

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 944**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/36** (2006.01)

**C07C 2/12** (2006.01)

**C07C 11/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2008 E 08847155 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2217550**

54 Título: **Proceso para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo**

30 Prioridad:

**07.11.2007 ZA 200709600**

**22.01.2008 ZA 200800653**

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

**30.09.2015**

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED  
(100.0%)**

**1 Sturdee Avenue Rosebank  
2196 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:

**GILDENHUYS, JOHANNES JOCHEMUS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 546 944 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

Proceso para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo

Esta invención se refiere a un proceso para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo.

5 En el Documento JP 10045638 se describe un proceso para producir 1-hexeno a partir de etileno usando un catalizador basado en cromo. Se alimenta continuamente etileno gaseoso a un recipiente reactor donde se trimeriza el etileno en un disolvente que tiene un punto de ebullición mayor que el del 1-hexeno. El 1-hexeno de la fase gaseosa es retirado del recipiente reactor junto con etileno gaseoso, tras lo cual se recupera el 1-hexeno al separar el 1-hexeno del etileno gaseoso.

10 De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo, proceso que incluye

alimentar una sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida y un medio líquido refrigerante por evaporación a una fase líquida principal que incluye un producto polimérico u oligomérico mezclado con un catalizador;

15 dejar que al menos una porción de la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida y el medio líquido refrigerante por evaporación se vaporice para formar burbujas que suben a través de la fase líquida principal, polimerizándose u oligomerizándose la sustancia reaccionante hidrocarbonada para formar el producto polimérico u oligomérico, y efectuándose la eliminación de calor de la fase líquida principal mediante la evaporación tanto de la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida como del medio líquido refrigerante por evaporación;

20 dejar que componentes gaseosos que comprenden toda sustancia reaccionante hidrocarbonada vaporizada sin reaccionar y todo medio refrigerante vaporizado y todo producto gaseoso que se haya podido formar se separen de la fase líquida principal en un espacio superior por encima de la fase líquida principal;

retirar los componentes gaseosos del espacio superior;

enfriar los componentes gaseosos retirados del espacio superior, formándose sustancia reaccionante hidrocarbonada condensada y medio refrigerante condensado y producto gaseoso;

25 separar la sustancia reaccionante hidrocarbonada condensada y el medio refrigerante condensado del producto gaseoso y retirar el producto gaseoso;

reciclar la sustancia reaccionante hidrocarbonada condensada y el medio refrigerante condensado hasta la fase líquida principal; y

retirar fase líquida para mantener la fase líquida principal en el nivel deseado.

30 La fase líquida principal puede estar contenida en un reactor de columna de burbujeo, creando las burbujas que suben una turbulencia en la fase líquida principal y produciendo también por ello un mezclamiento en la fase líquida principal. Cuando la fase líquida principal está contenida en un reactor de columna de burbujeo, la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida o condensada y el medio refrigerante condensado se alimentan típicamente por el fondo del reactor de columna de burbujeo o cerca de él.

35 En vez de lo anterior, la fase líquida principal puede estar contenida en un reactor de depósito continuamente agitado.

40 La fase líquida principal puede incluir un disolvente inerte, por ejemplo, para que actúe como un diluyente, lo que limita la incorporación de producto oligomérico deseable a subproductos más pesados de menor valor. Se puede usar cualquier disolvente inerte que no reaccione con componentes de la fase líquida principal y que no se descomponga en el intervalo de temperaturas de 25 a 300 °C. Estos disolventes inertes pueden incluir compuestos alifáticos saturados, compuestos alifáticos insaturados, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos halogenados. Los disolventes típicos incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, xileno, cumeno, heptano, metilciclohexano, metilciclopentano, ciclohexano, Isopar C, Isopar E, 2,2,4-trimetilpentano, Norpar, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, líquidos iónicos y similares.

45 El producto gaseoso incluye típicamente una sustancia reaccionante hidrocarbonada sin reaccionar y no condensada y un medio refrigerante posiblemente no condensado. El proceso puede incluir el tratamiento del producto gaseoso para recuperar sustancia reaccionante hidrocarbonada sin reaccionar y no condensada y/o medio refrigerante no condensado del producto gaseoso. Este tratamiento puede incluir al menos una etapa de destilación, recuperándose la sustancia reaccionante hidrocarbonada y/o el medio refrigerante para su reciclamiento a la fase líquida principal.

50 El proceso puede incluir el tratamiento de la fase líquida retirada para separar el producto polimérico u oligomérico del disolvente. El tratamiento de la fase líquida puede incluir el sometimiento de la fase líquida a al menos una etapa de destilación para obtener una corriente de disolvente. La corriente de disolvente puede ser reciclada a la fase

Líquida principal.

La reacción o las reacciones de polimerización u oligomerización en la fase líquida principal son exotérmicas, lo que requiere la refrigeración de la fase líquida principal. En el proceso de la invención, esta eliminación de calor es al menos predominantemente efectuada por medio del calor latente requerido para la evaporación del medio líquido refrigerante por evaporación y de la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida. Se pueden alimentar y reciclar medio líquido refrigerante por evaporación y sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida suficientes a la fase líquida principal para compensar todo proceso exotérmico de la reacción, aproximándose por ello al comportamiento isotérmico, es decir, manteniendo una temperatura constante en la fase líquida principal. Esta característica de la invención es importante ya que la ausencia de un intercambiador de calor en contacto directo con la fase líquida principal reduce la superficie específica que puede ser susceptible de obstrucción, lo que a menudo es un problema con los procesos de polimerización u oligomerización. Además, en una realización de la invención, el mezclado energético causado por la vaporización de gotitas líquidas de la sustancia reaccionante hidrocarbonada y del medio refrigerante por evaporación conforme entran en la fase líquida principal para formar burbujas gaseosas ascendentes (por ejemplo, en el caso de una columna de burbujeo) ahorra la necesidad de una mezcladora o un agitador, el cual puede ser también susceptible de obstrucción.

La sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida puede ser una materia prima olefínica, es decir, que comprende uno o más monómeros olefínicos. Preferiblemente, la materia prima olefínica comprende predominantemente  $\alpha$ -olefinas, por ejemplo, etileno.

De este modo, el proceso puede ser un proceso de oligomerización. En una realización de la invención, el proceso es predominantemente un proceso de trimerización. En otra realización de la invención, el proceso es predominantemente un proceso de tetramerización.

En otra realización, el proceso es predominantemente tanto un proceso de trimerización como un proceso de tetramerización.

De este modo, la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida puede ser etileno líquido. La sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida que se alimenta a la fase líquida principal está preferiblemente subenfriada. El grado de subenfriamiento es preferiblemente suficiente para evitar la evaporación súbita prematura del hidrocarburo líquido en un conducto de alimentación y/o una boquilla empleados para alimentar el hidrocarburo líquido a la fase líquida principal.

Cuando la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida es etileno líquido, la fase líquida principal puede estar a una presión operativa de al menos aproximadamente 100 kPa (a), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1000 kPa (a), lo más preferiblemente de al menos aproximadamente 3000 kPa (a), por ejemplo, de entre aproximadamente 4500 kPa (a) y aproximadamente 5000 kPa (a). La temperatura de la fase líquida principal puede ser de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 °C, preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 °C, por ejemplo, de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70 °C.

