

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 430**

51 Int. Cl.:

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C07F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2013** **E 13154794 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2764915**

54 Título: **Método de purificación de un compuesto crudo de PNPNH**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2017

73 Titular/es:

LINDE AG (50.0%)
Klosterhofstraße 1
80331 Munich, DE y
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(50.0%)

72 Inventor/es:

ROSENTHAL, UWE;
MÜLLER, BERND;
PEULECKE, NORMEN;
HARFF, MARCO;
WÖHL, ANINA;
MEISWINKEL, ANDREAS;
BÖLT, HEINZ;
MÜLLER, WOLFGANG;
AL-HAZMI, MOHAMMED H.;
ALQAHTANI, ABDULLAH y
AZAM, SHAHID

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 624 430 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

Método de purificación de un compuesto crudo de PNPNH

5 La presente invención se refiere a un método de purificación de un compuesto crudo de PNPNH.

Los compuestos que tienen la estructura general PNPNH son sistemas de ligandos bien conocidos que pueden usarse exitosamente en un catalizador para la oligomerización de etileno. Aquí estos funcionan como ligandos para hacerse reaccionar preferiblemente con catalizadores de cromo. Junto con un co-catalizador adecuado al sistema es efectivo en la di-, tri- y/o tetramerización de etileno.

10 Por ejemplo, el documento EP 2 239 056 B1 describe una composición de catalizador y un proceso para la di-, tri- y/o tetramerización de etileno. La composición de catalizador comprende un compuesto de cromo, un ligando de la estructura general $R_1R_2PN(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ y un co-catalizador que actúa como activador. Los sustituyentes del ligando R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de un número de grupos funcionales que comprenden (entre otros) alquilo de C_1 - C_{10} , arilo y arilo sustituido. La fuente de cromo se selecciona de $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetato de $Cr(III)$, octanoato de $Cr(III)$, hexacarbonilo de Cr , 2-etilhexanoato de $Cr(III)$ y (benceno)tricarbonilo de cromo (THF = tetrahidrofurano). El co-catalizador o activador se selecciona de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxano o mezclas de los mismos.

20 Una opción preferida de los componentes del catalizador comprende $CrCl_3(THF)_3$ como fuente de cromo, trietilaluminio como activador y $(Ph)_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H$ como ligando para el complejo catalíticamente activo (esta estructura se muestra en la figura 1; Ph = grupo fenilo, i-Pr = grupo isopropilo). Este ligando presenta el típico segmento principal de PNP-NH, lo cual es porqué esta clase de compuestos, independientemente de la naturaleza precisa de su sustituyentes, con frecuencia se denomina "ligando PNPNH".

25 El documento WO 2009/006979 A2 describe sistemas catalizadores esencialmente modificados del tipo general ya divulgado en el documento EP 2 239 056 B1. Estos sistemas modificados se aprovechan de los mismos ligandos de tipo PNPNH. Sin embargo, ahora se adiciona un "modificador" al sistema que se selecciona de (pero no se limita a) sales de amonio o de fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ (con $E = N$ o P , $X = Cl$, Br o I y $R =$ alquilo, cicloalquilo, acilo, arilo, alqueno, alquino, etc.).

30 Las realizaciones preferidas de la invención divulgada en el documento WO 2009/006979 A2 incluyen, por ejemplo, modificadores tales como cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetraetilamonio -monohidrato, clorhidrato de trietilamina, etc. Como modificador de "tipo $[ER_4]X$ " también puede usarse ventajosamente el cloruro de dodeciltrimetilamonio debido a su bajo precio, suministro abundante y buena solubilidad en la solución de reacción

35 De hecho, el comportamiento de coordinación específicamente diseñado de los ligandos PNPNH es en gran medida el origen de las altas selectividades de los complejos de cromo catalíticamente activos. Claramente, las altas selectividades de producto son de gran importancia para la viabilidad económica del proceso industrial.

40 Por supuesto, una alta selectividad da lugar directamente a una minimización de los productos secundarios no deseados en el proceso industrial de oligomerización. Por lo tanto es evidente que los "ingredientes clave" del catalizador tienen que producirse a escala industrial con la mayor calidad posible.

