacenarse para un uso posterior o usarse como una materia prima en procesos aguas abajo, como se indica en bloque 104. Un ejemplo de un proceso aguas abajo que puede usar los trímeros (por ejemplo, 1-hexeno) como una materia prima es la formación de polímeros de poliolefina, como se analiza con respecto a la FIG. 17.

Formación y Uso del Catalizador

La Fig. 6 representa un método ejemplar 104 para formar componentes catalíticos y/o un sistema catalítico para su uso en un reactor de oligomerización. En ciertos ejemplos, puede formarse o recibirse un precursor metálico (bloque 106). El precursor metálico puede incluir cromo, níquel, cobalto, hierro, molibdeno, o cobre, entre otros. Los compuestos de cromo que pueden usarse como el precursor metálico incluyen compuestos orgánicos o inorgánicos en los que el estado de oxidación del cromo es de 0 a 6. En general, la fuente de cromo tendrá una fórmula de CrX_n , en la que cada X pueden ser iguales o diferentes y pueden ser cualquier radical orgánico o inorgánico, y n puede ser un número entero de 1 a 6. Los radicales orgánicos que pueden usarse para X, pueden tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por radical, y pueden incluir radicales alquilo, alcoxi, éster, cetona, carboxilato o amido, entre otros. Los radicales orgánicos pueden ser de cadena lineal o ramificada, cíclicos o acíclicos, aromático o alifático, y pueden incluir grupos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos mixtos. Los radicales inorgánicos ejemplares incluyen, aunque sin limitación, cualquier anión o radical oxidante, por ejemplo, haluros, sulfatos, u óxidos. Los precursores metálicos ejemplares incluyen, aunque sin limitación, compuestos de cromo, tales como compuestos organometálicos de cromo (II) o cromo (III), o una mezcla de los mismos.

Los compuestos organometálicos de cromo que pueden usarse como la fuente de metal para el sistema catalítico de oligomerización 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 de cromo (II) o carboxilato de cromo (III) puede ser un carboxilato C₁ a C₂₀, a C₃ a C₁₅, o a C₄ a C₁₀. 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; o alternativamente, caprilato (n-octanoato); o alternativamente, 2-etilhexanoato. El carboxilato de cromo (II) ejemplar pueden incluir, aunque sin limitación, 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, aunque sin limitación, 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 de cromo organometálico que puede usarse como la fuente de metal para el sistema catalítico de oligomerización es 2-etilhexanoato de cromo (II) o 2-etilhexanoato de cromo (III); o alternativamente de 2-etilhexanoato de cromo (III). Los reactantes en exceso y los sub-productos pueden retirarse del precursor metálico por cualquier número de técnicas conocidas en la técnica, como se indica en el bloque 110.

Tales técnicas pueden incluir separación al vacío, filtrado, lavado con diluyente, o cualquier número de otras técnicas.

El precursor metálico puede diluirse con un diluyente (por ejemplo, alcohol), para formar una solución precursora del metal, como se indica mediante el número de referencia 108. Los diluyentes que pueden usarse para la dilución incluyen cualquier número de disolventes aromáticos, olefínicos, o alifáticos. Típicamente, el diluyente puede ser un diluyente C₆ a C₃₀, o alternativamente un diluyente C₆ a C₁₈. Por ejemplo, los diluyentes que pueden usarse para la dilución del precursor metálico incluyen ciclohexano, etilbenceno, olefinas, o alfa olefinas. Los diluyentes de alfa olefina ejemplares incluyen, aunque sin limitación, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, o 1-octadeceno, o combinaciones de los mismos, entre otros. La elección del diluyente puede hacerse en base a la selectividad, viscosidad, punto de inflamabilidad, coste y disponibilidad, entre otros.

El sistema catalítico para la oligomerización puede formarse a partir del precursor metálico o la solución precursora del metal (bloque 110). En un ejemplo, el precursor metálico se combina con un alquilo metálico y un compuesto que contiene nitrógeno. Los componentes del sistema catalítico pueden ponerse en contacto en diversos órdenes o en diversas condiciones para preparar la composición catalítica. Por ejemplo, la solución precursora del metal puede ponerse en contacto con el compuesto de nitrógeno en primer lugar o sustancialmente de forma simultánea con el alquilo metálico, y así sucesivamente. Pueden encontrarse otros métodos para mezclar los componentes del sistema catalítico en otros documentos incorporados por referencia en esta divulgación.

La preparación del sistema catalítico, que incluye poner en contacto un compuesto que contiene pirrol y el alquilo metálico puede llevarse a cabo en cualquier diluyente de alquilo o aromático. En general, la preparación de la composición catalítica se lleva a cabo en un hidrocarburo insaturado. El hidrocarburo insaturado puede ser cualquier hidrocarburo aromático o alifático y puede tener cualquier número de átomos de carbono por molécula. Sin embargo, el hidrocarburo insaturado generalmente comprenderá menos de aproximadamente 70 átomos de carbono por molécula o menos de aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula, debido a la disponibilidad comercial y la facilidad de uso. Los compuestos de hidrocarburo alifático que pueden usarse como el diluyente incluyen, aunque sin limitación, etileno, 1-hexeno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos. Pueden usarse hidrocarburos aromáticos como el diluyente para el sistema catalítico. Típicamente, el diluyente de hidrocarburo aromático pueden ser compuestos aromáticos C₆ a C₂₀, C₆ a C₁₅ o C₆ a C₁₀. Los hidrocarburos aromático ejemplares incluyen, aunque sin limitación, tolueno, benceno, etilbenceno, xileno, mesitileno, hexametilbenceno y mezclas de los mismos. En general, los hidrocarburos aromáticos pueden mejorar la estabilidad del sistema catalítico y producir un sistema catalítico activo y selectivo. En una realización, el hidrocarburo insaturado puede ser tolueno; o alternativamente, etil benceno.

La temperatura para la preparación de la composición catalítica puede ser entre aproximadamente -78 °C y 200 °C, entre aproximadamente 0 °C y 50 °C o entre aproximadamente 5 °C y aproximadamente 40 °C. La temperatura puede controlarse, por ejemplo, entre 20 °C y 30 °C, para disminuir la formación de partículas y aumentar la actividad y la productividad del sistema catalítico. La preparación del sistema catalítico puede realizarse en una atmósfera inerte, tal como de nitrógeno o argón, para purgar el vapor de agua y el oxígeno del recipiente de reacción. En general se usará nitrógeno debido al coste y la disponibilidad.

Los compuestos que contienen nitrógeno que pueden usarse para formar el sistema catalítico incluyen aminas,

amidas, imidas, nitrilo y pirroles. Por ejemplo, las aminas que pueden usarse para el formar el sistema catalítico pueden incluir aminas C₃ a C₂₀, C₃ a C₁₅ o C₃ a C₁₀. Las aminas aplicables pueden ser aminas primarias o secundarias. En una realización, las aminas útiles pueden incluir mono-hidrocarbilaminas; o alternatively, di-hidrocarbilaminas. Cada grupo o grupos hidrocarbilo de las mono- o di-hidrocarbilaminas pueden 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 grupos alquilo aplicables para estas mono- o di-hidrocarbilaminas de alcano 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 iso-butilo, 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 iso-butilo; alternatively, un grupo sec-butilo; alternatively, un grupo terc-butilo; alternatively, un grupo pentilo; o alternatively, un grupo neopentilo. El grupo o 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 grupos arilo aplicables para las mono- o di-hidrocarbilaminas incluyen un grupo fenilo, un grupo toliolo o un grupo xililo, alternatively, un grupo fenilo; alternatively, un grupo toliolo, alternatively, un grupo xililo. El grupo o grupos alquilarilo aplicables para las mono- o di-hidrocarbilaminas incluyen un grupo bencilo. Las aminas primarias ejemplares incluyen, aunque sin limitación, etilamina, isopropilamina, ciclohexilamina, bencilamina, anilina y naftilamina. Las aminas secundarias ejemplares, incluyen aunque sin limitación, dietilamina, diisopropilamina, dicitlohexilamina, dibencilamina, bis(trimetilsilil)amina, morforina, imidazol, indolina, indol y similares. Las amidas que pueden usarse para formar el sistema catalítico incluyen amidas C₀ a C₂₀, C₂ a C₁₀. La amida ejemplar incluyen, aunque sin limitación, amida de litio, etilamida de sodio, dietilamida de calcio, diisopropilamida de litio, bencilamida de potasio, bis (trimetilsilil)amida de sodio e indolida de litio.

El compuesto que contiene pirrol puede ser cualquier compuesto que contiene pirrol o pirrolida, que reaccionará con una fuente de cromo para formar un complejo cromo-pirrolida. Como se usa en esta divulgación, la expresión "compuesto que contiene pirrol" se refiere a pirrolida de hidrógeno, es decir, pirrol (C₅H₅N), derivados de pirrolida de hidrógeno, pirrolidas sustituidas, así como complejos de pirrolida metálica. Una "pirrolida" se define como un compuesto que comprende un heterociclo que contiene nitrógeno, de 5 miembros, tal como por ejemplo pirrol, derivados de pirrol y mezclas de los mismos. Ampliamente, el compuesto que contiene pirrol puede ser pirrol o cualquier complejo metálico heteroléptico u homoléptico o una sal que contiene un radical o ligando de pirrolida.

En general, el compuesto que contiene pirrol puede ser un pirrol C₄ a C₂₀ o C₄ a C₁₀. Los compuestos que contienen pirrol ejemplares que pueden usarse como el compuesto de nitrógeno en el sistema catalítico de oligomerización incluyen, aunque sin limitación, 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-(etoxicarbonil)-3-pirrol-propionato, etil-3,5-dimetil-2-pirrolcarboxilato, pirrol, 2,5-dimetilpirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3,4-dicloropirrol, 2,5-dietilpirrol, 2-metil-5-etilpirrol, 2-metil-5-propilpirrol, 2,3,4,5-tetracloropirrol, 2-acetilpirrol, pirazol, pirrolidina y dipirrolometano y mezclas de los mismos, entre otros. Las pirrolidas que pueden usarse como el compuesto de nitrógeno incluyen: 2,5-dimetilpirrolida de dietil aluminio; di(2,5-dimetilpirrolida) de etilaluminio; y tri(2,5-dimetilpirrolida) de aluminio; entre otros. En una realización, el compuesto que contiene pirrol puede ser 2,5-dimetil pirrol. En una realización, el compuesto que contiene pirrol puede ser 2,5-etil pirrol. La selección del compuesto que contiene pirrol puede realizarse en base al coste, disponibilidad y actividad. Por ejemplo, puede usarse pirrol o 2,5-dimetil pirrol como el compuesto de nitrógeno, puesto que estos compuestos pueden tener una mayor disponibilidad o proporcionar mayor actividad que otros compuestos de nitrógeno mostrados en la presente memoria.

El alquilo metálico puede ser cualquier compuesto de alquilo metálico heteroléptico u homoléptico, y puede usarse una mezcla de compuestos de alquilo metálico. Los ligandos en el metal puede ser alifáticos, aromáticos o cualquier combinación de los mismos. En general, los ligandos son cualquier radical hidrocarburo alifático saturado o insaturado. El alquilo metálico puede tener cualquier número de átomos de carbono. Sin embargo, debido a la disponibilidad comercial y facilidad de uso, el alquilo metálico puede tener menos de aproximadamente 70 átomos de carbono por molécula de alquilo metálico o menos de aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. Los tipos de alquilos metálicos que pueden usarse incluyen compuestos de alquil aluminio, compuestos de alquil boro, compuestos de alquil magnesio, compuestos de alquil cinc, compuestos de alquil litio o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, los alquilos metálicos que pueden usarse incluyen n-butil litio, s-butil litio, t-butil litio, dietil magnesio, dietil cinc, trietil aluminio, trimetil aluminio, triisobutilaluminio y mezclas de los mismos.

En un aspecto, el alquilo metálico 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 un alcóxido de alquil aluminio. En general, cada grupo alquilo de cualquier alquilo metálico descrito en la presente memoria, si hay más de uno, puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₂₀; alternatively, un grupo alquilo C₁ a C₁₀; o alternatively, un grupo alquilo C₁ a C₆. En una realización el grupo o grupos alquilo pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo sec-butilo o un grupo terc-butilo.

En un aspecto el alquilo metálico puede ser un compuesto de trialquil aluminio, un compuesto de haluro de dialquil aluminio, un compuesto de dihaluro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. Los grupos alquilo y haluro aplicables para el alquilo metálico y/o haluros de alquilo metálico se describen en la presente memoria y pueden utilizarse para describir adicionalmente el compuesto de trialquil aluminio, un compuesto de haluro de dialquil aluminio, un compuesto de dihaluro de alquil aluminio.

Los compuestos de trialquil aluminio ejemplares pueden incluir, aunque sin limitación, trimetil aluminio, trietil aluminio, tripropil aluminio, tri-n-butil aluminio, o tri-isobutil aluminio o mezclas de los mismos. Los compuestos de haluro de alquil aluminio ejemplares pueden incluir, aunque sin limitación, cloruro de dietil aluminio, bromuro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio y mezclas de los mismos. En una realización, el compuesto de trialquil aluminio puede ser trietil aluminio.

En un aspecto el compuesto de alquilo metálico 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 puede 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 alquilo metálico del sistema catalítico de oligomerización puede ser una mezcla de cloruro de trietil aluminio y dietil aluminio.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que un compuesto que contiene halógeno puede mejorar la pureza del producto y la selectividad del proceso 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.