El medio refrigerante por evaporación es típicamente un hidrocarburo que actúa como una sustancia inerte en las reacciones de oligomerización o polimerización y que actúa para aumentar la temperatura del punto de burbujeo de una mezcla o producto de condensación obtenidos al condensarse la sustancia reaccionante hidrocarbonada vaporizada y el medio refrigerante por evaporación vaporizado retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal, sin tener en cuenta otros componentes más ligeros que pudieran estar presentes en los componentes gaseosos retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal. Preferiblemente, el medio refrigerante por evaporación y la concentración del medio refrigerante por evaporación en la fase líquida principal de la columna de burbujeo se seleccionan para que la temperatura del punto de burbujeo de los componentes gaseosos retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal, a la presión a la que se enfrían los componentes gaseosos con fines de condensación, sea preferiblemente al menos 30 °C y más preferiblemente al menos 40 °C. Sin embargo, esta temperatura del punto de burbujeo debería ser menor que la temperatura de la fase líquida principal, lo que proporcionaría una adecuada fuerza impulsora térmica para permitir la vaporización de al menos una porción de la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida y el medio refrigerante líquido alimentados a la fase líquida principal. Ventajosamente, con una temperatura del punto de burbujeo del orden de, por ejemplo, 30 a 55 °C, es posible enfriar los componentes gaseosos retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal con agua refrigerante de la instalación, evitándose la necesidad de agua refrigerada como un medio refrigerante con fines de enfriar y condensar una porción principal de los componentes gaseosos retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal. Como se apreciará, esto proporciona un significativo beneficio económico al proceso de la invención.

El medio refrigerante por evaporación puede ser cualquier componente inerte o mezcla inerte de componentes que no reacciona con componentes de la fase líquida principal, que tiene preferiblemente un punto de ebullición normal en el intervalo de -20 a -60 °C, y puede incluir, pero no se limita a, propano, ciclopropano, clorodifluorometano, difluorometano, 1,1,1-trifluoroetano, pentafluoroetano, octafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, trifluorobromometano, clorotrifluoroetileno, cloropentafluoroetano, fluoruro de etilo, 1,1,1-trifluoroetano, cloropentafluoroetano, y mezclas de dos o más de estos.

En algunas realizaciones de la invención, el disolvente y el medio refrigerante por evaporación pueden ser lo mismo. En otras palabras, el medio refrigerante por evaporación puede actuar también como un disolvente o diluyente inerte para limitar la incorporación del producto polimérico u oligomérico deseable a subproductos más pesados o de menor valor, sin que se añada otro disolvente a la fase líquida principal.

5 La fase líquida principal puede formar parte de una primera etapa de oligomerización. El proceso puede incluir la alimentación de la fase líquida retirada de la primera etapa de oligomerización a una segunda etapa de oligomerización que comprende fase líquida principal, y la alimentación de dicha sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida también a la fase líquida principal de la segunda etapa de oligomerización, para formar más producto polimérico u oligomérico. En otras palabras, en el proceso se pueden utilizar al menos dos etapas de oligomerización en serie con respecto a la fase líquida principal, alimentándose sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida fresca a la fase líquida principal de cada etapa de oligomerización (es decir, las etapas de oligomerización están en paralelo con respecto a la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida), y combinándose preferiblemente los componentes gaseosos retirados de los espacios superiores por encima de la fase líquida principal de cada etapa de oligomerización, y reciclándose la sustancia reaccionante hidrocarbonada condensada y el medio refrigerante condensado, por ejemplo, en paralelo, a la fase líquida principal de las dos etapas de oligomerización.

El proceso puede incluir el tratamiento de la fase líquida retirada para separar la sustancia reaccionante hidrocarbonada sin reaccionar y/o el medio refrigerante del producto polimérico u oligomérico. Este tratamiento puede incluir el sometimiento de la fase líquida a al menos una etapa de destilación y la retirada de la sustancia reaccionante hidrocarbonada sin reaccionar y/o el medio refrigerante como una corriente de cabeza de la etapa de destilación. La sustancia reaccionante hidrocarbonada sin reaccionar y/o el medio refrigerante retirados pueden ser reciclados a la fase líquida principal. Se apreciará que, para realizaciones de la invención en que el disolvente y el medio refrigerante por evaporación son lo mismo, se puede emplear una sola etapa de tratamiento para separar la sustancia reaccionante hidrocarbonada sin reaccionar y/o el medio refrigerante/disolvente del producto polimérico u oligomérico. La sustancia reaccionante hidrocarbonada sin reaccionar separada y el medio refrigerante/disolvente separado pueden ser devueltos a la fase líquida principal como una sola corriente. En dicha realización de la invención, se evita de esta manera la necesidad de una etapa de tratamiento adicional para la recuperación de un disolvente distinto del medio refrigerante por evaporación.

El uso de un medio refrigerante por evaporación muy polar tiene preferencia sobre el uso de un medio refrigerante por evaporación menos polar o apolar, con objeto de proporcionar la solubilización adecuada del catalizador en la porción del medio refrigerante por evaporación que forma parte de, y actúa como diluyente en, la fase líquida principal, evitándose posiblemente por ello la necesidad de un disolvente inerte adicional como se describió anteriormente.

En una realización de la invención, el medio refrigerante por evaporación es propano. En otra realización de la invención, el medio refrigerante por evaporación es clorodifluorometano. Preferiblemente, la fracción másica de propano en etileno está entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7, lo más preferiblemente entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,6.

La trimerización de etileno en 1-hexeno es una operación comercial significativa. Además de su uso como un producto químico específico, el 1-hexeno se utiliza en gran medida en procesos de polimerización como un monómero o como un comonómero. Los productos triméricos derivados de olefinas de cadena más larga pueden ser empleados como lubricantes sintéticos (por ejemplo, como polialfaolefinas) y en aplicaciones tales como componentes de lodos de perforación y como una materia prima para preparar detergentes y plastificantes.

En una realización de la invención, el catalizador es un catalizador de compuesto metálico de transición disuelto, por ejemplo, un catalizador de cromo, con un ligando heteroatómico u homoatómico, típicamente empleado con un activador. Se han desarrollado diversos catalizadores de compuesto metálico de transición disueltos para uso en la trimerización o tetramerización de olefinas, como se describe, por ejemplo, en los Documentos US 4.668.838, EP 0668105, US 5.750.817, US 6.031.145, US 5.811.618, WO 03/053890, WO 2004/056478, WO 2004/056477, WO 2004/056479, WO 2004/056480, WO 2005/123633 y WO 2007/007272, todos los cuales se incorporan a esta memoria por referencia. En vez de ello, el catalizador puede ser un catalizador de níquel que comprende un ligando quelante, por ejemplo, ácido 2-difenilfosfino-benzoico, típicamente empleado con un activador de catalizador tal como tetrafenilborato de sodio. También es posible el uso de catalizadores de trialquilaluminio.

Algunos de estos catalizadores son selectivos para productos oligoméricos  $C_6$  y  $C_8$ , por ejemplo, 1-hexeno y 1-octeno, y el solicitante cree que tales catalizadores serán particularmente ventajosos para uso con el proceso de la invención ya que la producción selectiva de 1-hexeno y 1-octeno es comercialmente importante.

55 Los activadores adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de boro, sales orgánicas, tales como metil-litio y bromuro de metilmagnesio, ácidos y sales inorgánicas, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimoniato de sodio, activadores de aluminato, por ejemplo, perfluorotributil-aluminato de tritilo, y similares.

Los compuestos de organoaluminio que actúan como activadores adecuados incluyen compuestos de alquilaluminio tales como trialquilaluminio y aluminóxanos.

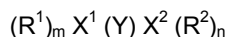
5 Los activadores de aluminóxano son bien conocidos en la técnica y pueden ser preparados mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, tal como trimetilaluminio. En dicho proceso, los compuestos de alquilaluminio son sólo parcialmente hidrolizados para evitar o al menos reducir la formación de hidróxido de aluminio durante la preparación de los aluminóxanos. Por consiguiente, los aluminóxanos comercialmente disponibles incluyen alquilaluminio sin reaccionar. El resultado es que los aluminóxanos comercialmente disponibles son normalmente mezclas de un aluminóxano y un alquilaluminio.