45 El procedimiento de laboratorio para la preparación del ligando PNPNH, tal como se demuestra en el ejemplo 1 más adelante, da un material de buena calidad. Se supone que el hexano es un buen solvente de re-cristalización debido a sus propiedades no polares.

50 Usando el ligando de la síntesis a escala de banco de laboratorio en ensayos catalíticos estandarizados de la trimerización del etileno en 1-hexeno, es fácilmente posible obtener rendimientos generales de 1-hexeno de 91-93% en peso con purezas de 1-hexeno de 99.0-99.3 %, con una formación de cera/polímero difícilmente detectable.

55 Al transferirse a una escala industrial, no obstante, este procedimiento de laboratorio necesita por lo regular algunas modificaciones para cumplir los requisitos impuestos por condiciones límites en un ambiente industrial. Por ejemplo, con el fin de impedir puntos calientes en la masa de reacción puede ser aconsejable cambiar la secuencia de dosificación y/o la velocidad de dosificación de algunos de los ingredientes. Además, temperaturas de reacción que sean tan bajas como $-40^{\circ}C$ muy probablemente terminarán siendo desfavorables o incluso no factibles a escala industrial. Además, los solventes pueden tener que reciclarse.

60 Incluso después de optimización del procedimiento de producción de ligandos a escala industrial, no parece ser posible lograr una calidad de ligando, es decir pureza, comparable con el producto sintetizado usando el procedimiento de laboratorio.

Uno de los problemas más graves en todos los procedimientos de oligomerización conocidos a escala industrial es la formación de subproductos de cadena larga tales como ceras y polietileno. Claramente, esto conduce a un ensuciamiento frecuente del equipo, tal como las superficies internas del reactor, los intercambiadores de calor, etc. además, la formación de cera o polímero puede conducir al taponamiento de tuberías, válvulas, bombas y otro equipo, lo cual hace frecuente las paradas de la planta para purgar/limpiar y mantener el equipo necesario.

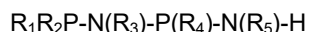
La velocidad de formación medida de ceras/polímeros tiene que considerarse en el diseño de una planta comercial de oligomerización de etileno. Las medidas de minimización adecuadas y procedimientos de manejo de estos subproductos no deseados son inevitables a fin de permitir la operación comercialmente exitosa de la planta.

Al tomar en cuenta, como ya se ha señalado antes, que una alta selectividad da lugar directamente a una minimización de productos secundarios no deseados en este proceso industrial, los "ingredientes clave", es decir especialmente ligando, tienen que producirse a escala industrial con la calidad más alta posible.

El intento de purificar el compuesto crudo de PNPNH mediante destilación al vacío usando un evaporador de capa delgada resultó ser bastante infructuoso puesto que casi no hubo un efecto de separación entre el ligando y las impurezas.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para purificar un compuesto crudo de PNPNH (ligando). Este método será fácilmente realizable con sólo unos pocos pasos de proceso.

Este objeto se logra por medio del método reivindicado que es un método para purificar un compuesto crudo de PNPNH de la estructura general



en la cual R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo de C_1 - C_{10} , alquilo sustituido de C_1 - C_{10} , arilo de C_6 - C_{20} y arilo sustituido de C_6 - C_{20} , o cualquier derivados cíclico en el cual al menos uno de los átomos de P o de N de la estructura de PNPNH es un miembro de un sistema de anillo y el sistema de anillo se forma a partir de uno o más compuestos constituyentes de la estructura de PNPNH mediante sustitución, el cual comprende los pasos de:

(i) lavar una suspensión que comprende el compuesto crudo de PNPNH y etanol a una temperatura de aproximadamente 0-25°C;

(ii) agitar la suspensión por medio de un agitador o un amasador;

(iii) separar el compuesto de PNPNH, en cuyo caso el etanol se retira secando a 10-50°C a un vacío de 5.0-500 milibares;

en cuyo caso la relación en peso de etanol/ligando es de 5.0-0.1.

Preferiblemente, la relación en peso de etanol/ligando es de 1.0-0.3.

Preferiblemente, el lavado de suspensión en el paso i) es a una temperatura de aproximadamente 15-25°C.

Preferiblemente el etanol se retira en el paso iii) secando a 15-25°C, a un vacío de 10-100 milibares.