En un aspecto, el compuesto que contiene halógeno independientemente de si es un compuesto que contiene cloruro, bromuro o yoduro, puede ser un haluro metálico, un haluro de alquilo metálico o un haluro orgánico. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro metálico; alternatively, un bromuro metálico; o alternatively, un yoduro metálico. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro de alquilo metálico; alternatively, un bromuro de alquilo metálico; o alternatively, un yoduro metálico. En una realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser un cloruro orgánico; alternatively, un bromuro orgánico; o alternatively, un yoduro orgánico.

En un aspecto, el haluro metálico puede comprender un metal del grupo 3, 4, 5, 6 (excepto cromo), 13, 14 o 15. En algunas realizaciones, el haluro metálico puede seleccionarse del grupo que consiste en cloruro de escandio, cloruro de itrio, cloruro de lantano, tetracloruro de titanio, tetracloruro de zirconio, tetracloruro de hafnio, tricloruro de boro, cloruro de aluminio, cloruro de galio, tetracloruro de silicio, trimetil clorosilano, tetracloruro de germanio, tetracloruro de estaño, tricloruro de fósforo, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tricloruro de bismuto, tribromuro de boro, tribromuro de aluminio, tetrabromuro de silicio, fluoruro de aluminio, pentacloruro de molibdeno, hexacloruro de wolframio, hexacloroantimonato de tritilo o mezclas de los mismos.

En un aspecto, el haluro metálico de alquilo del catalizador de oligomerización metálico comprende adicionalmente un metal del grupo 1, 2, 12, 13 o 14. En una realización, el haluro metálico de alquilo puede ser un haluro de alquil aluminio o un haluro de alquil estaño. En algunas realizaciones, el haluro de alquil aluminio puede ser un cloruro de alquil aluminio; alternatively, un bromuro de alquil aluminio; o alternatively un yoduro de alquil aluminio. En otras 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 metálico de alquilo puede ser un haluro de alquil aluminio. En otra realización, el haluro metálico de alquilo puede ser un haluro de alquil estaño.

En un aspecto, el compuesto que contiene haluro puede ser un haluro de alquil aluminio. En una realización el haluro de alquil aluminio puede ser un cloruro de alquil aluminio. Los cloruros de alquil aluminio ejemplares que pueden utilizarse como el componente que contiene haluro opcional del sistema catalítico de oligomerización incluyen, aunque sin limitación, cloruro de dietil aluminio, bromuro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio y mezclas de los mismos. En una realización, los cloruros de alquil aluminio que pueden utilizarse como el componente que contiene haluro opcional del sistema catalítico de oligomerización puede 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 puede seleccionarse 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.

Puede usarse cualquier compuesto aromático que pueda estabilizar el sistema catalítico en presencia de calor. En general, el compuesto aromático puede ser un compuesto aromático C₆ a C₅₀, C₆ a C₃₀, C₆ a C₁₈ o C₆ a C₁₀.

En general, la cantidad de compuesto aromático que puede usarse en la preparación del sistema catalítico de oligomerización puede ser de hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en la cantidad de diluyente en el reactor, entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10 por ciento en peso, o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 por ciento en peso, basado en el volumen de diluyente en el reactor. El exceso del compuesto aromático puede inhibir la actividad del sistema catalítico y un compuesto aromático insuficiente no puede actuar como estabilizador del sistema catalítico. En general, los moles de compuesto aromático por mol de precursor de metal activo (por ejemplo, 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 aproximadamente 1.000 moles de compuesto aromático por mol de precursor de metal activo (por ejemplo, cromo) en el sistema catalítico.

La puesta en contacto del compuesto aromático y el sistema catalítico puede ocurrir en cualquier condición suficiente para estabilizar el sistema catalítico en presencia de calor. En general, las temperaturas para la puesta en contacto pueden ser entre aproximadamente -50 °C y aproximadamente 70 °C, entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 70 °C o entre aproximadamente 5 °C y 30 °C. En general, los tiempos de contacto pueden ser menores de aproximadamente 5 horas, entre aproximadamente 0,01 segundos y aproximadamente 4 horas, o entre aproximadamente 0,1 segundos y 3 horas. Los tiempos de contactos más largos puede que no mejoren la estabilidad del sistema catalítico y los tiempos de contactos más cortos pueden ser insuficientes para permitir un contacto completo del compuesto aromático y el sistema catalítico y, por lo tanto, insuficientes para estabilizar el sistema catalítico. Puede usarse cualquier presión que permita el contacto minucioso del compuesto aromático y el sistema catalítico. En general, puede usarse cualquier presión que mantenga el compuesto aromático y el sistema catalítico en forma líquida. La puesta en contacto puede realizarse en una atmósfera inerte seca para no alterar la composición o el sistema catalítico. De nuevo, para ejemplos aplicables de sistemas catalíticos de oligomerización y su preparación y adición ejemplar, véase la Patente de Estados Unidos N° 6.133.495, la Patente de Estados Unidos N° 7.384.886 y la Patente de Estados Unidos N° 7.384.886. Otros ejemplos de precursores metálicos y oligomerización de sistemas catalíticos y su preparación ejemplar pueden encontrarse en los otros documentos adjuntos como parte de esta divulgación.

Formación del trímero

Una vez preparado el sistema catalítico, este puede usarse para formar el oligómero (por ejemplo, el producto alfa olefina, 1-hexeno, 1-octeno, etc.) por el método ejemplar 94 descrito en la Fig. 7. En el método de oligomerización 94, un sistema catalítico se pone en contacto con una o más alfa olefinas (por ejemplo, etileno, buteno, etc.) en un reactor (bloque 114). Otros compuestos, tales como diluyente, hidrógeno y similares pueden añadirse opcionalmente al reactor. El sistema catalítico puede añadirse como un sistema catalítico completo al reactor o los componentes de la composición pueden añadirse por separado al reactor.

Además, la formación del sistema catalítico puede ser continua o intermitente, dependiendo del tipo de reactor. Por ejemplo, si se usa un reactor de bucle, un sistema catalítico continuo (o componentes del sistema catalítico), puede mantenerse una adición continua al sistema catalítico a medida que se retira una corriente de producto. En contraste, en un reactor discontinuo, puede realizarse la adición de un único sistema catalítico (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 antes de la adición de cualquier otro reactivo.

La reacción de oligomerización puede realizarse en diferentes tipos de reactores, incluyendo un reactor de solución, un tanque agitado continuo, un reactor de suspensión, un reactor de bucle o un reactor de fase gas, y así sucesivamente. Adicionalmente, puede usarse más de un reactor, estando los reactores en secuencia, en paralelo o en combinaciones de las mismas. En una realización, como se analiza en la presente memoria, puede usarse un reactor de bucle. En el reactor de bucle, el sistema catalítico y cualquier reactivo o producto insoluble pueden suspenderse por agitación en un bucle en circulación.

Si se emplea, puede usarse cualquier número de diluyentes alifáticos o aromáticos como un diluyente para la reacción de oligomerización, incluyendo diluyentes alifáticos o aromáticos. En general, el diluyente será estable con respecto al proceso de oligomerización, por ejemplo, no teniendo dobles enlaces que puedan reaccionar durante la oligomerización. Por consiguiente, el diluyente de oligomerización generalmente puede ser un compuesto alifático estable. El diluyente de oligomerización puede ser un compuesto alifático C₄ a C₂₄, C₄ a C₁₅, C₄ a C₁₀. Los compuestos alifáticos ejemplares incluyen, aunque sin limitación, isobutano, ciclohexano y 1-hexeno, entre otros. La elección del diluyente de oligomerización puede realizarse en base a la comodidad de procesamiento. Por ejemplo, el isobutano puede elegirse para que sea compatible con los diluyentes usados para la formación de poliolefinas en una etapa de procesamiento posterior. Puesto que el 1-hexeno puede ser el producto de reacción de la oligomerización, puede elegirse como el diluyente de oligomerización para disminuir la necesidad de separación. Adicionalmente, puede elegirse ciclohexano o metilciclohexano para solubilizar los productos preparados durante la oligomerización. En una realización, el diluyente de oligomerización puede ser ciclohexano. Pueden usarse también

para el proceso otros diluyentes que pueden estar disponibles en el sitio.

El oligómero o producto de alfa olefina de las presentes técnicas puede ser un trímero formado a partir de tres alfa olefinas alimentadas, es decir, la oligomerización descrita en la presente memoria incluye una trimerización. Las olefinas que pueden usarse en el proceso de trimerización pueden auto-reaccionar, es decir, trimerizarse para dar productos útiles. Por ejemplo, la trimerización de etileno puede producir 1-hexeno y la trimerización de 1,3-butadieno puede producir 1,5-ciclooctadieno. Otros compuestos olefínicos pueden reaccionar con diferentes compuestos olefínicos para dar productos útiles. Por ejemplo, la co-trimerización de etileno y hexeno puede dar como resultado 1-deceno, 1-tetradeceno o una mezcla de los mismos. En otros ejemplos, la co-trimerización de etileno y 1-buteno puede dar como resultado octenos y la co-trimerización 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 de etileno se reduce a dos, a un doble enlace en 1-hexeno. En otro ejemplo, el número de enlaces de olefina en la combinación de dos unidades 1,3-butadieno se reduce a dos, a dos enlaces olefina en 1,5-ciclooctadieno.

Los compuestos olefínicos que pueden usarse en una reacción de trimerización generalmente pueden ser un compuesto olefínico C_2 a C_{30} , C_2 a C_{16} o C_2 a C_{10} . Por ejemplo, los compuestos mono-1-olefina que pueden usarse en el proceso incluyen olefinas acíclicas y cíclicas tales como 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 dos o cualquiera o más de los mismos. Adicionalmente, pueden usarse compuestos de diolefina en el proceso 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 puede realizarse a temperaturas y presiones a las que el sistema catalítico puede trimerizar los reactivos de olefina. En general, la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 250 °C, entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 200 °C o entre aproximadamente 80 °C y 150 °C. Si la temperatura de reacción es demasiado baja, el sistema catalítico puede producir demasiado producto insoluble indeseable, tal como polímero. Si la temperatura de reacción es demasiado alta, el catalizador o los productos de reacción pueden descomponerse. La reacción puede realizarse a una presión entre aproximadamente atmosférica y aproximadamente 17,24 MPa (17,24 MPa (2500 psig), entre aproximadamente atmosférica y aproximadamente 13,79 MPa (13,79 MPa (2000 psig), o entre aproximadamente 2,07 MPa (2,07 MPa (300 psig) y aproximadamente 11,03 MPa (1600 psig). Una presión de reacción demasiado baja puede dar como resultado una baja actividad del sistema catalítico. Cuando el compuesto olefínico es etileno, la reacción puede llevarse a cabo a una presión parcial de etileno que varía de 0,14 MPa (20 psi) a 17,24 MPa (2500 psi); alternativamente, de 0,69 MPa (100 psi) a 13,79 MPa (2000 psi); alternativamente, de 1,38 MPa (200 psi) a 10,34 MPa (1500 psi); o alternativamente, de 2,07 MPa (300 psi) a 6,90 MPa (1000 psi). El hidrógeno puede añadirse al reactor para acelerar la reacción, aumentar la actividad del sistema catalítico y/o reducir la formación de polímero. Cuando se utiliza hidrógeno la presión parcial de hidrógeno puede variar de 13,79 kPa (2 psi) a 0,69 MPa (100 psi); alternativamente, de 34,47 kPa (5 psi) a 0,52 MPa (75 psi); alternativamente, de 68,95 kPa (10 psi) a 0,34 MPa (50 psi);

Los productos de la trimerización pueden retirarse después del reactor en una corriente efluente, como se indica en el bloque 116. Como se ha mencionado anteriormente, un efluente del reactor puede retirarse continuamente del reactor, mientras que una adición continua de diluyente, sistema catalítico (o componentes del sistema catalítico) y reactivos, en general, mantendrá la cantidad de material en el reactor al mismo nivel. El sistema catalítico activo en el efluente del reactor puede suprimirse (desactivarse) con un agente supresor 14A, como se indica por el número de referencia 118. Adicionalmente, el efluente puede separarse para aislar el producto de oligómero o trímero (bloque 120). Además, el sistema catalítico al menos parcialmente desactivado dentro de los sistemas que aíslan el producto puede inactivarse (eliminar su reactividad con agua, humedad o aire) con la adición de un agente inactivante (bloque 122).

Resumen de trimerización

En la Fig. 8 se ilustra un sistema de oligomerización 130 que puede usarse para implementar el proceso de la reacción de trimerización 94 analizado en la presente memoria. El análisis con respecto a las Figs. 8-16 que sigue se centra en un resumen del proceso de los principales componentes de los sistemas de oligomerización. Los componentes de proceso rutinarios, tales como almacenamiento, mezcla, bombas, intercambiadores de calor, secadoras o válvulas no se analizan en detalle.

En el sistema 130 y los sistemas alternativos relacionados, analizados más adelante, una olefina de alimentación 132 y, opcionalmente, hidrógeno 134 se alimentan al reactor de trimerización 136. Un sistema catalítico o componentes del sistema catalítico 138 y, opcionalmente, diluyente o disolvente 140 se introducen en el reactor 136. Las diversas alimentaciones 132, 134, 138 y 140 pueden estar localizadas en cualquier punto del reactor de trimerización 136. Sin embargo, la localización de 132, 134 y 136 generalmente debería estar situada para facilitar el contacto minucioso de la olefina 132 con el sistema catalítico 138 en el reactor 136.