10 En esta memoria descriptiva, el término "aluminóxanos" se emplea para significar un compuesto representado por las fórmulas generales  $(R^a-Al-O)_n$  y  $R^b(R^c-Al-O)_n-AlR^d_2$ , en donde  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  y  $R^d$  son independientemente un radical alquilo o haloalquilo  $C_1-C_{30}$ , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, 2-metilpropilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, hexilo, isohexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, decilo, 2-fenilpropilo, 2-(4-fluorfenil)propilo, 2,3-dimetilbutilo, 2,4,4-trimetilpentilo y dodecilo; y n tiene el valor de 2 a 50. Preferiblemente, n es al menos 4.

15 En una realización de la invención, el catalizador de oligomerización incluye una combinación de

i) una fuente de Cr; y

ii) un compuesto ligante de fórmula



en donde  $X^1$  y  $X^2$  son independientemente seleccionados del grupo que consiste en N, P, As, Sb, Bi, O, S y Se;

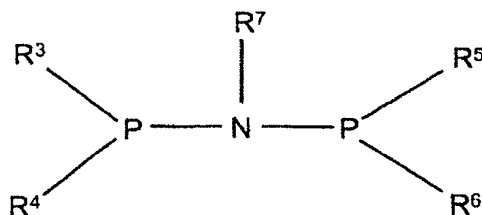
20 Y es un grupo enlazante entre  $X^1$  y  $X^2$ ;

m y n son independientemente 0, 1 o un número entero mayor; y

$R^1$  y  $R^2$  son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, siendo los  $R^1$  iguales o diferentes cuando  $m > 1$ , y siendo los  $R^2$  iguales o diferentes cuando  $n > 1$ .

25 En esta memoria descriptiva, un grupo heterohidrocarbilo es un grupo hidrocarbilo que incluye al menos un heteroátomo (es decir, que no es H ni C), compuesto orgánico que se une a uno o más grupos distintos a través de uno o más átomos de carbono del compuesto orgánico y/o uno o más heteroátomos del compuesto orgánico. Los grupos organoheterilo y los grupos organilo (que incluyen al menos un heteroátomo) son ejemplos de grupos heterohidrocarbilo.

Preferiblemente, el compuesto ligante tiene la fórmula



30 siendo de  $R^3$  a  $R^7$  como se definieron anteriormente.

Preferiblemente, cada uno de  $R^3$  a  $R^6$  es un alquilo (preferiblemente metilo, etilo o isopropilo) o un compuesto aromático (preferiblemente fenilo o fenilo sustituido).

Son ejemplos no restrictivos del compuesto ligante:

35  $(fenil)_2PN(propil)P(fenil)_2$ ;

$(fenil)_2PN(ciclopentil)P(fenil)_2$ ;

$(fenil)_2PN(isopropil)P(fenil)_2$ ;

$(fenil)_2PN[(4-t-butil)-fenil]P(fenil)_2$ ;

$(2-naftil)_2PN(metil)P(fenil)_2$ ;

40  $(2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metilfenil)(fenil)$ ;

- (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(etil)(fenil);  
 (4-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-metoxifenil)<sub>2</sub>P-1,2-benceno-P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(1,2-dimetilpropil)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 5 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclopentil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(ciclohexil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(1-adamantil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(2-adamantil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>PN(S-Chipros)P(fenil)<sub>2</sub>;
- 10 (fenil)<sub>2</sub>P-N(metil)-N-(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>P-N(metil)-N-(etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (fenil)<sub>2</sub>P-N(etil)-N-(etil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (2-isopropilfenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-isopropilfenil)<sub>2</sub>; y  
 (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(metil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>.
- 15 La invención será ahora descrita a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:  
 La Figura 1 muestra una realización de un proceso de acuerdo con la invención para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo;  
 La Figura 2 muestra otra realización, más compleja, de un proceso de acuerdo con la invención para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo;
- 20 La Figura 3 muestra un gráfico de la carga sobre un agitador, representado por la presión diferencial en una bomba de impulsión hidráulica, en un reactor de oligomerización de planta piloto sometido a la obstrucción causada por la precipitación de polímero sobre el agitador.  
 La Figura 4 muestra gráficos de la velocidad del agitador y del perfil axial de temperaturas del reactor de planta piloto, para el reactor de planta piloto de la Figura 3;
- 25 La Figura 5 muestra un gráfico de la temperatura del punto de burbujeo de un sistema binario de etileno/propano en función de la concentración de etileno, a una presión de 4800 kPa (a); y  
 La Figura 6 muestra un gráfico de la temperatura del punto de burbujeo de un sistema binario de etileno/clorodifluorometano en función de la concentración de etileno, a una presión de 4800 kPa (a).
- 30 Con relación a la Figura 1 de los dibujos, el número 10 de referencia indica generalmente un proceso de acuerdo con la invención para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo. El proceso 10, como se muestra en el dibujo, es en particular para la tetramerización, y en menor grado para la trimerización, de etileno pero puede ser también empleado para la polimerización u oligomerización de otras materias primas olefínicas.  
 El proceso 10 incluye un reactor 12 que contiene una fase líquida principal 14 en forma de una columna de burbujeo. Por lo tanto, el reactor 12 es un reactor de columna de burbujeo. Etileno líquido reciclado como sustancia reaccionante hidrocarbonada y propano líquido reciclado como medio refrigerante por evaporación entran por el fondo del reactor 12 desde un conducto 32 de modo que el etileno líquido y el propano líquido en uso entran por el fondo de la columna de burbujeo de fase líquida principal 14. Un conducto 23 de disolvente se une con el conducto 32. Un conducto 25 de catalizador conduce al reactor 12.
- 35 Un conducto 18 de retirada de fase líquida, preferiblemente con un punto de retirada por el fondo, sale del reactor 12 hacia una etapa 20 de tratamiento, saliendo de la etapa 20 de tratamiento un conducto 22 de producto oligomérico, un conducto 24 de etileno y propano recuperados, y un conducto 27 de sólidos. Un conducto 26 de componentes gaseosos sale desde un punto superior del reactor 12 hacia un condensador parcial 28 y conduce del condensador parcial 28 a un separador 30. El conducto 24 de etileno y propano recuperados procedente de la etapa 20 de tratamiento se une con el conducto 26 de componentes gaseosos que conduce al condensador parcial 28. Un conducto 56 de reposición de propano se une con el conducto 32, y un conducto 54 de etileno gaseoso fresco se une con el conducto 24 de etileno y propano recuperados.
- 40  
 45

El conducto 32 es un conducto de reciclamiento de etileno y propano líquidos que conduce del separador 30 al reactor 12, saliendo también del separador 30 un conducto 34 de producto gaseoso.

5 Con objeto de trimerizar y tetramerizar etileno para producir 1-hexeno y 1-octeno, se alimenta etileno líquido (predominantemente reciclado, pero con una pequeña porción de etileno fresco) por medio del conducto 32 al fondo de la fase líquida principal 14 dentro del reactor 12. El reactor 12 es hecho funcionar típicamente a una presión de entre aproximadamente 4500 kPa (a) y 5000 kPa (a), estando la fase líquida principal 14 a una temperatura por debajo de su punto de ebullición a la presión operativa del reactor 12. Típicamente, esta temperatura es aproximadamente 60 °C.

10 La fase líquida principal 14 de la columna de burbujeo incluye una mezcla de etileno, productos oligoméricos, un disolvente que incluye un sistema catalítico disuelto, propano como medio refrigerante por evaporación, y pequeñas cantidades de sólidos formados por reacciones secundarias indeseables. Las concentraciones másicas típicas de compuestos disueltos en la fase líquida son aproximadamente 20-25% en masa de etileno, 5-15% en masa de producto oligomérico, 5-10% en masa de disolvente y 50-70% en masa de propano como medio refrigerante por evaporación. La fracción másica de propano en etileno en el conducto 32 de alimentación es 0,5. Burbujas ascendentes rápidas de etileno y propano vaporizados atraviesan de abajo arriba la columna de burbujeo de fase líquida principal 14. En la realización de la invención mostrada en la Figura 1, el disolvente es una parafina C<sub>8</sub> (Isopar C), comprendiendo el sistema catalítico Cr (cromo), ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(isopropil)P(fenil)<sub>2</sub> y metil-aluminoxano como activador.