También se describe un método que comprende los pasos de:

a) disolver el compuesto crudo de PNPNH en un alcohol de C_1 - C_{10} o una mezcla de los mismos con calentamiento;

b) enfriar la solución obtenida en el paso a),

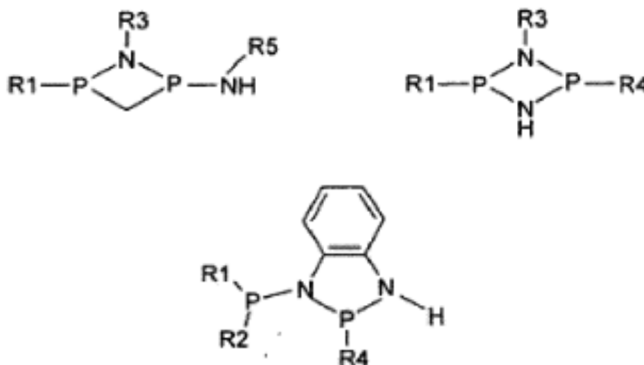
c) precipitar el compuesto de PNPNH, separar secar opcionalmente.

En el alcance de la presente invención, debe entenderse que el término PNPNH representa la estructura general $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$.

La presente invención se refiere a la purificación de un compuesto crudo de PNPNH. Puesto que en cierto modo el término "crudo" puede ser abierto y poco claro, el método de la presente invención ha de entenderse en el sentido que el compuesto de PNPNH que se obtiene después de haberse tratado mediante el método de la invención tiene una pureza superior que el material inicial. Esto significa que no es relevante la medida de pureza del material inicial "crudo", en tanto el producto final obtenido tenga una pureza superior que el material inicial.

Como puede entenderse, puede utilizarse cualquier derivado cíclico del compuesto de PNPNH; en tal caso, al menos uno de los átomos de P o N de la unidad de PNPNH es un miembro del anillo y el anillo se forma a partir de uno o más compuestos constituyentes mediante sustitución, es decir eliminando formalmente por compuesto constituyente dos grupos enteros R_1 - R_5 (tal como se han definido) o H, un átomo de cada uno de los dos grupos R_1 - R_5 (tal como se han definido) o un grupo completo R_1 - R_5 (tal como se han definido) o H y un átomo de otro grupo R_1 - R_5 (tal como se ha definido), y uniendo los sitios insaturados de valencia, creados formalmente de esa manera, por un enlace covalente por compuesto constituyente para suministrar la misma valencia que estaba presente inicialmente en un sitio dado.

Derivados cíclicos adecuados pueden ser tal como sigue:



En consideración del método descrito (no reivindicado):

Un solvente preferido para disolver el compuesto crudo de PNPNH en el paso a) puede seleccionarse de tolueno, n-hexano, ciclohexano, 1-hexeno o mezclas de los mismos, preferiblemente tolueno.

La separación en el paso c) puede lograrse preferiblemente mediante filtración o centrifugación. El lavado opcional puede hacerse con solvente puro.

Preferiblemente, el compuesto crudo de PNPNH se disuelve en el paso a) en alcohol de C_1 - C_5 , preferiblemente etanol.

Más preferiblemente, la relación en peso de etanol/ligando es de 5.0-0.1, preferiblemente de 1.0-0.3.

Se prefiere más que el calentamiento en el paso a) sea a una temperatura de aproximadamente 50-100°C.

De modo más preferido, la solución en el paso b) se enfría a una temperatura entre -20 - +20°C, preferiblemente 0-10°C.

De modo más preferido, los cristales de semillas de PNPNH se añaden antes o en el paso b) y/o c).

En una realización preferida, el precipitado obtenido en el paso c) se lava con alcohol de C_1 - C_5 , preferiblemente a una temperatura de 0-25°C, y luego se seca a 10-50°C, preferiblemente a 15-25°C, a un vacío de 5.0-500 milibares, preferiblemente de 10-100 milibares.

El método de la invención produce un polvo cristalino blanco con un punto de fusión de 56 °C. El ligando purificado puede usarse directamente en un proceso de oligomerización selectiva de etileno.