El efluente del reactor de trimerización 12 incluyendo el producto o productos trimerizados, el coproducto o

coproductos de reacción, la olefina no reaccionada, el sistema catalítico y otros componentes del reactor se retira del reactor 136. Un agente supresor 14B puede introducirse en el efluente 12 para suprimir o al menos desactivar parcialmente el sistema en el efluente 12. Opcionalmente, el efluente 12 puede filtrarse para retirar las partículas, tal como, por ejemplo, los finos del sistema catalítico y los productos poliméricos indeseables. Adicionalmente, el efluente 12 opcionalmente puede hacerse pasar a través de un tambor de vaporización instantánea 32 o un separador de vapor/líquido (véase la Fig. 3) antes de la introducción del efluente 12 en la columna 16.

La columna 16 separa el sistema catalítico y otros productos pesados de las olefinas y productos más ligeros. Los componentes pesados 22 se descargan desde una porción de la columna 16 y pueden incluir el sistema catalítico parcialmente desactivado y otros materiales tales como olefinas pesadas. Los componentes ligeros 20 descargados de la columna 16 pueden incluir olefinas ligeras, que pueden estar opcionalmente recicladas. El producto/diluyente 18 puede descargarse como una extracción lateral de la columna 16 y alimentarse a una columna aguas abajo 142. En la columna 142, los productos ligeros 144 se separan por cabeza y pueden someterse a combustión, reciclarse o almacenarse, por ejemplo. El diluyente 146 puede salir de una porción inferior de la columna 142 y, opcionalmente, reciclarse con tratamiento opcional, tal como procesándolo en una secadora (por ejemplo, que tiene adsorbente). El oligómero 148 (un producto de oligomerización o trimerización) puede descargarse de la columna 142 a través de una extracción lateral y recuperarse como un producto deseado.

Haciendo referencia a otra realización, el sistema de oligomerización 50 de la Fig. 9 describe una alternativa para el sistema de separación. La columna 16A está configurada sin una extracción lateral de producto. No obstante, el producto de oligomerización/trimerización se descarga con los componentes ligeros en la corriente de cabeza 152. Análogamente, la columna 142A está configurada sin una extracción lateral de producto y se añade la columna 154. La corriente de componentes ligeros 156 se descarga por cabeza de la columna 142A. La corriente de cola 148 se descarga desde 142A y se alimenta a la columna 160. El producto oligomerizado 162 se recupera por cabeza de la columna 160. El diluyente 164 y cualquier producto pesado 166 se descargan también de la columna 160.

La Fig. 10 representa un sistema de oligomerización 166 que tiene una alternativa para un sistema de fraccionamiento o purificación. La columna 160A está configurada sin una extracción lateral, una corriente de diluyente/componentes pesados 168 se descarga desde una porción inferior de la columna 160A. Como con el sistema 150 descrito en la Fig. 9, el producto de oligómero 162 se recupera por cabeza de la columna 160A. La Fig. 11 representa un sistema de oligomerización 170 que tiene una alternativa para un sistema de separación. El sistema 170 está configurado como el sistema 166 en la Fig. 10, excepto que se añade la columna 172. El diluyente 174 y los componentes pesados 176 se descargan en corrientes separadas de la columna 172.

La Fig. 12 representa un sistema de oligomerización 180 que tiene un sistema de purificación alternativo. La columna 16B está configurada de manera que los componentes ligeros 182 se descargan por cabeza. La corriente de cola 184 se alimenta a la columna 186 donde el producto de oligómero 188 se recupera por cabeza, el diluyente 190 se descarga como una extracción lateral y los componentes pesados 192 se descargan en una corriente de cola. En este ejemplo, el agente de inactivación 14B puede añadirse o inyectarse en la corriente de componentes pesados 192 o en el almacenamiento de componentes pesados aguas abajo, por ejemplo.

Las Figs. 13-16 representan sistemas de oligomerización 193, 198, 199 y 200, respectivamente, que incorporan el procesamiento opcional del efluente 12, que incluye hacer pasar el efluente 12 a través de un tambor de vaporización instantáneo 32 o un separador de vapor/líquido (véase la Fig. 3) antes de la introducción del efluente 12 en la columna 16, 16A y 16B. Además, la columna 194 se añade opcionalmente para procesar la corriente de componentes pesados 22. En la columna 194, los residuos del sistema catalítico 196 se descargan como una corriente de cola. El agente inactivante 14B puede añadirse a la corriente 206. Los oligómeros pesados 195 se descargan como una extracción lateral. La corriente de cabeza 197 puede retirarse y/o devolverse a la columna aguas arriba 16, 16A, 16B. Por último, debe observarse que las presentes técnicas no están limitadas únicamente a las realizaciones mostradas específicamente en las figuras.

En ciertas realizaciones, un sistema de producción de trómero de olefina incluye un método de dos etapas para suprimir e inactivar los componentes catalíticos residuales, incluyendo el sistema: un reactor de trimerización configurado para generar una corriente efluente del reactor que comprende un trómero de olefina, un diluyente de trimerización y un sistema catalítico de trimerización; un inyector de supresor configurado para inyectar una solución supresora que comprende un agente supresor en la corriente efluente del reactor desde el reactor de trimerización aguas arriba de la columna de fabricación para desactivar sustancialmente el sistema catalítico de trimerización; una columna de fraccionamiento configurada para fraccionar la corriente efluente del reactor desde el reactor de trimerización. La columna de fraccionamiento está configurada para descargar: una corriente de producto que comprende el trómero de olefina y el diluyente de trimerización y sustancialmente nada de agente supresor; una corriente de vapor de cabeza que comprende componentes que tienen una presión de vapor mayor que el diluyente de trimerización; y una corriente de cola que comprende componentes que tienen una presión de vapor menor que el diluyente, en la que los componentes que tienen una presión de vapor menor que el diluyente comprenden un residuo pirofórico del sistema catalítico de trimerización. El sistema de producción de trómero incluye también un inyector de inactivación configurado para inyectar una solución inactivante que comprende un agente inactivante en la corriente de cola desde la columna de fraccionamiento para inactivar sustancialmente el residuo pirofórico.

En algunas realizaciones, la olefina puede ser etileno y el trímero de olefina pueden incluir 1-hexeno. En un ejemplo, el agente supresor, el agente inactivante, o ambos, comprenden un alcohol que tiene más de 4 carbonos. En otro ejemplo, el agente supresor, el agente inactivante o ambos es 2-etil hexanol, decanol, octanol, heptanol, pentanol, butanol o undecanol, o cualquier combinación de los mismos.

El sistema de producción de trímero de olefina puede incluir una columna de deceno configurada para fraccionar la corriente de cola desde la columna de fraccionamiento, en la que la columna de deceno está configurada para descargar: una corriente de componentes pesados que comprende el residuo del sistema catalítico; una corriente de deceno que comprende una mezcla de decenos; y una corriente de la columna de deceno que contiene material que tiene una presión de vapor mayor que el deceno. El sistema de producción de trímero de olefina puede incluir una columna de separación de disolvente configurada para fraccionar la corriente de producto, en la que la columna de separación de disolvente está configurada para descargar: una corriente de diluyente que comprende el diluyente; una corriente de producto que comprende la olefina; y una corriente que contiene materiales que tienen una presión de vapor mayor que la olefina.

Inyección por Separado de Agente Supresor y Agente Inactivante para Reducir la Formación de Impurezas en el Producto

Se realiza un experimento para determinar si la cantidad de solución supresora añadida a la corriente efluente del reactor 12 podría disminuirse (por ejemplo, dividirse en dos adiciones añadidas en diferentes locaciones del proceso) sin aumentar sustancialmente la cantidad de impurezas formadas en el proceso. El experimento simulaba los componentes de la corriente efluente del reactor y las temperaturas de la solución en la columna de purificación para determinar la pureza del trímero después del procesamiento en la columna de purificación.

Se preparó una corriente efluente del reactor simulada mezclando 100 ml de ciclohexano, 100 ml de 1-octeno y 2 ml (solución de 5 mg Cr/ml) de una solución del sistema catalítico de trimerización (que contenía etilbenceno, Cr(etilhexanoato)₃, 2,5-dimetilpirrol, trietil aluminio y cloruro de dietil aluminio. Un catalizador de oligomerización de 1-hexeno tal cual se prepara contiene una relación molar de TEA/DEAC/DMP/Cr = 11:8:3:1. 2 ml del catalizador S1H contienen 10 mg de Cr (0,192 mmol de Cr) y 3,84 mmol de átomos metálicos en total. Para la reacción de 1 equivalente de alcohol/átomos metálicos equivalentes en el catalizador, se añadieron 0,61 ml (3,87 mmol) de n-octanol (secados sobre tamices moleculares de 5Å, densidad = 0,827 g/ml, PM = 130,23) a temperatura ambiente a una solución que contenía 2 ml del catalizador S1H, 100 ml de 1-octeno y 100 ml de ciclohexano. Esta solución se cargó en un reactor discontinuo de 1 l, se presurizó con gas H₂ (0,69 MPa (100 psig) y se hizo reaccionar a 120 °C durante 1 h. Para 0,5 ROH/M, se añadieron 0,30 ml de n-octanol. Se añadió a la solución la concentración de alcohol (etilhexanol) mostrada en la Tabla 1 y se dejó reaccionar con el sistema catalítico. Esta concentración se expresa en equivalentes de alcohol por equivalentes de átomos metálicos en la solución de catalizador. El equivalente de alcohol es el número de moles de grupos OH en la solución de alcohol y el equivalente de átomos metálicos es la suma del número de moles de átomos de cromo y de aluminio en la solución.

Tabla 1: Experimentos de Inactivación con Alcohol

Experimento	Cantidad de alcohol añadida (en Eqs de alcohol./Eq. de átomos metálicos en el catalizador)	Pureza de 1-octeno frente a isómeros totales (%)
1	ANTES DEL TRATAMIENTO	98,04
2	1,0	97,71
3	0,5	96,04
4	0	92,65

Después de la adición del alcohol, la solución se calentó en un reactor discontinuo a 120 °C durante 1 h (con gas hidrógeno presurizado a 0,69 MPa (100 psig) para simular las condiciones de proceso en la columna de purificación. Se analizó después una alícuota de la mezcla de reacción para determinar la pureza del producto, por ejemplo, la proporción de isómeros olefínicos totales que consisten en 1-octeno. Los resultados de estos experimentos indican que la adición de aproximadamente 1,0 eqs./eq. de alcohol a la corriente efluente del reactor aguas arriba de la columna de purificación puede mantener una pureza suficiente del trímero.

Resumen de Producción de Poliolefina

Un uso para los trímeros de alfa olefina analizados en la presente memoria es en la producción de poliolefinas. En la producción de poliolefina, el reactor de polimerización, que polimeriza monómero en poliolefina, y la extrusora, que convierte la poliolefina en gránulos de poliolefina, típicamente son continuos. Sin embargo, puede emplearse una diversidad de sistemas tanto continuos como discontinuos, en el proceso de obtención de poliolefina. Una capacidad nominal ejemplar para una planta de poliolefina típica es de aproximadamente 408-544 millones de kg (900-1200 millones de libras) de poliolefina producidas por año. Las velocidades de diseño horarias ejemplares son de aproximadamente 38,56 a 68,04 toneladas (de 85.000 a 150.000 libras) de poliolefina polimerizada por hora y de 65,77 a 74,84 toneladas (de 145.000 a 165.000 libras) de poliolefina extruida por hora. Los futuros reactores podrán producir cantidades tan grandes como de 127 a 145 toneladas (de 280.000 a 320.000 libras) de poliolefina

polimerizada por hora.

Un beneficio de reactores más grandes puede ser menores costes unitarios por masa unitaria, tal como kilogramos de poliolefina, no solo para inversión de capital para construir el reactor, sino también para los costes fijos y costes operativos para mantener y hacer funcionar el reactor de bucle y similares. Sin embargo, para proporcionar materias primas tales como el comonomero de trímero analizado en la presente memoria, una velocidad suficiente para mantener estas velocidades de producción puede ser difícil. Las técnicas para producir el catalizador descrito en la presente memoria puede mejorar la eficiencia y, de esta manera, reducir el coste de estos procesos.

En la Fig. 7 se representa en diagrama de bloques un sistema de fabricación 202 que puede usarse para producir poliolefinas, tal como copolímero de polietileno o copolímero de polipropileno, por ejemplo, usando los trímeros analizados en la presente memoria. Diversos proveedores 204 pueden proporcionar materias primas al reactor 206 para el sistema de fabricación 202 a través de tuberías, camiones, cilindros, tambores y así sucesivamente. Los proveedores 204 pueden incluir instalaciones en el sitio y/o fuera del sitio tal como, por ejemplo, plantas de olefina, refinerías, plantas de catalizador y similares, y pueden incluir el proceso del reactor de trimerización 130 de la presente divulgación. Los ejemplos de posibles materias primas 206 incluyen monómeros de olefina (tales como etileno y propileno) y comonomeros (tales como los trímeros analizados 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 Ziegler, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo y catalizadores de metaloceno), co-catalizadores (tales como trietilalquil aluminio, trietil boro y metil aluminohexano), y otros aditivos. En el caso del monómero de etileno, la materia primera de etileno ejemplar puede suministrarse a través de una tubería a aproximadamente 5,52-10,00 MPa (800-1450 libras por pulgada cuadrada (psia)) a 7,22-18,33 °C (45-65 °F). La materia prima de hidrógeno ejemplar puede suministrarse también a través de una tubería, pero a aproximadamente 6,21-6,90 MPa (900-1000 psia) a 32,22-43,33 °C (90-110 °F). Por supuesto, puede existir una variedad de condiciones de suministro para etileno, hidrógeno y otras materias primas 206.