20 El reactor 12 con el sistema catalítico particular produce fundamentalmente 1-hexeno y 1-octeno a partir de etileno. En otras palabras, en el reactor 12 se trimeriza y tetrameriza fundamentalmente el etileno. Las reacciones de oligomerización que tienen lugar dentro del reactor 12 son exotérmicas. El calor de reacción es suficiente para proporcionar la energía necesaria para calentar a 60 °C la alimentación entrante de etileno líquido y propano líquido y para mantener la fase líquida principal a una temperatura por debajo de su temperatura de ebullición pero por encima de la temperatura de ebullición de la mezcla de etileno líquido y propano líquido, para que se vaporicen por 25 ello el etileno líquido y el propano líquido en la fase líquida principal 14 asegurando que la fase líquida principal 14 está en forma de una columna de burbujeo. La vaporización del etileno líquido y el propano líquido y, por lo tanto, la formación de burbujas gaseosas ascendentes rápidas crean un mezclamiento enérgico dentro de la fase líquida principal 14, transformando la fase líquida principal 14 en una columna de burbujeo. Esto es importante y ventajoso en la realización de la invención mostrada en la Figura 1 ya que puede permitir que el reactor 12 funcione sin una 30 mezcladora o un agitador que, si estuviera presente, podría ser susceptible de obstrucción. El control de temperatura del reactor 12 se efectúa por medio de la evaporación súbita de etileno líquido y propano líquido, por lo que no hay necesidad de un intercambiador de calor en contacto directo con la fase líquida principal 14 para eliminar calor de la fase líquida principal 14 (es decir, se emplea el enfriamiento por contacto directo o el llamado "enfriamiento en caliente", usando el propano líquido inerte como medio refrigerante por evaporación en combinación con la 35 evaporación de la sustancia reaccionante, el etileno líquido).

40 En general, en los procesos de oligomerización de etileno se forman pequeñas cantidades de sólidos, y se requieren diseños de proceso que puedan manejar este material. Una solución es diseñar un catalizador o sistema catalítico que se pueda utilizar a una temperatura lo suficientemente elevada para que los sólidos poliméricos obstructores se mantengan en disolución, evitándose de este modo la obstrucción. Alternativamente, si la temperatura operativa del proceso es demasiado baja, por lo que se producirá precipitación, un planteamiento convencional es utilizar un 45 intercambiador externo de calor para evitar el contacto de las superficies de intercambio de calor y los fluidos del proceso con los polímeros obstructores. Con un proceso de la invención como el ilustrado en la Figura 1, se emplea una alimentación de hidrocarburo líquido que tiene una temperatura de ebullición menor que la temperatura interna de la fase líquida de la columna de burbujeo a la presión de reacción para que, tras el contacto con la fase líquida principal, el hidrocarburo líquido se vaporice rápidamente liberando burbujas que provocan turbulencia y generan el suficiente mezclamiento en el reactor. Esto puede eliminar la necesidad de un agitador y, por lo tanto, la obstrucción del agitador como una razón para el cierre de la instalación, prolongando los tiempos de funcionamiento y aumentando la disponibilidad de la instalación y, por lo tanto, reduciendo la necesidad de un tamaño de instalación 50 aumentado para satisfacer las necesidades de capacidad. Dado que un cambio de fase da lugar a un gran cambio de densidad para una masa dada de hidrocarburo líquido alimentado al reactor, se puede llevar a cabo una cantidad significativa de trabajo sobre la columna de burbujeo de fase líquida principal al vaporizar la corriente de hidrocarburo líquido en la fase líquida principal, mientras se mantiene un entorno de reacción isotérmico. Dado que un proceso de obstrucción tal como un proceso de tetramerización requiere una limpieza periódica, el hecho de que puede que no sea necesario un agitador para mantener un buen mezclamiento bajo las condiciones de reacción 55 permite que se implemente un diseño más ajustado que permita la optimización de una operación de limpieza del reactor.

60 La fase líquida es retirada a través del conducto 18 de retirada de fase líquida para mantener la fase líquida principal 14 en un nivel deseado dentro del reactor 12. Se puede introducir un reactivo envenenador del catalizador, por ejemplo, un alcohol tal como etanol, en la corriente de producto líquido retirado para evitar más reacción. La fase líquida es tratada en la etapa 20 de tratamiento, lo que proporciona una corriente de etileno y propano gaseosos sin reaccionar o recuperados que es retirada a lo largo del conducto 24 y devuelta finalmente en forma líquida al reactor

12 (junto con todo propano líquido de reposición alimentado por medio del conducto 56 de propano de reposición, y etileno fresco alimentado por medio del conducto 54 de etileno gaseoso) a través del condensador parcial 28, el separador 30 y el conducto 32 de reciclamiento.

5 Se retira un producto oligomérico de la etapa 20 de tratamiento por medio del conducto 22 de producto oligomérico y se retiran pequeñas cantidades de sólidos a través del conducto 27 de sólidos. En la Figura 1, la etapa 20 de tratamiento se representa mediante un único bloque. En la práctica, la separación del etileno sin reaccionar, el propano líquido y los sólidos poliméricos que se pueden haber formado de la fase líquida requiere una serie compleja de operaciones de separación que incluyen típicamente al menos una etapa de destilación o evaporación súbita y posiblemente una etapa de compresión. Sin embargo, puesto que la recuperación del etileno sin reaccionar y el propano y la separación de los sólidos del producto líquido son asuntos secundarios en la presente invención, esto no se discutirá con mayor detalle.

10 El proceso 10 también incluirá típicamente la recuperación del disolvente del producto oligomérico. El disolvente es luego devuelto al reactor 12. La recuperación se efectúa típicamente empleando una columna de destilación, pero los detalles de esta recuperación tampoco son necesarios para la comprensión de la presente invención y no se discutirán en detalle.

15 Los componentes gaseosos, incluyendo etileno vaporizado sin reaccionar y propano vaporizado y todo producto gaseoso que se haya podido formar en el reactor 12, se recogen en un espacio superior por encima de la fase líquida principal 14 y se retiran a través del conducto 26 de componentes gaseosos. Los componentes gaseosos pueden también incluir impurezas ligeras, tales como hidrógeno, metano que haya podido entrar en el proceso 10 con la alimentación de etileno líquido, y etano formado en el reactor 12 como un subproducto. También se puede liberar metano en una reacción de desactivación del catalizador, particularmente cuando el catalizador incluye una especie de aluminio, como resultado de la reacción de un alcohol con la especie de aluminio. La presión parcial de las impurezas ligeras, por ejemplo, metano y etano, en el reactor 12 debería minimizarse lo más prácticamente posible para aumentar la presión parcial de etileno, aumentándose por ello la concentración de etileno en la fase líquida principal 14 y, por lo tanto, aumentándose la productividad del reactor 12.