Se ha encontrado sorprendentemente que la calidad/pureza del sistema de ligando en un proceso para oligomerización de etileno es esencial para evitar la formación de cera/polietileno. Pueden lograrse formaciones de PE/cera de menos de 0.30 por ciento en peso, con base en la cantidad total de oligómeros/polímeros obtenidos en un proceso de este tipo, mientras que sistemas de ligando preparados de acuerdo con el estado de la técnica dieron lugar a una formación de polietileno/cera de cantidades significativamente superiores.

Se ha encontrado sorprendentemente además que el material crudo del ligando puede recrystalizarse exitosamente a partir de alcoholes de C_1 - C_{10} , especialmente etanol. El etanol puede considerarse como "agua R-sustituida" (R = etilo) y se sabe que el ligando no es totalmente estable frente a la hidrólisis, especialmente en presencia de trazas de ácidos. Sin embargo, se ha encontrado que preferiblemente en condiciones propias de re-cristalización y por medio de control cinético cuidadoso, la alcoholisis análoga a la hidrólisis puede frenarse en una medida más que suficiente para forzar un efecto de purificación muy satisfactorio.

Utilizar el ligando purificado de PNPNH, obtenido de acuerdo con la presente invención en la oligomerización de etileno, proporciona una fuerte reducción de la cera como producto secundario y de la formación de polietileno, una extensión del tiempo de funcionamiento del equipo para oligomerización, paradas menos frecuentes para purgar, limpiar y mantener, la mitigación del ensuciamiento de los equipos, menos probabilidades de condiciones anormales de operación debido a equipo taponado y, en resumen, un mejoramiento de la operatividad de la planta en general.

Como un hecho aún más sorprendente, se ha encontrado que ninguno de los otros posibles candidatos a "factores clave", es decir los factores clave que influyen en la formación de cera/polietileno, mostró ningún efecto significativo o discernible en la formación de polímeros. Dichos factores clave adicionales pueden ser, por ejemplo, las razones mecánicas intrínsecas vinculadas con el mecanismo de metalociclo que se considera como el origen de la alta selectividad hacia los oligómeros preferidos, las impurezas metálicas introducidas como cantidades traza de Fe, Ni, Ti, Zr, etc., junto con los componentes del catalizador, las reacciones heterogéneas inducidas por la superficie en la superficie interior del reactor, las especies de hidruro de cromo, los mecanismos de polimerización por radicales libres o los estados de oxidación desfavorables del cromo.

Ventajas y características adicionales de la presente invención se ilustran ahora en la siguiente sección de ejemplos con referencia a los dibujos acompañantes, en cuyo caso

la figura 1 muestra la estructura química de $\text{Ph}_2\text{P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H}$;

la figura 2 muestra una visión de conjunto de algunas impurezas encontradas en el ligando crudo de $\text{Ph}_2\text{P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H}$ después de síntesis (véase ejemplo 1).

Como punto de partida para un método de purificación efectivo para el compuesto de PNPNH se puso un esfuerzo considerable en la investigación de la naturaleza química de las impurezas. La naturaleza de algunas de estas impurezas, tal como han sido identificadas en el material crudo después de síntesis por medio de $\text{RMN-}^{31}\text{P}$ y/o espectroscopia de masas, se muestran en la figura 2 más adelante. Estas impurezas fueron detectadas y caracterizadas durante un escalamiento del método de laboratorio a escala industrial (aproximadamente 20-100 kg por lote) usando $\text{RMN-}^{31}\text{P}$ y/o espectrometría de masas. La cantidad de cada impureza en el material de ligando crudo varía de acuerdo con la historia de la muestra de ligando crudo. Algunas de las impurezas se originan de la síntesis misma, otras son productos de reacción con cantidades de trazas de oxígeno o de agua. El hecho que el ligando sea susceptible al agua y al aire/oxígeno también es importante para el procedimiento de purificación puesto que tiene que impedirse preferiblemente cualquier contacto con agua y oxígeno.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del ligando, escala de laboratorio

Preparación de bis(isopropil-amino-)fenilfosfina (NPN)

A una solución agitada de isopropilamina (30 ml, 352 mmol) en éter dietílico dieetilether (250 ml), se adicionó diclorofenilfosfina (9.63 ml, 71 mmol, disuelta en 50 ml éter dietílico) a 0°C por un período de 30 min. Después de agitar por un total de 72 horas se filtró la solución. El residuo se lavó con éter dietílico y se retiró el solvente al vacío. El aceite restante fue destilado a 0.2 Torr/76-78°C para dar un líquido incoloro con un rendimiento del 33% (5.3 g). $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR: 49.0 ppm.