Sistema de Alimentación

Los proveedores 204 típicamente proporcionan materias primas 206 a un sistema de alimentación del reactor 208, donde pueden almacenarse las materias primas 206, tal como en tanques de almacenamiento y alimentación de monómero, recipientes de diluyente, tanques de catalizador, cilindros y tanques de co-catalizador y así sucesivamente. En el sistema de alimentación 206, las materias primas 206 puede tratarse o procesarse antes de su introducción como alimentación 210 en los reactores de polimerización. Por ejemplo, las materias primas 206, tal como monómero, comonomero y diluyente puede enviarse a través de los lechos de tratamiento (tal como tamices moleculares, alúmina, etc.) para retirar los venenos de catalizador. Tales venenos de catalizador pueden incluir, por ejemplo, agua, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno o halógenos. El monómero y comonomeros de olefina pueden ser líquidos, gaseosos o un fluido supercrítico, dependiendo del tipo de reactor que se alimente. También, debe observarse que típicamente solo se utiliza una pequeña cantidad de diluyente preparado recientemente como materia prima 206, recuperándose la mayor parte del diluyente alimentado al reactor de polimerización del efluente del reactor.

El sistema de alimentación 208 puede preparar o acondicionar otras materias primas 206, tal como catalizadores, para la adición a los reactores de polimerización. Por ejemplo, un catalizador puede activarse y después mezclarse con diluyente o aceite mineral en los tanques de preparación de catalizador para su posterior suministro al reactor de polimerización. Adicionalmente, el sistema de alimentación 208 típicamente proporciona una dosificación y control de la velocidad de adición de las materias primas 206 en el reactor de polimerización para mantener la estabilidad deseada del reactor para conseguir las propiedades deseadas de la poliolefina o la velocidad de producción. Por ejemplo, puede usarse un caudalímetro para medir el flujo de etileno al reactor. Los caudalímetros que pueden usarse incluyen medidores de orificio o caudalímetros másicos (tal como los medidores de Coriolis disponibles en MicroMotion, Inc. de Boulder, Colorado).

Durante el funcionamiento, el sistema de alimentación 208 también puede almacenar, tratar y dosificar el efluente del reactor recuperado para reciclarlo al reactor. De hecho, las operaciones en el sistema de alimentación 208 generalmente reciben tanto materia prima 206 como corrientes efluentes del reactor recuperadas. En total, las materias primas 206 y el efluente del reactor recuperado se procesan en el sistema de alimentación 208 y se alimentan como corrientes de alimentación 210 al sistema del reactor 212.

Sistema de Reactor

El sistema de reactor 212 puede incluir uno o más recipientes de reactor, tal como reactores en fase líquida, de suspensión, en bucle o de fase gas, o una combinación de reactores de fase líquida y gas. Si múltiples reactores constituyen el sistema de reactor 212, los reactores pueden disponerse en serie, en paralelo o en cualquier otra combinación o configuración adecuada. Si se usan múltiples reactores, los reactores pueden funcionar en diferentes condiciones para preparar los productos finales, que son una combinación de polímeros a partir de los diferentes reactores y, de esta manera, producir nuevas propiedades u optimizadas del producto final. En los recipientes de reactor de polimerización, uno o más monómeros de olefina se polimerizan para formar un producto que incluye partículas de polímero, típicamente denominadas borra o gránulos. La borra puede poseer una o más

propiedades de fusión, físicas, reológicas y/o mecánicas de interés, tal como densidad, índice de fusión (MI), caudal de fusión (MFR), contenido de copolímero o comonomero, módulo y cristalinidad. Las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión, caudal, agitación mecánica, captación de producto, concentraciones del componente, velocidad de producción del polímero y así sucesivamente, puede seleccionarse para conseguir las propiedades de deseadas para la borra.

Además del uno o más monómeros de olefina, un catalizador que facilita la polimerización del monómero se añade típicamente al reactor. El catalizador puede ser una partícula suspendida en el medio fluido dentro de reactor. En general, pueden usarse catalizadores de Ziegler, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores basados en cromo, metallocenos y otros catalizadores de poliolefina bien conocidos, así como co-catalizadores. Un ejemplo de tal catalizador es un catalizador de Ziegler que contiene titanio tetravalente sobre un soporte de sílice. Otro ejemplo es un catalizador de metalloceno sobre un soporte de sílice y alúmina sulfatada.

Adicionalmente, puede alimentarse un diluyente en el reactor, típicamente un reactor en fase líquida. Como se ha mencionado anteriormente el diluyente puede ser un hidrocarburo inerte que es un líquido en condiciones de reacción tal como isobutano, propano, n-pentano, i-pentano, neopentano, n-hexano, ciclohexano, ciclopentano, metilciclopentano, etilciclohexano y similares. De nuevo, un fin general del diluyente es suspender las partículas de catalizador y el polímero dentro del reactor (por ejemplo, en la circulación de la suspensión de polímero en un reactor de bucle).

Puede estar presente un dispositivo móvil dentro del reactor en el sistema de reactor 212. Por ejemplo, dentro de un reactor de fase líquida, tal como un reactor de suspensión de bucle, un impulsor puede crear una zona de mezcla turbulenta dentro del medio fluido. El impulsor puede accionarse mediante un motor para impulsar el medio fluido así como cualquier catalizador, borra de poliolefina u otras partículas sólidas suspendidas dentro del medio de fluido, a través del bucle cerrado del reactor.

Recuperación de Diluyente/Monomero, Tratamiento y Reciclado

La descarga 214 del sistema de reactor 212 puede incluir la borra de polímero así como componentes no poliméricos, tal como un diluyente, monómero y comonomero no reaccionado y catalizador residual. La descarga 214 puede procesarse posteriormente, tal como mediante un sistema de recuperación de diluyente/monómero 216 para separar los componentes que no son polímeros 218, tal como diluyente y monómero no reaccionado, de la borra de polímero 220. El sistema de recuperación de diluyente/monómero 216 puede tener una zona de recuperación instantánea a baja presión de diluyente/monómero con una compresión de reciclado asociada o puede eliminar esta etapa de proceso usando solo una evaporación a alta presión.

Con o sin la evaporación a baja presión, los componentes distintos de polímero recuperados no tratados 218 pueden procesarse adicionalmente, tal como mediante un sistema de fraccionamiento 222, para retirar los componentes pesados y ligeros indeseables. Las corrientes de producto fraccionadas 224 pueden devolverse después al sistema de reactor 212 a través del sistema de alimentación 208. Por otro lado, los componentes distintos de polímero 218 puede reciclarse más directamente al sistema de alimentación 208 (como se indica por el número de referencia 226), circunvalando el sistema de fraccionamiento 222 y evitando así el consumo de energía del sistema de fraccionamiento 222. De hecho, en ciertas realizaciones, hasta 80-95 % del diluyente descargado del reactor circunvala el sistema de fraccionamiento en su ruta hacia el reactor de polimerización.

La borra de polímero 220 puede procesarse adicionalmente dentro del sistema de recuperación de diluyente/monómero 216 y en un sistema de extrusión/descarga 228 para prepararla para el transporte, típicamente en forma de gránulos 230, a los clientes 232. Aunque no se ilustra, los gránulos de polímero en el sistema de recuperación de diluyente/monómero 216, que típicamente que contienen catalizador residual activo, pueden devolverse al sistema de reactor 212 para polimerización adicional, tal como en un tipo de reactor diferente o en condiciones de reacción diferentes. Las porciones de polimerización y recuperación de diluyente del proceso de fabricación de poliolefina 202 pueden denominarse extremo "húmedo" 234 o lado de "reacción" del proceso 202 y la extrusión/descarga 228 del proceso de poliolefina 202 puede denominarse extremo "seco" 236 o lado de "acabado" del proceso de poliolefina 202.

La borra de polímero 220 puede transportarse desde el extremo húmedo 234 al lado de acabado 236 mediante una soplante u otra fuerza eléctrico-mecánica. Como alternativa, la presión del proceso del sistema de recuperación de diluyente/monómero 216 puede utilizarse para transportar o enviar la borra de polímero 220 desde el extremo húmedo 234 al lado de acabado 236. En esta técnica, el funcionamiento del extremo húmedo 234 está relacionado más directamente con el lado de acabado 236. Tal acoplamiento operativo directo "cercano" puede reducir la necesidad de un tiempo de residencia en el proceso de la borra de polímero 220.

Sistema de Extrusión/Descarga

En el sistema de extrusión/descarga 228, la borra de polímero 220 típicamente se extruye para producir gránulos de polímero 230 con las características mecánicas, físicas y de fusión deseadas. La alimentación a la extrusora puede incluir aditivos, tales como inhibidores de UV, potenciadores de flujo y peróxidos, entre otros, que se añaden a la

borra de polímero 220 para conferir las características deseadas a los gránulos de polímero extruido 230. Una extrusora/granuladora recibe la alimentación de la extrusora, incluyendo uno o más productos de borra 220 y cualquier aditivo que se haya añadido. La extrusora/granuladora calienta y funde la alimentación de la extrusora, que después puede extruirse a través de un troquel granulador a presión para formar los gránulos de poliolefina.

5 Tales gránulos típicamente se enfrían en un sistema de agua dispuesto en o cerca de la descarga de la granuladora. Los gránulos pueden transportarse desde la granuladora al área de descarga usando una soplante, o pueden llevarse directamente mediante el agua de enfriamiento de los gránulos al área de descarga.

10 En general, los gránulos de polímero de poliolefina 230 pueden transportarse después a un área de descarga de producto donde los gránulos 230 pueden almacenarse, combinarse con otros gránulos y/o cargarse en vagones de tren, camiones, bolsas y así sucesivamente, para la distribución a los clientes 232. En el caso del polietileno, los gránulos 230 transportados a los clientes 232 pueden incluir polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno mejorado. Los diversos tipos y calidades de gránulos de polietileno 176 pueden comercializarse, por ejemplo, con los nombres de marca comercial polietileno Marlex® o polietileno MarFlex™ de Chevron-Phillips Chemical Company, LP, de The Woodlands, Texas, EE.UU.

Clientes, Aplicaciones y Usos Finales

20 Los gránulos de poliolefina (por ejemplo, polietileno) 230 pueden usarse en la fabricación de una diversidad de productos, componentes, artículos domésticos y otros artículos incluyendo adhesivos (por ejemplo, aplicaciones de adhesivo de termofusión), hilos y cables eléctricos, películas agrícolas, películas contráctiles, películas estirables, películas de envasado de alimentos, envases flexibles para alimentos, recipientes para leche, envases para alimentos congelados, revestimientos para bolsas de basura y latas, bolsas de supermercado, sacos de alto
25 rendimiento, botellas de plástico, equipo de seguridad, recubrimientos, juguetes y una serie de recipientes y productos de plástico. Adicionalmente, debe resaltarse que las poliolefinas distintas de polietileno, tales como polipropileno, pueden formar tales componentes y productos a través de los procesos analizados en la presente memoria.

30 Finalmente, los productos y componentes formados a partir de los gránulos de poliolefina (por ejemplo, polietileno) 230 pueden procesarse adicionalmente y ensamblarse para su distribución y venta al consumidor. Por ejemplo, un velero rotomoldeado puede equiparse para la venta a un consumidor, o una tubería puede ensamblarse y enterrarse para la distribución y venta de gas natural. Para formar productos o componentes finales, los gránulos 230 generalmente se someten a procesamiento adicional, tal como moldeo por soplado, moldeo por inyección,
35 moldeo rotacional, película soplada, película colada, extrusión (por ejemplo, extrusión de láminas, extrusión de tubos y corrugados, extrusión de recubrimiento/laminado, etc.) y así sucesivamente.

El moldeo por soplado es un proceso usado para producir piezas de plástico huecas. El proceso típicamente emplea un equipo de moldeo por soplado tal como máquinas de tornillo recíproco, máquinas de cabezal
40 acumulador y así sucesivamente. El proceso de moldeo por soplado puede adaptarse para satisfacer las necesidades del cliente y fabricar productos que varían desde botellas de leche de plástico hasta los tanques de combustible para automoción mencionados en la presente memoria. Análogamente, en el moldeo por inyección, los productos y componentes pueden moldearse para un amplio intervalo de aplicaciones, incluyendo recipientes, alimentos y envases químicos, juguetes, automotores, cajas de embalaje, tapas y cierres, por nombrar algunos.