20 En el condensador parcial 28, los componentes gaseosos retirados a lo largo del conducto 26 de componentes gaseosos son enfriados, formándose una mezcla de etileno y propano condensados que es descargada en el separador 30 y devuelta al reactor 12 por medio del conducto 32 de reciclado de etileno líquido. Ventajosamente, al seleccionar las condiciones operativas apropiadas y una concentración de propano apropiada en la fase líquida principal 14, es posible elevar la temperatura del punto de burbujeo de la mezcla de etileno y propano a un valor suficientemente elevado, por ejemplo, preferentemente por encima de 30 °C, más preferentemente por encima de 40 °C, de modo que el agua de refrigeración de la instalación puede ser empleada en el condensador parcial 28 para que condense la mayor parte del vapor introducido en el condensador, es decir, al menos un 99% molar del vapor introducido en el condensador, el lugar de agua refrigerada como sería el caso si no estuviera presente propano en una concentración suficientemente elevada. Por lo tanto, como se ilustra mediante la Figura 5, una concentración de propano superior a aproximadamente 45% en masa, por ejemplo, aproximadamente 55% en masa, en el vapor que entra en el condensador parcial 28 permitirá que se emplee el agua de refrigeración de la instalación como medio de refrigeración en el condensador parcial 28. El límite inferior de la concentración de propano resultará naturalmente afectado por la concentración de otros productos ligeros inertes, tales como metano y etano, en la corriente gaseosa que entra en el condensador parcial 28. En lugar de propano, se pueden utilizar otros hidrocarburos inertes, tal como clorodifluorometano, como medio refrigerante por evaporación. Como se puede ver en la Figura 6, una concentración másica de clorodifluorometano superior a aproximadamente 60%, por ejemplo, aproximadamente 70%, permitirá que se emplee el agua de refrigeración de la instalación como medio de refrigeración en el condensador parcial 28.

45 Los componentes gaseosos no condensados, es decir, el producto gaseoso y algunos compuestos gaseosos inertes, son retirados del separador 30 por medio del conducto 34 de producto gaseoso. Aunque no se muestra en la Figura 1 de los dibujos, el proceso 10 puede incluir el tratamiento del producto gaseoso retirado por medio del conducto 34 de producto gaseoso para recuperar etileno sin reaccionar y no condensado y propano posiblemente no condensado del producto gaseoso. Típicamente, dicho tratamiento incluirá al menos una etapa de destilación que se lleva a cabo a una presión inferior y una temperatura inferior a las del reactor 12, produciéndose etileno y propano que pueden ser reciclados al reactor 12.

Naturalmente, el proceso 10 puede incluir el tratamiento del producto oligomérico de la etapa 20 de tratamiento para separar componentes deseados, tales como 1-hexeno, 1-octeno, un producto C<sub>6</sub> cíclico y un producto C<sub>10+</sub> y disolvente, dicha separación tendrá típicamente lugar en columnas de destilación.

55 En relación con la Figura 2 de los dibujos, se indica generalmente una realización más compleja del proceso de acuerdo con la invención mediante el número 50 de referencia. En la Figura 2 se han empleado, en la medida de lo posible, los mismos números de referencia que los usados en la Figura 1 para indicar las partes o características iguales o similares.

El proceso 50 incluye dos reactores, 12.1 y 12.2. Los reactores 12.1 y 12.2 están en serie en cuanto a la fase líquida



principal 14 y, por lo tanto, se proporciona un conducto 52 de transferencia de fase líquida para transferir fase líquida del reactor 12.1 al reactor 12.2. Sin embargo, en cuanto a la alimentación de etileno líquido, los reactores 12.1 y 12.2 están en paralelo de modo que la alimentación de etileno líquido entra en ambos reactores 12.1 y 12.2 por sus fondos a través del conducto 32.

5 Se transfiere fase líquida del reactor 12.1 al reactor 12.2 por medio del conducto 52 de transferencia de fase líquida (siendo proporcionado el impulso de transferencia por una diferencia de presión entre los reactores 12.1 y 12.2), antes de que se retire por medio del conducto 18 de retirada de fase líquida. Sin embargo, el etileno líquido y el propano líquido reciclados y la alimentación de etileno fresco introducida por medio del conducto 54 de alimentación de etileno gaseoso se alimentan en paralelo a los fondos de los reactores 12.1 y 12.2 por medio del conducto 32 de reciclado de etileno líquido.

10 Aunque no se muestra en la Figura 2, el proceso 50 puede incluir naturalmente una etapa de tratamiento tal como la etapa 20 de tratamiento para recuperar etileno y propano de la fase líquida retirada por medio del conducto 18 de retirada de fase líquida, así como otras etapas de tratamiento para recuperar y reciclar disolvente y para recuperar etileno sin reaccionar y propano no condensado del producto gaseoso retirado por medio del conducto 34 de producto gaseoso.

15 El solicitante ha llevado a cabo experimentos modelo en frío sobre un sistema de vaporización de butano para comprender los efectos de una vaporización rápida sobre un mezclamiento y una circulación másicos. El sistema de butano consistía en un recipiente de vidrio de 10 litros de capacidad lleno de agua, con un diámetro interno de 20 cm, al que se alimentaba butano líquido subenfriado a través de un único tubo de 6,35 mm. Se añadió una sustancia trazadora coloreada (permanganato potásico) para resaltar los patrones de flujo y las velocidades locales.

20 Cuando se alimentó simplemente el butano al agua, resultó evidente que todo el butano burbujeaba inmediatamente hacia arriba en forma de pluma desde el inyector, impartiendo muy poco mezclamiento al líquido por debajo de ese punto. Las zonas fuera de la pluma de butano ascendente mostraron poco flujo y poca turbulencia. Se pudieron discernir distintas zonas de mucho y poco mezclamiento dentro del reactor, evidenciado por la ausencia de burbujas en las regiones de poco flujo. Esto ha sido confirmado por los resultados de una simulación de CFD. Estos fenómenos explican el comportamiento de un reactor piloto para tetramerización hecho funcionar por el solicitante, creyéndose que la excesiva acumulación de polímero sobre la placa del fondo se debe a la poca turbulencia bajo el inyector de etileno que entra en el reactor a escala piloto desde el lateral.

25 Cuando el inyector de butano se dispuso de modo que el butano inyectado chocara contra una placa del fondo del recipiente de vidrio, se eliminaron las regiones de poco flujo e incluso se promovió la disipación de energía en la mayor parte del agua, como se evidenció por una distribución más uniforme del tamaño de las burbujas por todo el líquido. La masa líquida parecía turbia, lo que era indicativo de finas burbujas distribuidas por todo el líquido. Esto sugiere que, cuando se emplea el proceso de la invención, se debe tener una consideración cuidadosa en cuanto al modo en que se alimentan el etileno líquido y el propano líquido a la columna de burbujeo de fase líquida principal para asegurar una distribución uniforme de las burbujas de etileno y propano por toda la fase líquida principal.

30 El solicitante cree que el proceso 10, 50, según se ilustra, es menos susceptible de riesgo de obstrucción en comparación con los procesos convencionales para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo. Este riesgo de obstrucción para procesos de polimerización u oligomerización convencionales, particularmente aquellos que incluyen un agitador en el reactor, es un problema significativo. En la Figura 3 se ilustra la carga aumentada sobre un agitador frente al tiempo de funcionamiento operativo bajo las condiciones de reacción a causa de la precipitación de polímero sobre el agitador de una planta piloto de oligomerización en que se hace uso de una impulsión hidráulica. Se empleó etileno líquido como alimentación. Como se advertirá, la presión diferencial en la bomba de impulsión hidráulica aumenta con la carga creciente para mantener el agitador a una velocidad específica. Esta carga aumentada es causada por la obstrucción del agitador. En la Figura 4 se muestra que la desconexión del agitador de dicho reactor de planta piloto no es perjudicial para el perfil axial de temperaturas del reactor en dicho reactor. Aunque hay una oscilación de temperaturas cuando se desconecta el agitador, causada por un ajuste de control no optimizado, se advertirá que el perfil de temperaturas de cada uno de los termopares axialmente situados es consistente con los otros y permanece dentro de una estrecha tolerancia de temperatura.

35 Al utilizarse un medio refrigerante por evaporación adecuado, el proceso 10, 50, según se ilustra, permite el uso de agua de refrigeración de la instalación como medio de refrigeración para la condensación de la mayor parte de los componentes gaseosos retirados de la fase líquida principal. Esto evita la necesidad de una unidad de refrigeración externa para el condensador parcial 28, lo que proporciona una ventaja significativa en cuanto a capital y a coste de funcionamiento para el proceso 10, 50, según se ilustra, en comparación con los procesos convencionales para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo.