Preparación de $(\text{Ph})_2\text{PN(i-Pr)P(Ph)NH(i-Pr)}$ (PNPN-H)

Una solución de la especie de NPN (2.4 g, 10.7 mmol) en tetrahidrofurano (10 ml) fue adicionada gota a gota a una solución agitada de trietilamina (6 ml) y clorodifenilfosfina (2.36 g, 10.7 mmol) en THF (40 ml) a -40°C. Después de agitar adicionalmente durante 24 horas a temperatura ambiente la sal de dimetilamonio fue filtrada y el residuo fue disuelto en n-hexano, filtrada nuevamente y la solución fue mantenida a -30°C para cristalización. Rendimiento 52% (2.3 g, 5.6 mmol). $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$: 41.2, 68.4 (ancho).

Ejemplo 2 (no es un ejemplo de la invención reivindicada):

Recristalización en etanol

Para la recristalización se mezcla el material crudo de ligando de 75 – 80 % en peso de pureza con etanol en una relación en peso de etanol/ligando de 5.0 - 0.1, preferencialmente de 1.0 - 0.3 a temperatura ambiente y luego se calienta mientras se agita hasta obtener una solución transparente sin sólidos. A continuación se enfría rápidamente la solución a temperaturas entre -20 y +20°C, preferencialmente a 0 - 10°C, acelerando la precipitación poniendo en contacto la solución con cristales semilla de PNPNH, si es necesario. Luego, el sólido se separa mediante filtración o centrifugación y se lava con etanol a 0 - 25°C.

Finalmente, se retira el etanol secando a 10-50°C, preferencialmente a 15-25°C a un vacío de 5.0-500 mbar, preferencialmente a 10-100 mbar.

Ejemplo 3

Lavado con etanol

De modo alternativo puede aplicarse un procedimiento de lavado con etanol. De acuerdo con ese procedimiento, el material crudo se mezcla con etanol en una relación en peso de etanol/ligando de 5.0 - 0.1, preferencialmente de 1.0 - 0.3 a temperatura ambiente (20°C). La suspensión se agita luego por medio de un agitador o un amasador.

A continuación el ligando sólidos de PNPN-H es separado mediante filtración o centrifugación y secado en las mismas condiciones que en el procedimiento de recristalización.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo):

Una oligomerización de etileno estándar (trimerización a 1-hexeno) se llevó a cabo y se utilizaron ligandos preparados mediante diferentes técnicas de purificación. Se midió la formación de polietileno/cera. Los resultados se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Correlación entre la pureza del ligando (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H y la formación de polietileno/cera durante la trimerización de etileno a 1-hexeno, medida en un ensayo de desempeño estándar. Las condiciones de reacción estándar son: P_{etileno} = 30 bar, T = 50°C, co-catalizador = trietilaluminio, modificador = cloruro de dodeciltrimetilamonio, tiempo de residencia = 60 min, [Cr] = 0.3 mmol/l, [ligando]/[Cr] = 1.75, [Al]/[Cr] = 25, [Cl]/[Cr] = 8 (todas las relaciones en unidades polares).

	Técnica de purificación de ligando	Apariencia	Pureza (RMN ³¹ P, GC), % en peso	Formación de polietileno/cera durante trimerización catalítica de etileno (condiciones de reacción estándar), % en peso
1	PNPN-H crudo directamente de síntesis a escala industrial	Líquido amarillo de alta viscosidad ("similar a la miel")	75 -80	1.0 -1.5
2	PNPN-H destilado (evaporador de película delgada a baja presión)	Líquido amarillo de alta viscosidad ("similar a la miel")	86 -87	0.8 -1.0
3	Re cristalización de PNPN-H en solución de hexano	Polvo blanco cristalino	98.6	< 0.55
4	Re cristalización de PNPN-H en solución de etanol	Polvo blanco cristalino, punto de fusión 56°C	99.2	< 0.25
% en peso, con base en cantidades totales de oligómeros/polímeros obtenidos				