45 Pueden usarse también procesos de extrusión. Un tubo de polietileno, por ejemplo, puede extruirse a partir de gránulos de polietileno y usarse en una diversidad de aplicaciones debido a su resistencia química, facilidad relativa de instalación, ventajas de durabilidad y coste, y similares. De hecho, la tubería de polietileno de plástico ha conseguido un uso significativo para la red de aguas, distribución de gas, alcantarillas para tormentas o sanitarias, interior de conductos, conductos eléctricos, conductos para electricidad y comunicaciones, tuberías de agua
50 enfriada, revestimientos de pozos, por nombrar algunas aplicaciones. En particular, el polietileno de alta densidad (HDPE), que generalmente constituye el mayor volumen del grupo de la poliolefina de los plásticos usados para tuberías, se cree que es resistente a la abrasión y flexible (incluso a su temperatura de congelación). Adicionalmente, un tubo de HDPE puede fabricarse en tamaños que varían desde tubos de pequeño diámetro hasta
55 de tuberías de más de 2,44 m (8 pies) de diámetro. En general, los gránulos de polietileno pueden suministrarse para los mercados de tuberías de presión, tal como para la distribución de gas natural, y para los mercados de tuberías que no soportan presión, tal como para tuberías de conductos y corrugadas.

60 El moldeo rotacional es un proceso a alta temperatura y baja presión usado para formas piezas huecas por aplicación de calor a moldes que se giran biaxialmente. Las resinas de polietileno generalmente aplicables en este proceso son aquellas resinas que fluyen juntas en ausencia de presión cuando se funden para formar una pieza sin burbujas, tal como ciertas resinas Marlex® de HDPE y MDPE. Adicionalmente, las resinas de polietileno adecuadas para moldeo rotacional pueden presentar resistencia a impacto a baja temperatura deseables, buenas propiedades de soporte de carga y buena estabilidad ultravioleta (UV). Por consiguiente, las aplicaciones para resinas Marlex®
65 moldeadas rotacionalmente incluyen tanques agrícolas, tanques químicos industriales, tanques de almacenamiento de agua potable, recipientes de agua industrial, equipos recreativos, productos marinos y otros muchos más.

La extrusión laminar es una técnica usada para preparar láminas de plástico planas a partir de una diversidad de resinas de polietileno (gránulos 230). Las láminas de calibre relativamente fino, generalmente se termoforman en aplicaciones de envasado tales como copas de bebida, contenedores deli, bandejas para productos, recipientes de toallitas para bebés y envases de margarina. Otros mercados para la extrusión de láminas de poliolefina incluyen

- 5 aquellos que utilizan láminas relativamente gruesas para aplicaciones industriales y recreativas, tales como revestimientos de caja de camión, palés, estiba automotriz, equipos de para parques infantiles y barcos. Un tercer uso para la lámina extruida, por ejemplo, es en geomembranas, donde el material de polietileno de lámina plana se suelda en grandes sistemas de contención para aplicaciones de minería y evacuación de residuos municipales.
- 10 El proceso de película soplada es un sistema de conversión relativamente diverso usado para polietileno. La Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM) define las películas como menores de 0,254 milímetros (10 mils) de espesor. Sin embargo, el proceso de película soplada puede producir materiales tan gruesos como 0,5 milímetros (20 mils) y mayores. Adicionalmente, el moldeo por soplado puede usarse junto con tecnologías de coextrusión monocapa y/o multicapa para producir numerosos productos tales como botellas etiquetadas. Las
- 15 propiedades ventajosas de los productos producidos por el proceso de película soplada pueden incluir transparencia, resistencia, desgarrabilidad, propiedades ópticas y tenacidad, por nombrar algunas.

El proceso de película colada puede diferir del proceso de película soplada por la inactivación rápida y las capacidades de orientación unidireccional virtuales. Estas características permiten que una línea de película colada, por ejemplo, funcione a altas velocidades de producción mientras se producen beneficios ópticos. Las aplicaciones en el envasado de alimentos y al por menor aprovechan estas cualidades. Finalmente, los gránulos de poliolefina pueden suministrarse también para la industria del recubrimiento por extrusión y del laminado.

Usando cualquier tipo de extrusión de película, el polietileno de baja densidad lineal, por ejemplo, puede extruirse a partir de gránulos de resina de polietileno y usarse en una variedad de aplicaciones debido a su flexibilidad, resistencia química, durabilidad, procesabilidad, ventajas de coste y similares. Tales aplicaciones pueden incluir películas elásticas para paletizar materiales, envasado de frutas y verduras cogidas recientemente, envolturas contráctiles y otros envases para productos. Las películas preparadas a partir de polietileno de baja densidad lineal han conseguido un éxito significativo en aplicaciones poco habituales, tales como geomembranas. Puede usarse

25 una geomembrana para aislar un pozo de almacenamiento tal como un rebosadero para vertedero o alcantarilla del suelo circundante, y de esta manera proteger el agua subterránea de la contaminación. Otras aplicaciones pueden incluir bolsas para prendas de vestir, películas para panadería, revestimientos industriales y similares.

Otras corrientes de alimentación

35 El diluyente de reciclado (por ejemplo, propano o isobutano) con monómero arrastrado puede devolverse del sistema de recuperación de diluyente/monómero 216 (por ejemplo, correspondiente a la corriente 218 de la Fig. 7) y enviarse al reactor de polimerización. La cantidad de monómero arrastrado puede variar dependiendo de la eficacia de la polimerización. Por ejemplo, la eficacia de incorporación relativamente baja de 1-hexeno a partir de la trimerización de etileno puede aumentar la cantidad arrastrada en la corriente de diluyente de reciclado. En el ejemplo de reciclado "directo" al reactor, el diluyente reciclado puede enfriarse y hacerse pasar a través de un depósito de eliminación de componentes pesados, donde los componentes pesados se retiran de una descarga de cola y se envían a una bomba centrífuga, por ejemplo, como alimentación al sistema de fraccionamiento 222. La corriente de cabeza del depósito de eliminación puede enfriarse adicionalmente en un cambiador de calor y recogerse en un tanque de equilibrado de diluyente de reciclado para alimentarlo al reactor. Aguas abajo, una bomba centrífuga puede suministrar el diluyente a través de los tratadores de diluyente de reciclado a un reactor de suspensión de bucle. Debe observarse que puede añadirse una cantidad relativamente pequeña de diluyente fresco (no ilustrado) en el sistema de fraccionamiento 222, por ejemplo, para simular las pérdidas de diluyente en el proceso de fabricación 202. Adicionalmente, el comonómero (por ejemplo, 1-hexeno) del proceso de trimerización

40 50 130 puede añadirse en diversos puntos en el circuito de diluyente de reciclado para su adición al reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

- 5 a) poner en contacto un efluente del reactor que comprende
 - i) un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición y un alquilo metálico,
 - ii) una olefina oligomerizada, y
 - iii) diluyente
- 10 con un agente supresor seleccionado de un alcohol C₄ a C₃₀ para desactivar al menos parcialmente el sistema catalítico, en el que el agente supresor se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor a átomos metálicos en el sistema catalítico que varía de 0,75:1 a 1,25:1;
- 15 b) separar el efluente del reactor en
 - i) una o más primeras corrientes que comprenden olefina oligomerizada, diluyente, o combinaciones de los mismos, estando sustancialmente desprovista la una o más primeras corrientes del catalizador al menos parcialmente desactivado, y
 - 20 ii) una segunda corriente que comprende el catalizador desactivado; y
- c) poner en contacto la segunda corriente con un agente inactivante, en el que el agente inactivante se selecciona del grupo que consiste en aminas C₄-C₃₀, alcoholes C₄-C₃₀, o mezclas de los mismos.
- 25 2. El método de reivindicación 1, en el que la etapa de separación ocurre mediante una o más destilaciones.
3. El método de reivindicación 1 o 2, en el que el agente inactivante se selecciona entre un alcohol C₄ a C₃₀.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente inactivante se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente inactivante a átomos metálicos en el sistema catalítico al menos
 - 30 parcialmente desactivado que varía de 0,5:1 a 1,5:1.
5. El método de reivindicación 2, en el que antes de las etapas a), b) y c), el método comprende:
 - 35 poner en contacto el sistema catalítico, etileno y el diluyente;
 - producir un producto de trimerización que comprende 1-hexeno en un reactor; y
 - retirar un efluente del reactor que comprende el sistema catalítico, etileno, el producto de trimerización y el diluyente del reactor.
- 40 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la una o más primeras corrientes están sustancialmente desprovistas del primer agente supresor.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente supresor se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor a átomos metálicos en el sistema catalítico que varía de 0,9:1 a 1,2:1, preferentemente el agente supresor se pone en contacto en una relación de equivalentes de agente supresor
 - 45 a átomos metálicos en el sistema catalítico a aproximadamente 1:1.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además reciclar el diluyente.