50

55

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para polimerizar u oligomerizar un hidrocarburo, proceso que incluye alimentar una sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida y un medio líquido refrigerante por evaporación a una fase líquida principal que incluye un producto polimérico u oligomérico mezclado con un catalizador;
- 5 dejar que al menos una porción de la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida y el medio líquido refrigerante por evaporación se vaporice para formar burbujas que suben a través de la fase líquida principal, polimerizándose u oligomerizándose la sustancia reaccionante hidrocarbonada para formar el producto polimérico u oligomérico, y efectuándose la eliminación de calor de la fase líquida principal mediante la evaporación tanto de la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida como del medio líquido refrigerante por evaporación;
- 10 dejar que componentes gaseosos que comprenden toda sustancia reaccionante hidrocarbonada vaporizada sin reaccionar y todo medio refrigerante vaporizado y todo producto gaseoso que se haya podido formar se separen de la fase líquida principal en un espacio superior por encima de la fase líquida principal;
- retirar los componentes gaseosos del espacio superior;
- enfriar los componentes gaseosos retirados del espacio superior, formándose sustancia reaccionante hidrocarbonada condensada y medio refrigerante condensado y producto gaseoso;
- 15 separar la sustancia reaccionante hidrocarbonada condensada y el medio refrigerante condensado del producto gaseoso y retirar el producto gaseoso;
- reciclar la sustancia reaccionante hidrocarbonada condensada y el medio refrigerante condensado hasta la fase líquida principal; y
- 20 retirar fase líquida que incluye producto polimérico u oligomérico de la fase líquida principal.
2. El proceso según la Reivindicación 1, en el que la fase líquida principal está contenida en un reactor de columna de burbujeo, creando las burbujas que suben una turbulencia en la fase líquida principal y produciendo también por ello un mezclamiento en la fase líquida principal.
3. El proceso según la Reivindicación 1, en el que la fase líquida principal está contenida en un reactor de depósito continuamente agitado.
- 25 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fase líquida principal incluye un disolvente inerte.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la eliminación de calor de la fase líquida principal es al menos predominantemente efectuada por medio del calor latente requerido para la evaporación del medio líquido refrigerante por evaporación y de la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida, alimentándose y reciclándose medio líquido refrigerante por evaporación y sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida suficientes a la fase líquida principal para compensar todo proceso exotérmico de la reacción, aproximándose por ello al comportamiento isotérmico, es decir, manteniéndose una temperatura constante en la fase líquida principal.
- 30 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida es una materia prima olefínica.
7. El proceso según la Reivindicación 6, en el que la materia prima olefínica comprende predominantemente  $\alpha$ -olefinas.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida que se alimenta a la fase líquida principal está subenfriada.
- 40 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida es etileno líquido, estando la fase líquida principal a una presión operativa de al menos 1000 kPa (a) y siendo la temperatura de la fase líquida principal entre 30 y 100 °C.
10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio refrigerante por evaporación es un hidrocarburo que actúa como una sustancia inerte en las reacciones de oligomerización o polimerización, y que actúa para aumentar la temperatura del punto de burbujeo de una mezcla o producto de condensación obtenidos al condensarse la sustancia reaccionante hidrocarbonada vaporizada y el medio refrigerante por evaporación vaporizado retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal, sin tener en cuenta otros componentes más ligeros que pudieran estar presentes en los componentes gaseosos retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal.
- 50

- 5 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio refrigerante por evaporación y la concentración del medio refrigerante por evaporación en la fase líquida principal se seleccionan para que la temperatura del punto de burbujeo de los componentes gaseosos retirados del espacio superior por encima de la fase líquida principal, a la presión a la que se enfrían los componentes gaseosos con fines de condensación, sea al menos 30 °C.
12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio refrigerante por evaporación es un componente inerte o mezcla inerte de componentes que no reacciona con componentes de la fase líquida principal, que tiene un punto de ebullición normal en el intervalo de -20 a -60 °C.
- 10 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio refrigerante por evaporación es seleccionado del grupo que consiste en propano, ciclopropano, clorodifluorometano, difluorometano, 1,1,1-trifluoroetano, pentafluoroetano, octafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, trifluorobromometano, clorotrifluoroetileno, cloropentafluoroetano, fluoruro de etilo, 1,1,1-trifluoroetano, cloropentafluoroetano, y mezclas de dos o más de estos.
- 15 14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fase líquida principal forma parte de una primera etapa de oligomerización, proceso que incluye alimentar la fase líquida retirada de la primera etapa de oligomerización a una segunda etapa de oligomerización que comprende fase líquida principal, y alimentar dicha sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida también a la fase líquida principal de la segunda etapa de oligomerización, para formar más producto polimérico u oligomérico, empleándose de este modo en el proceso al menos dos etapas de oligomerización en serie con respecto a la fase líquida principal, alimentándose sustancia reaccionante hidrocarbonada líquida fresca en paralelo a la fase líquida principal de cada etapa de oligomerización.
- 20 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio refrigerante por evaporación actúa también como un disolvente o diluyente inerte para limitar la incorporación del producto polimérico u oligomérico deseable a subproductos más pesados, sin que se añada otro disolvente a la fase líquida principal.