REIVINDICACIONES

1. Un método para purificar un compuesto crudo de PNPNH de la estructura general



en la cual R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son independientemente halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo de C_1-C_{10} , alquilo sustituido de C_1-C_{10} , arilo de C_6-C_{20} y arilo sustituido de C_6-C_{20} , o cualquier derivados cíclico, en el cual al menos uno de los átomos de P o N de la estructura PNPN-H es un miembro de un sistema de anillo y el sistema de anillo se forma a partir de uno o más compuestos constituyentes de la estructura PNPNH mediante sustitución, el cual comprende los pasos de:

(i) lavar una suspensión que comprende el compuesto crudo de PNPNH y etanol a una temperatura de aproximadamente 0-25°C;

(ii) agitar la suspensión por medio de un agitador o un amasador;

(iii) separar el compuesto de PNPNH, en cuyo caso el etanol se retira secando a 10-50°C a un vacío de 5.0-500 milibares;

y la relación en peso de etanol/ligando es de 5.0-0.1.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la relación en peso de etanol/ligando es de 1.0-0.3.

3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual el lavado de suspensión en el paso i) es a una temperatura de aproximadamente 15-25°C.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual el etanol se retira en el paso iii) secando a 15-25°C, a un vacío de 10-100 milibares.

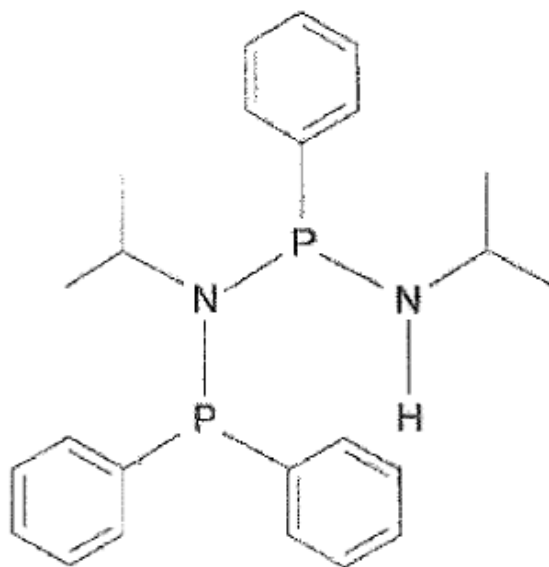


Figura 1

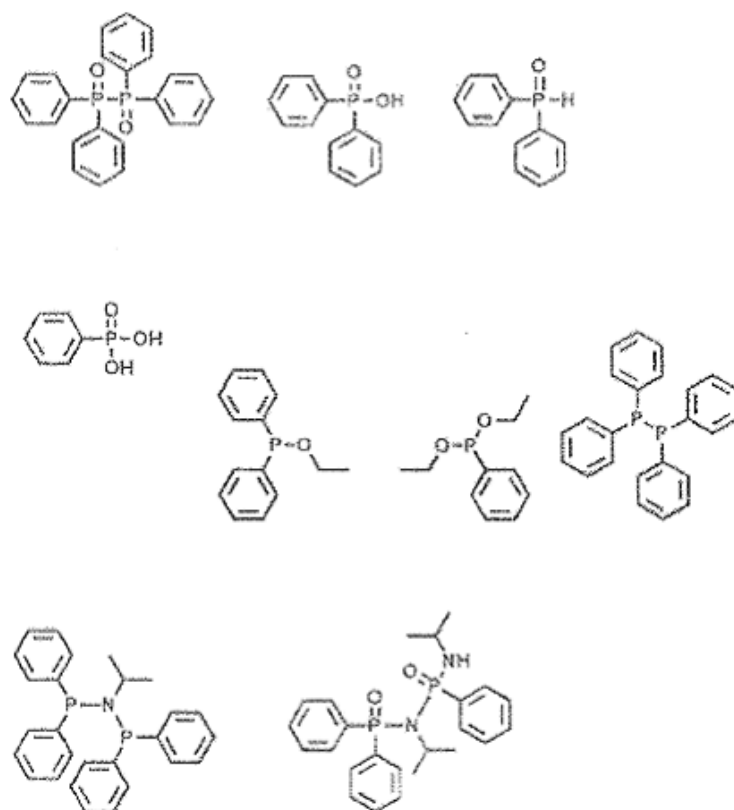


Figura 2