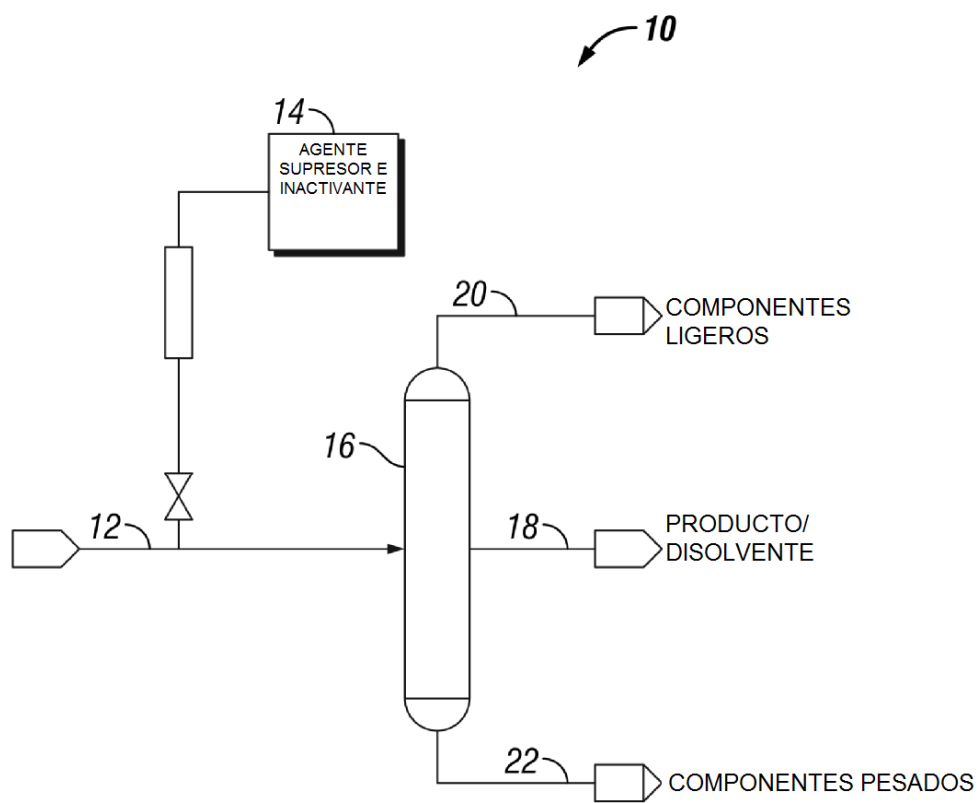


FIG. 1

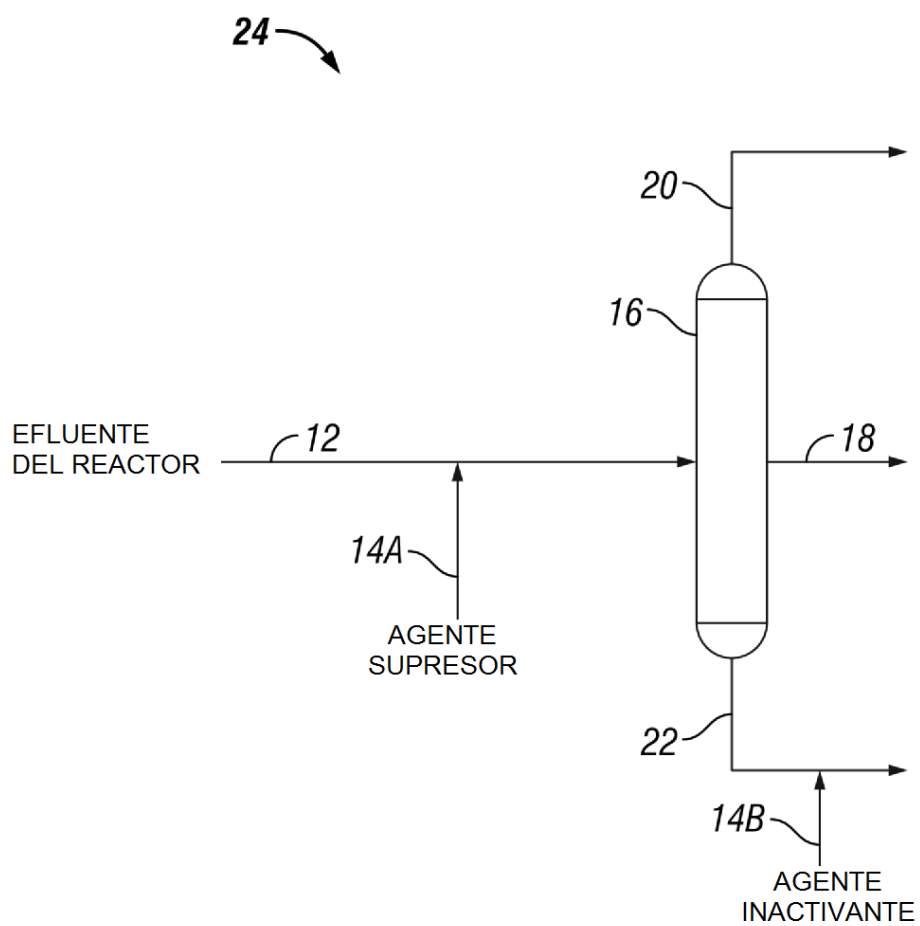


FIG. 2

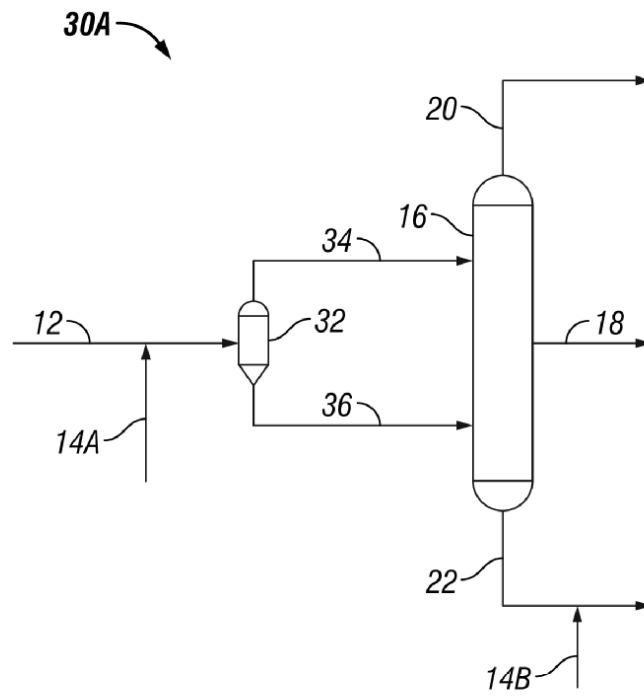


FIG. 3

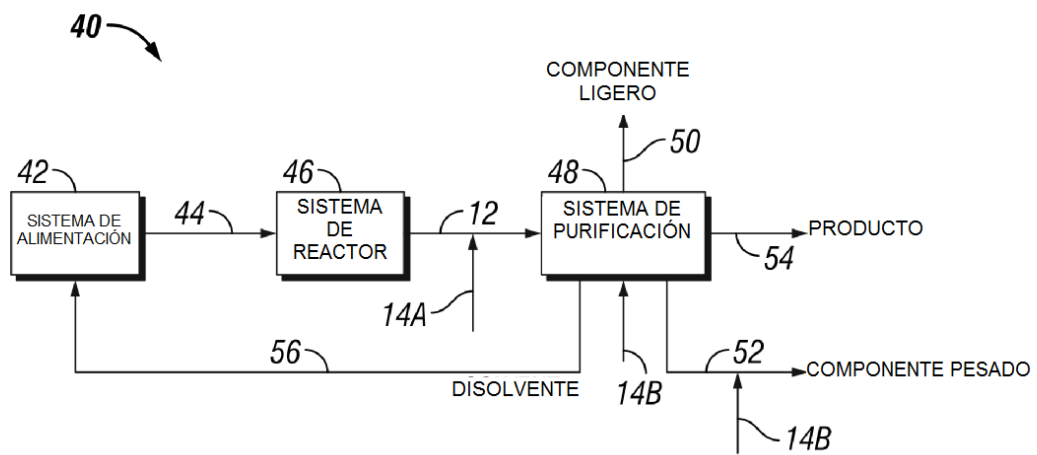


FIG. 4

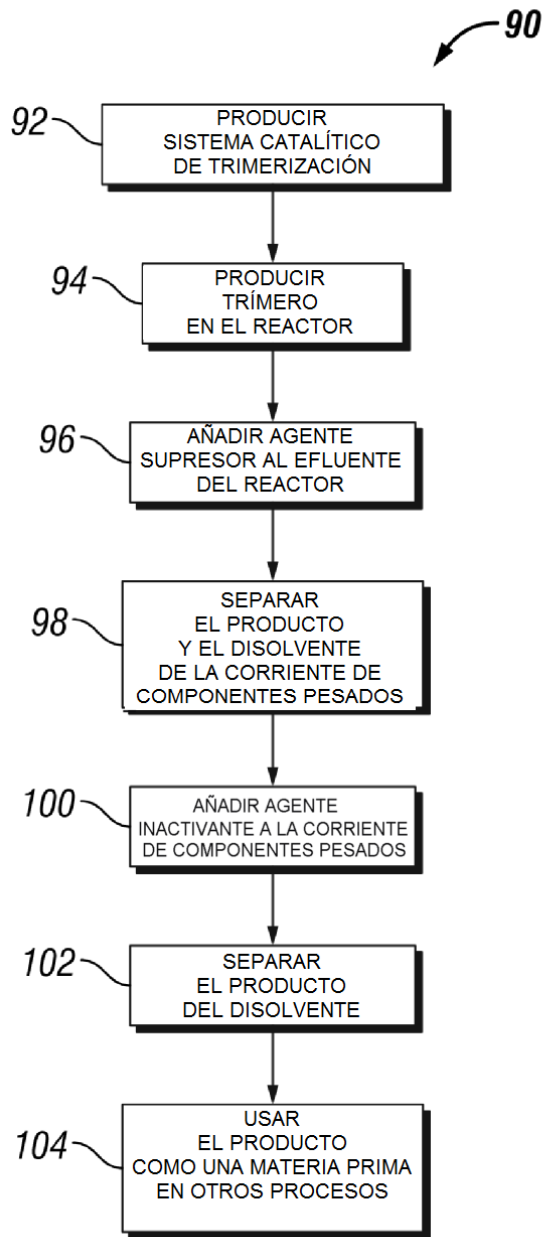


FIG. 5

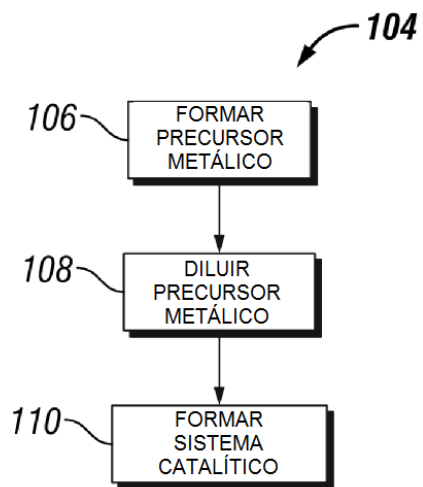