25

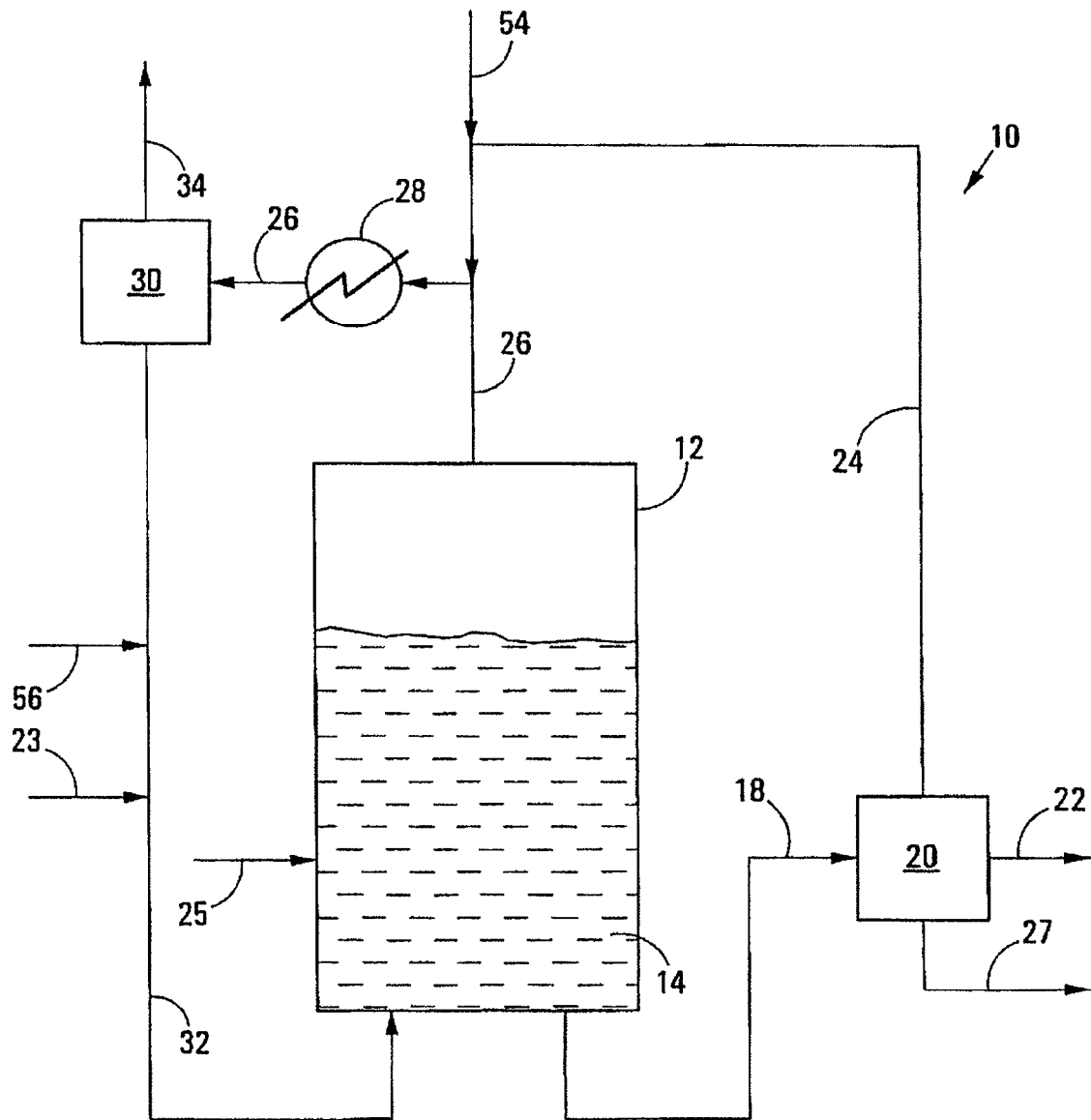


FIG 1

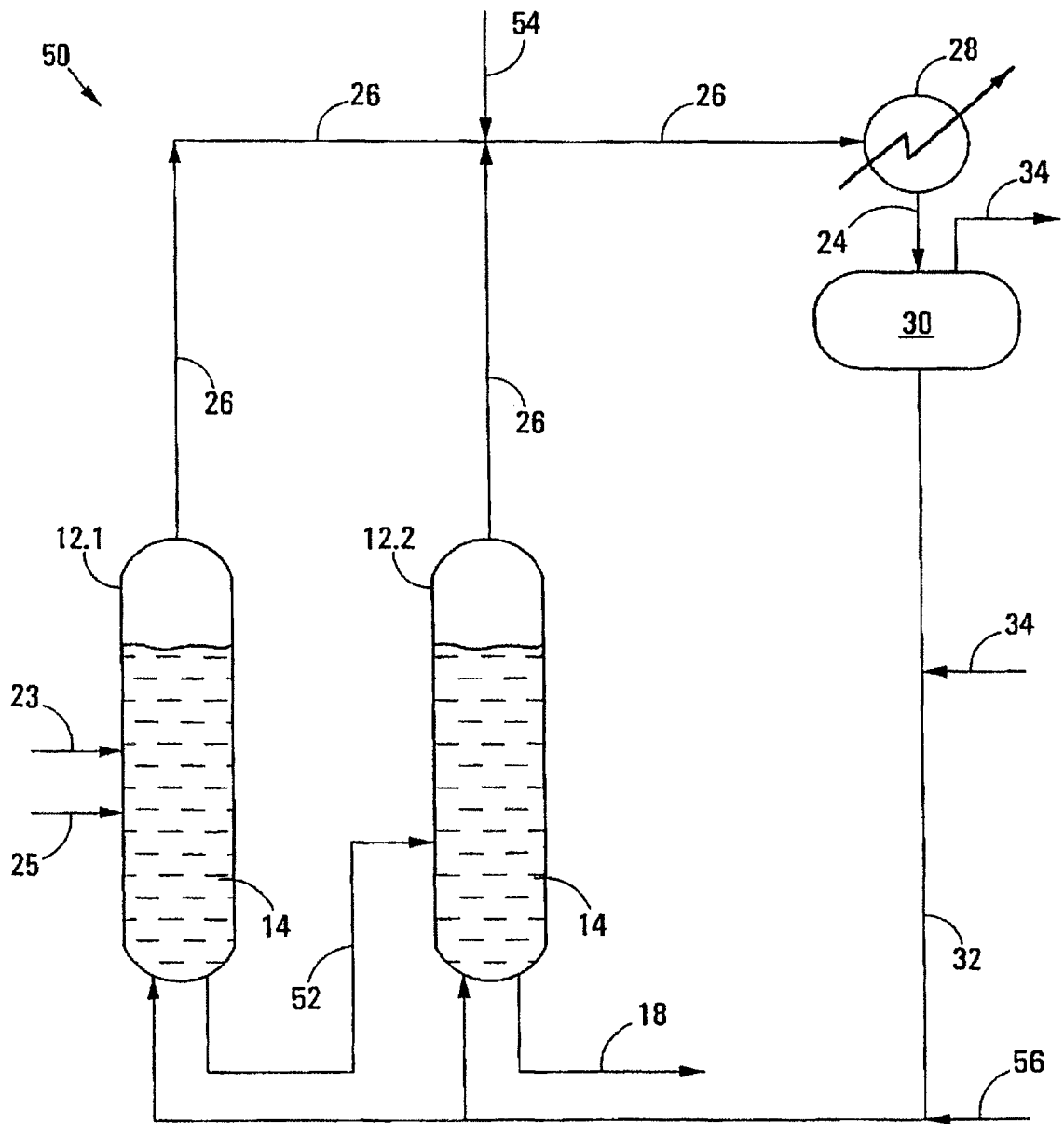


FIG 2

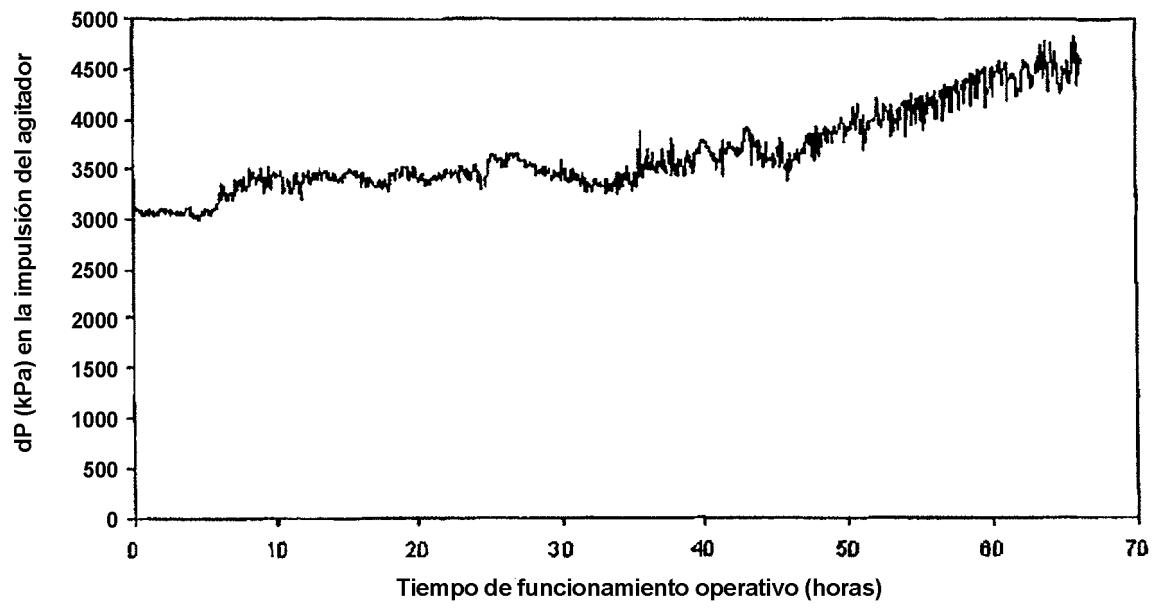


FIG 3