FIG. 6

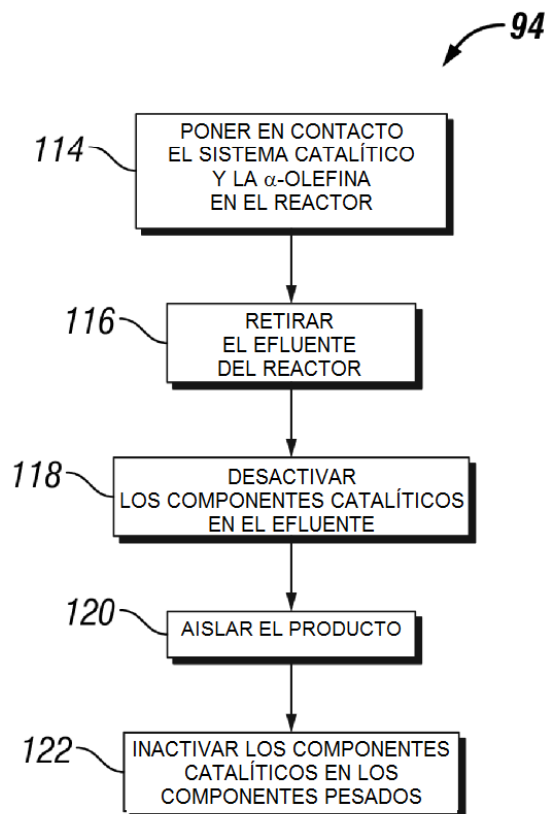


FIG. 7

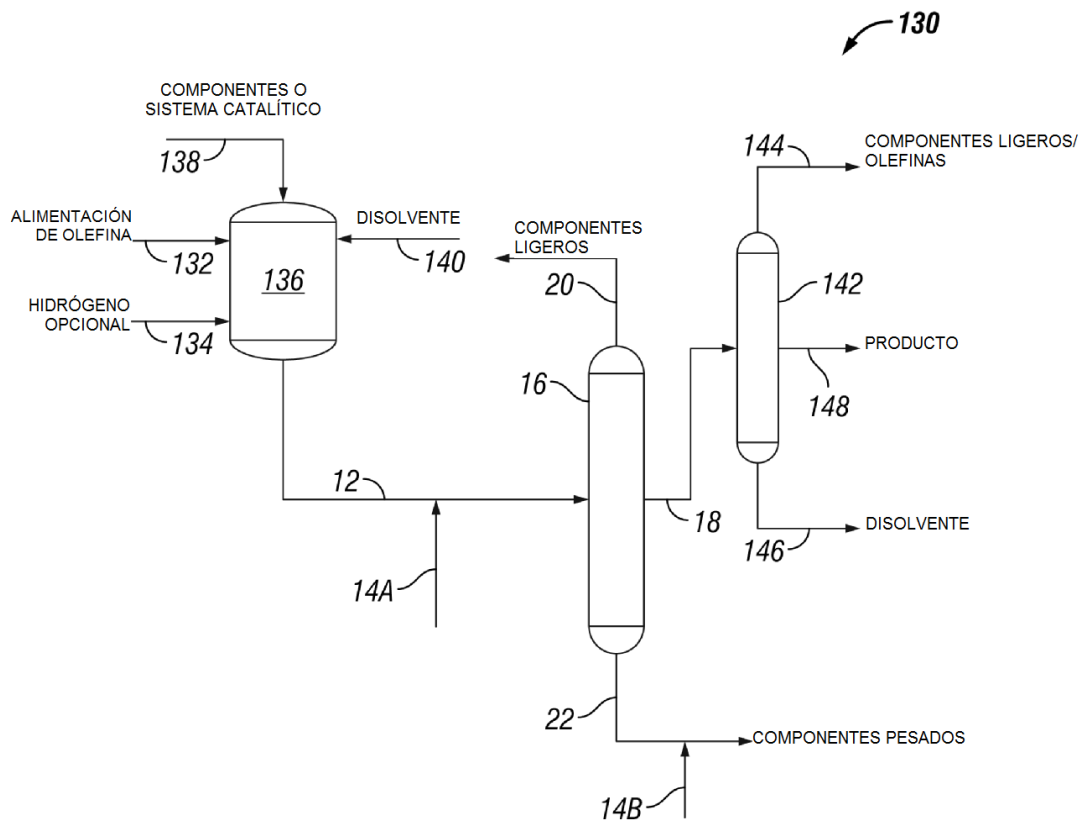


FIG. 8

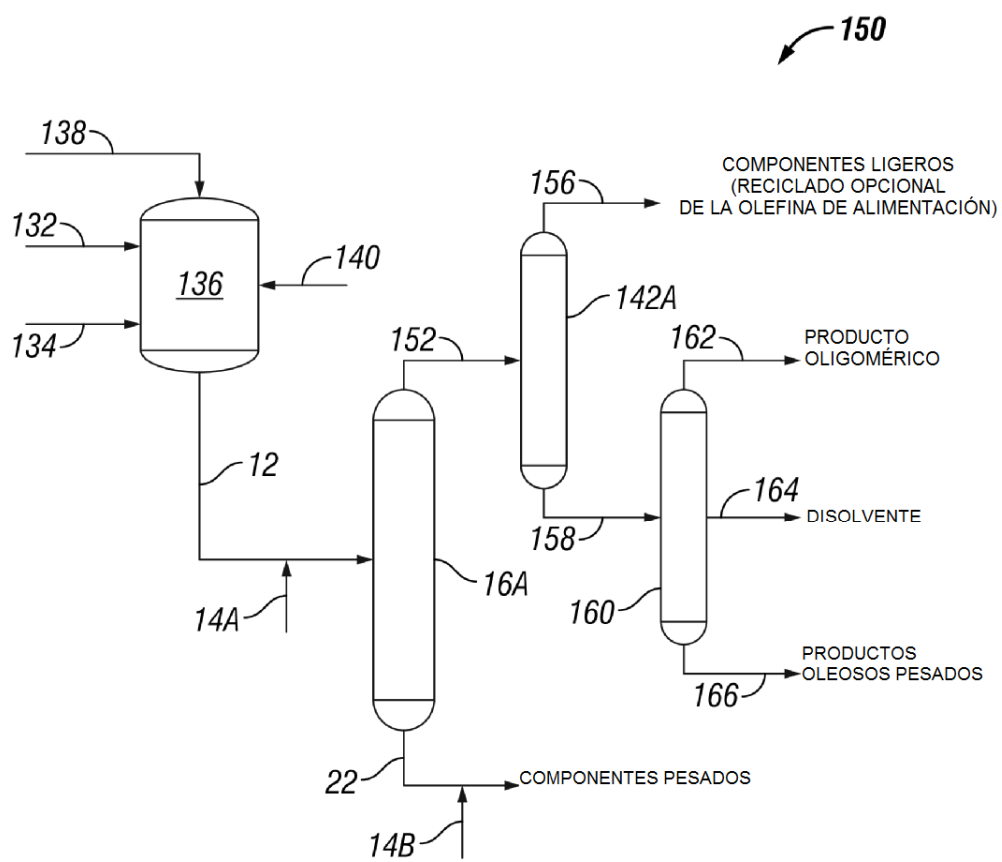


FIG. 9

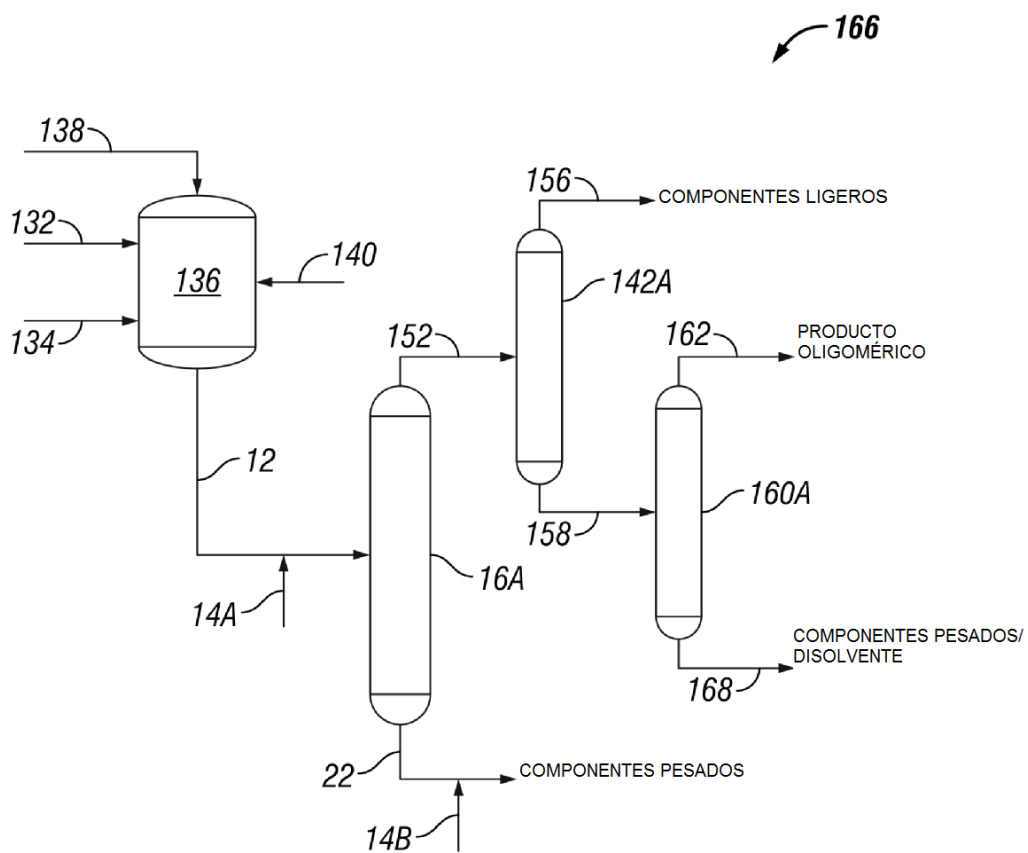


FIG. 10

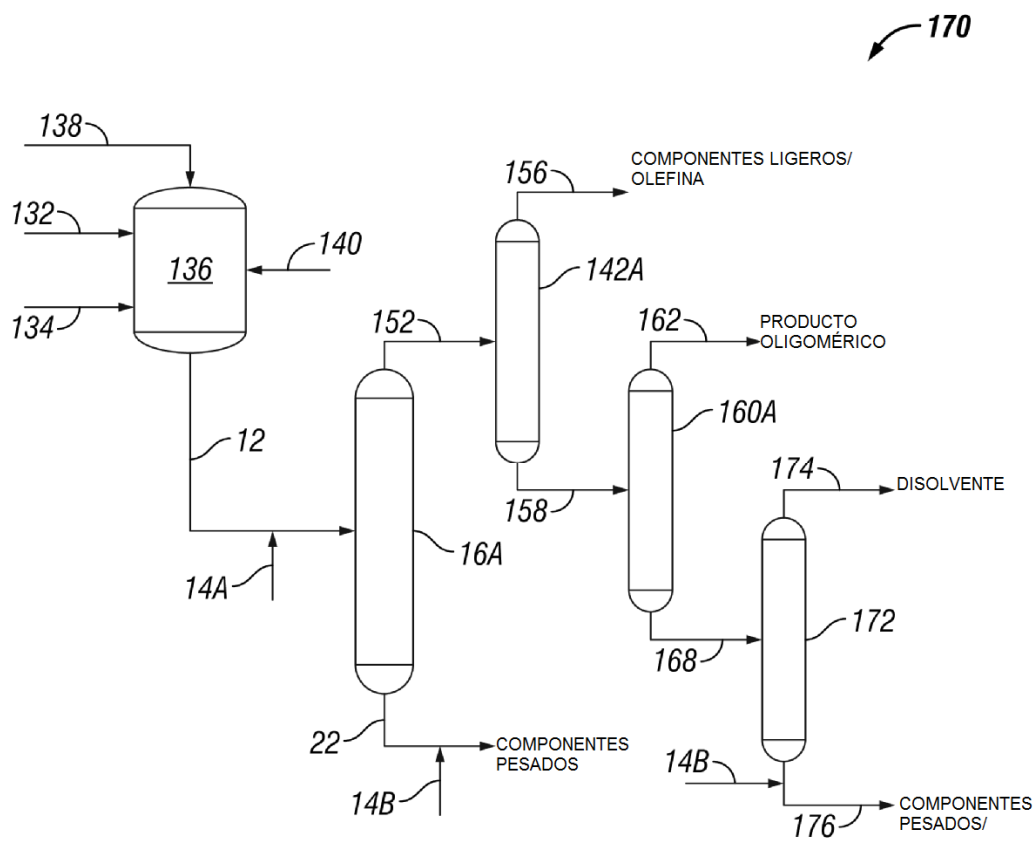


FIG. 11

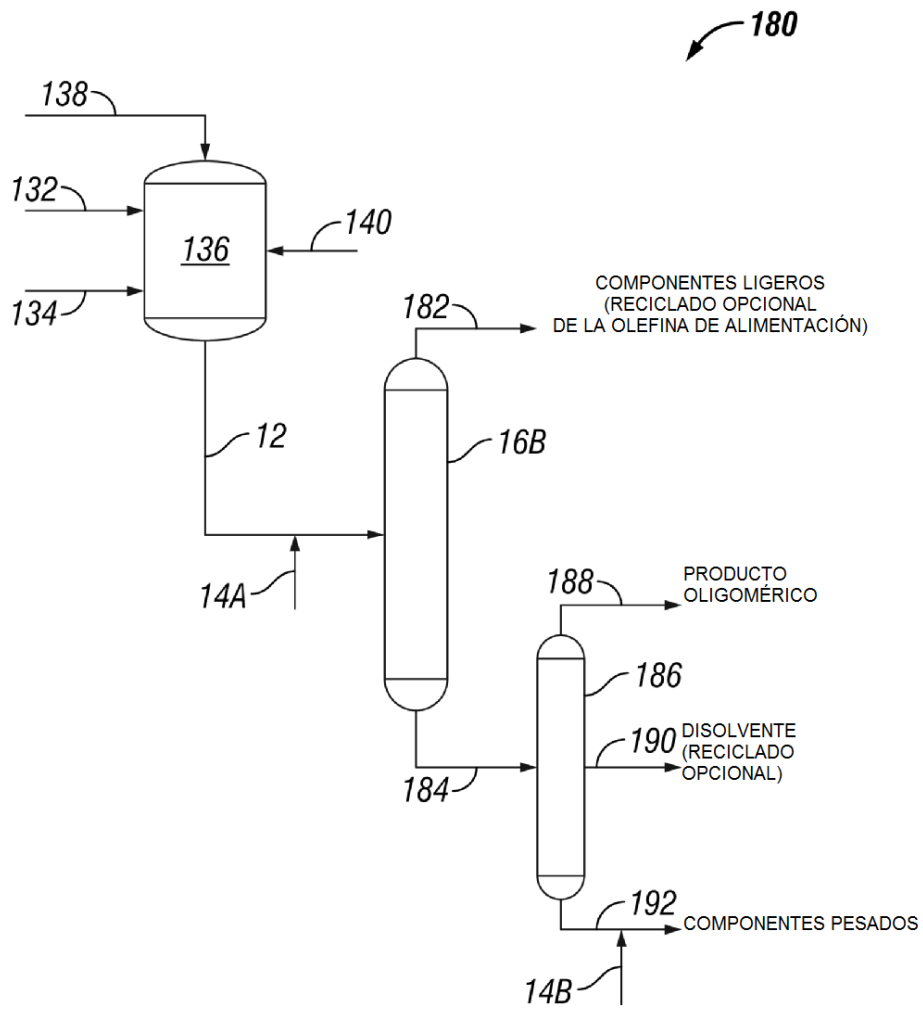


FIG. 12

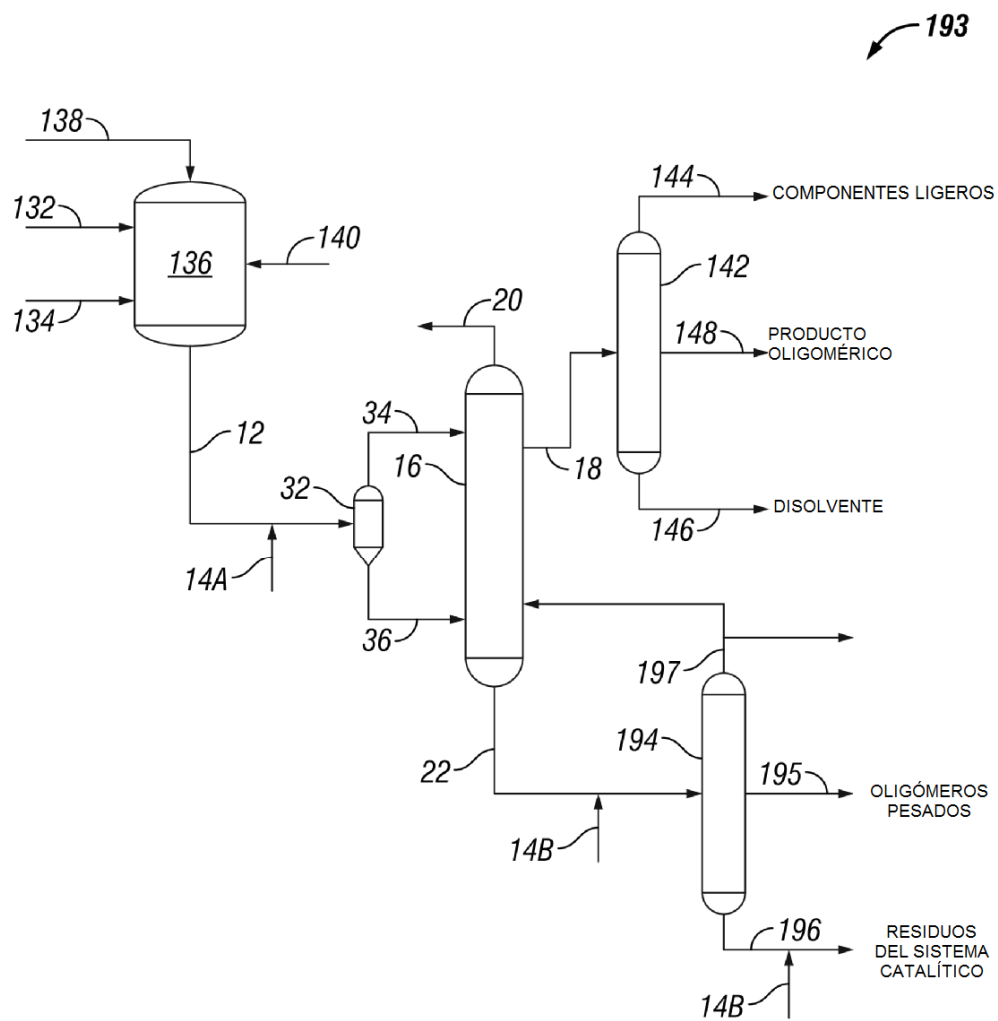


FIG. 13

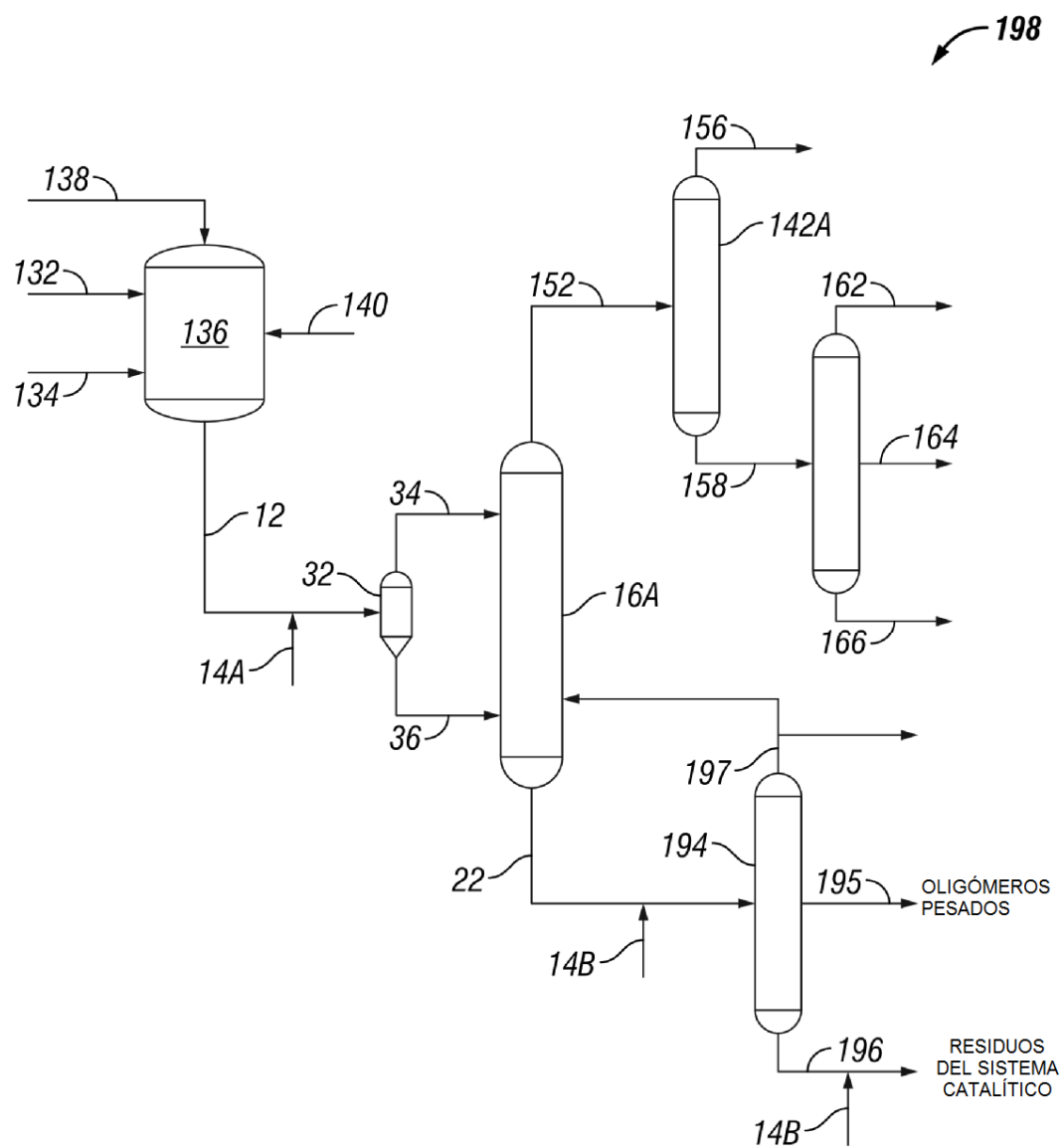


FIG. 14

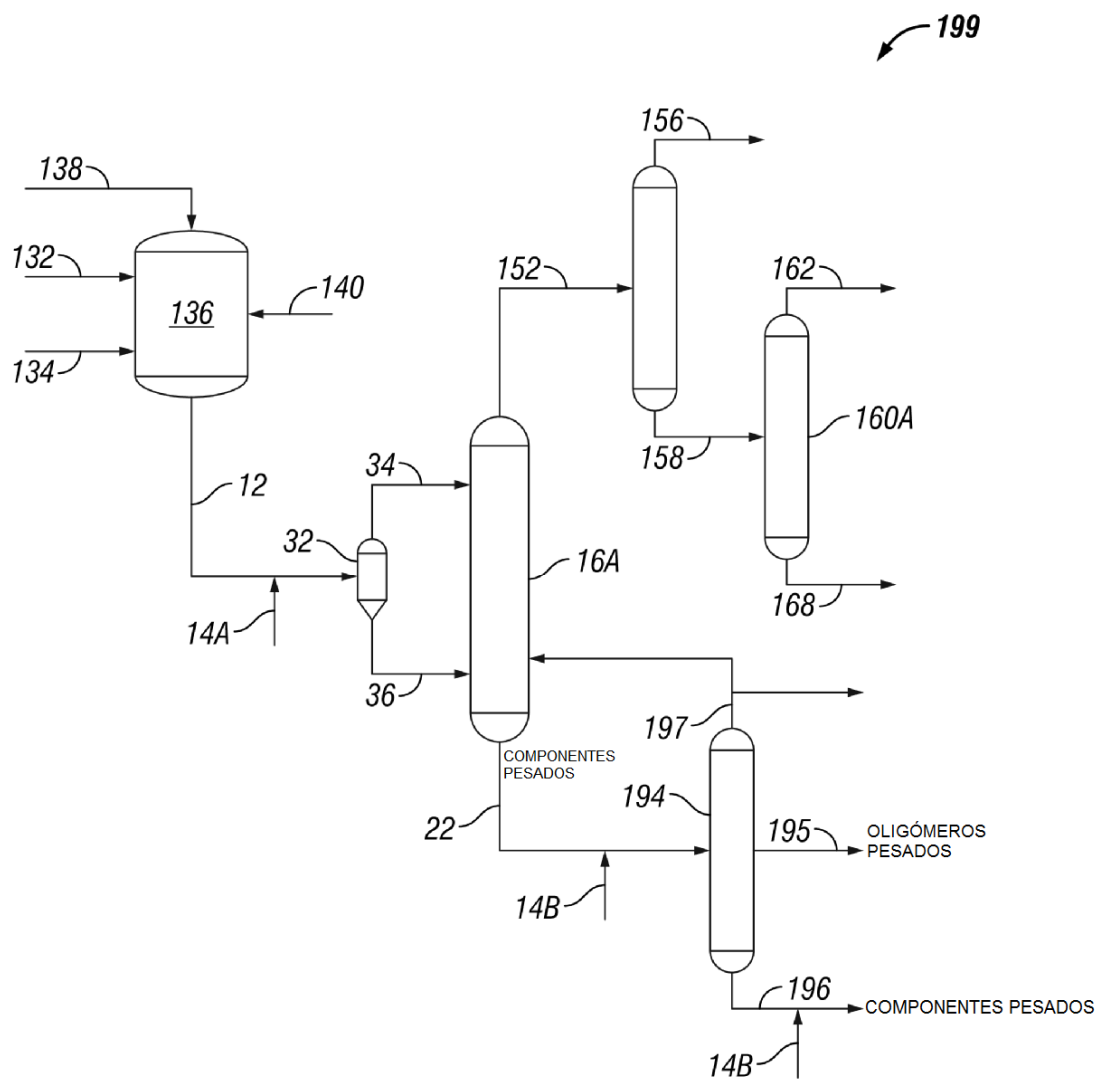


FIG. 15

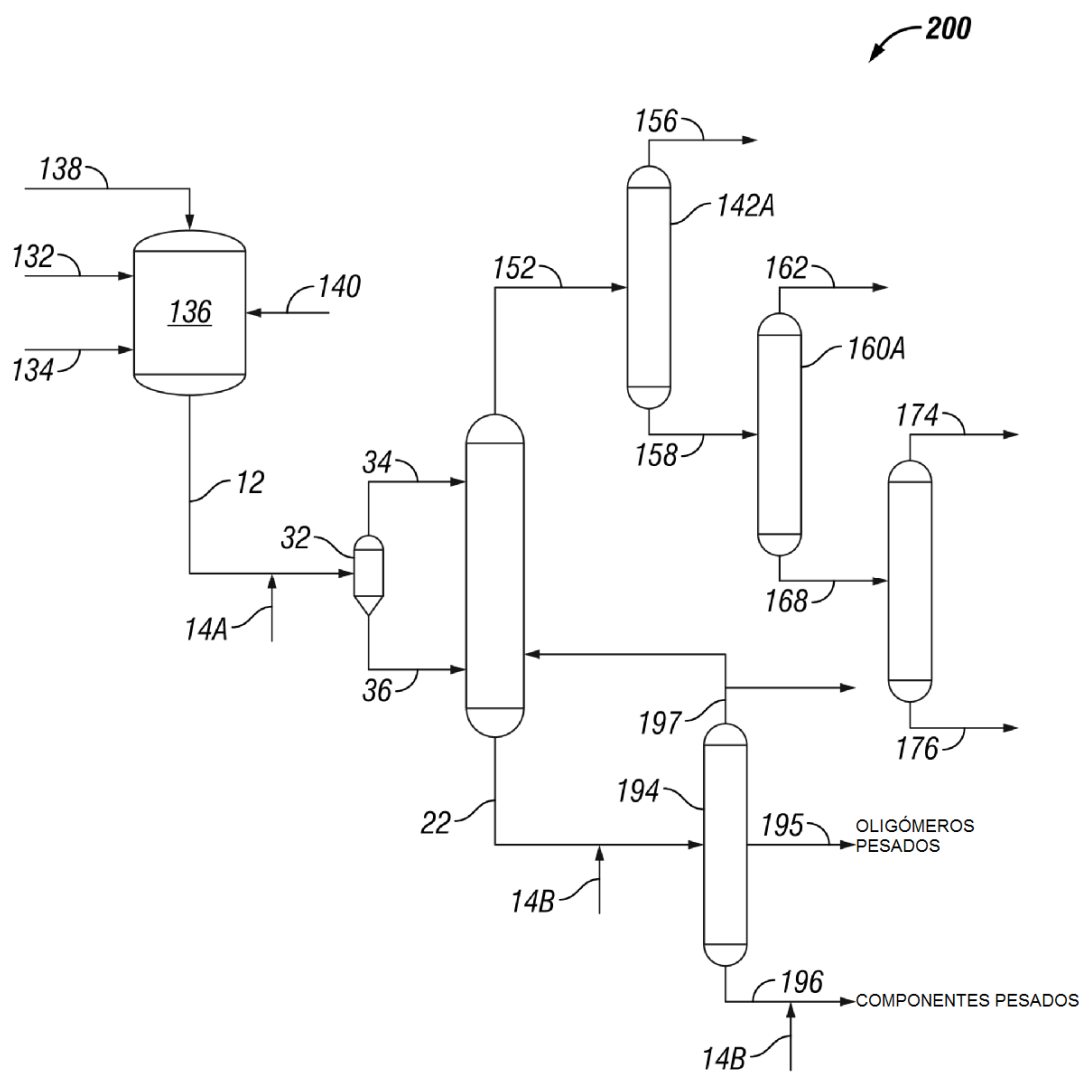


FIG. 16

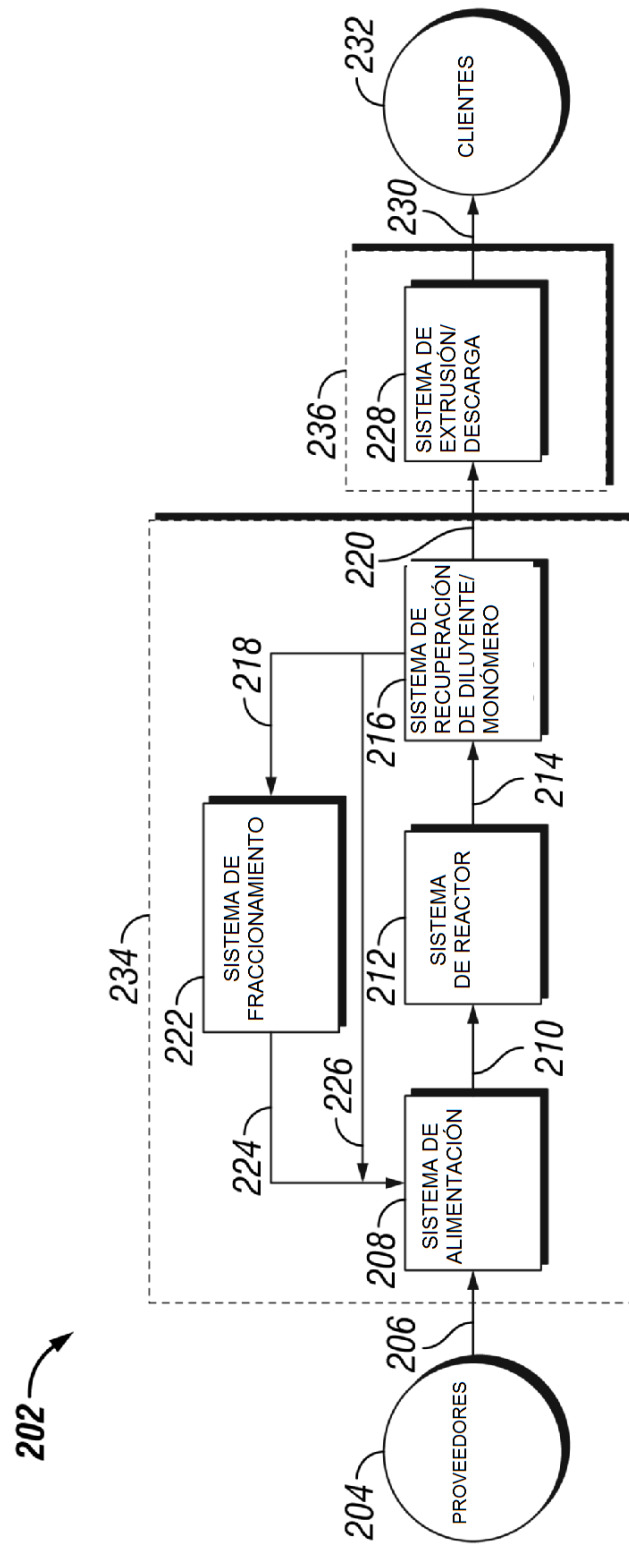


FIG. 17