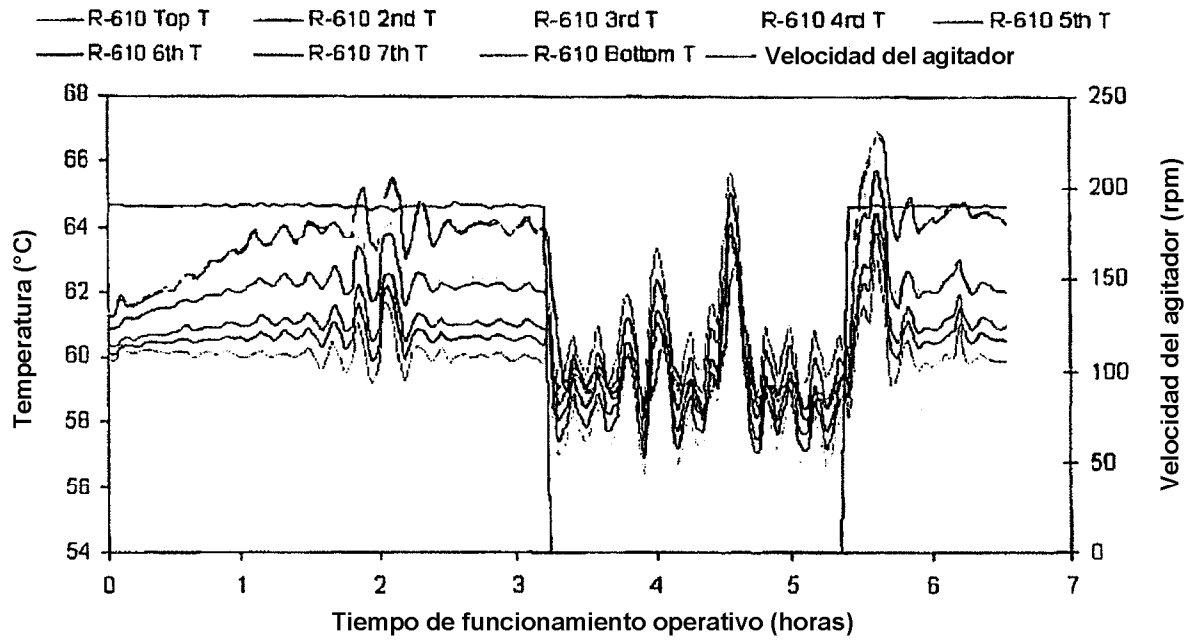


FIG 4

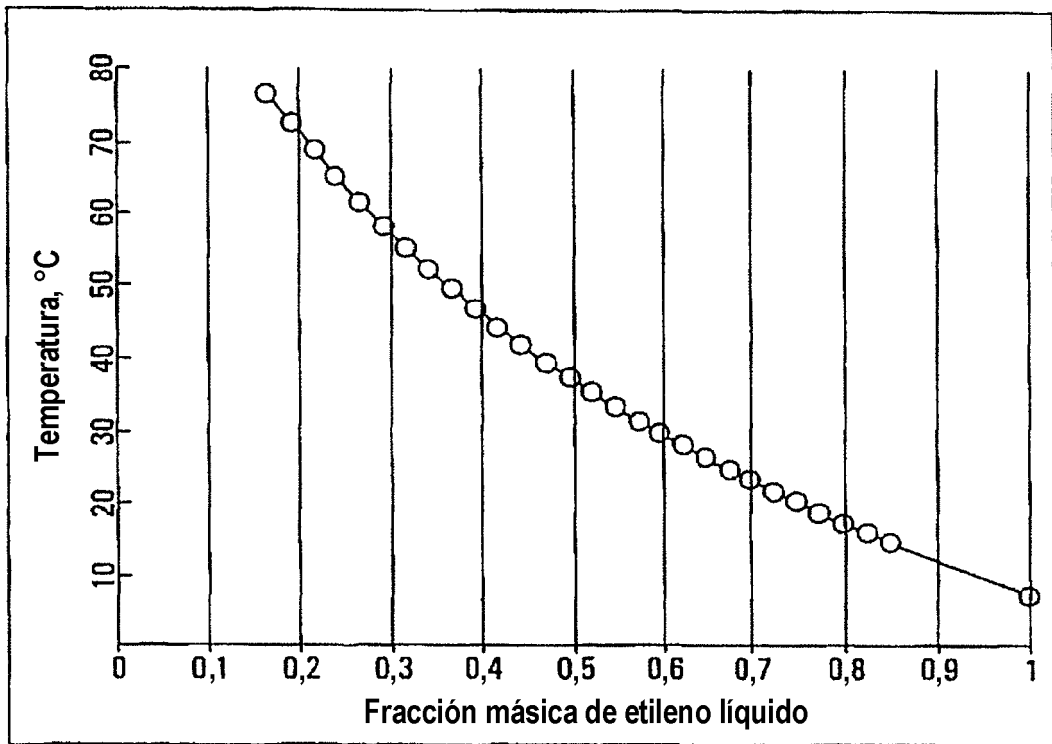


FIG 5



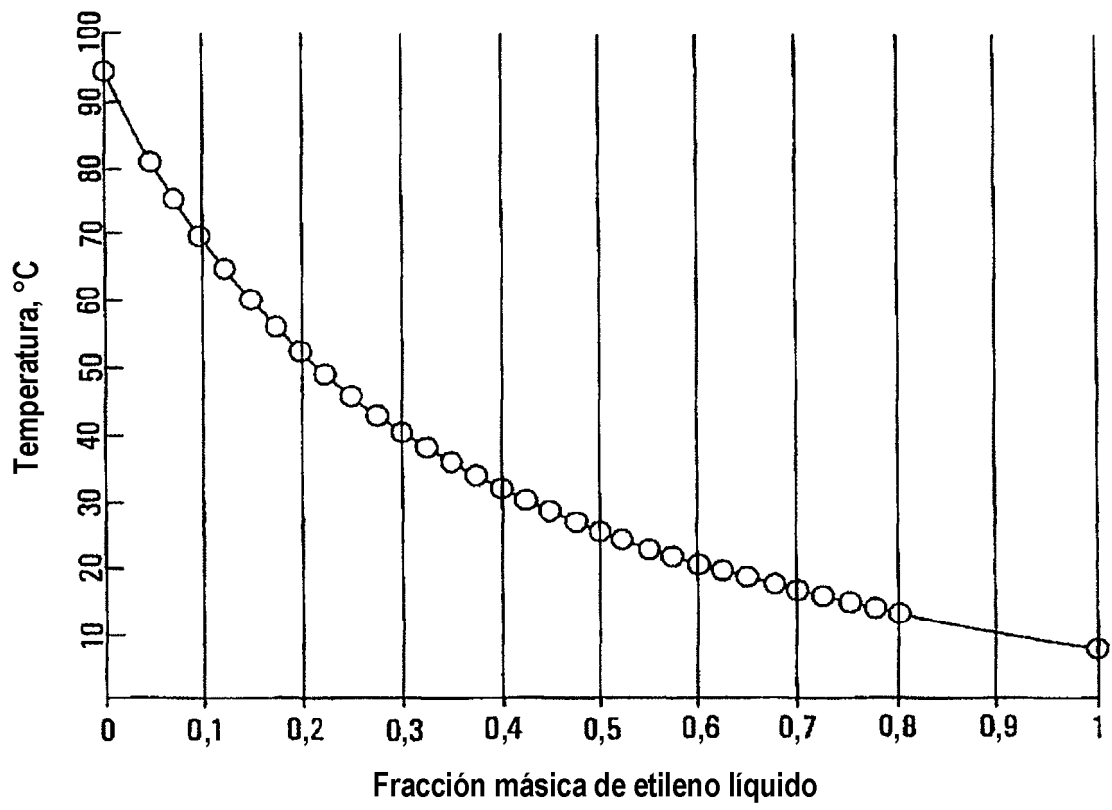


FIG 6