

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 154**

51 Int. Cl.:

C07C 2/36	(2006.01)
B01J 31/16	(2006.01)
B01J 31/18	(2006.01)
C07C 1/08	(2006.01)
C07C 2/08	(2006.01)
C08F 4/02	(2006.01)
C08F 10/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2013 PCT/EP2013/001658**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14008964**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2013 E 13727521 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2872468**

54 Título: **Método para la oligomerización de etileno**

30 Prioridad:

10.07.2012 EP 12175732

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.01.2018

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(50.0%)
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA y
LINDE AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WÖHL, ANINA;
MÜLLER, WOLFGANG;
BÖLT, HEINZ;
MEISWINKEL, ANDREAS;
HARFF, MARCO;
WELLENHOFER, ANTON;
HOFMANN, KARL-HEINZ;
ZANDER, HANS-JÖRG;
ILIJAS, ABDULJELIL;
KHURRAM, SHAHID;
AZAM, SHAHID y
AL-QAHTANI, ABDULLAH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 651 154 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 para la oligomerización de etileno

La presente invención se refiere a un método para la oligomerización de etileno.

Los métodos para la oligomerización de etileno en los que se usan diversas composiciones de catalizador son muy conocidos dentro de la técnica. Normalmente, si se utilizan catalizadores muy inespecíficos, se obtiene una amplia distribución de producto a partir de olefinas de C4 o superiores e incluso materiales poliméricos. Las alfa olefinas lineales superiores y los materiales poliméricos pueden causar el atasco y la obstrucción del reactor de oligomerización y las tuberías que se conectan con el mismo. Recientemente, se han desarrollado composiciones de catalizador para la oligomerización de etileno que son más específicas, por ejemplo, para trimerización o tetramerización, que tienen así como resultado una distribución del producto más estrecha pero que, sin embargo, siguen produciendo materiales poliméricos y alfa olefinas lineales superiores.

En la patente estadounidense US 5 856 610 A se divulga un proceso para producir un copolímero de etileno-alfa-olefina que comprende las siguientes etapas: 1) someter el etileno a una reacción de oligomerización en presencia de un catalizador de oligomerización para convertir una parte del etileno en alfa olefina y obtener así una solución de reacción, un gas de reacción o una mezcla de la solución de reacción y el gas de reacción que contiene dicha alfa-olefina y etileno sin reaccionar; 2) destilar la solución de reacción, el gas de reacción o la mezcla de la solución de reacción y el gas de reacción para obtener una mezcla que consiste principalmente en etileno y alfa-olefina desde la parte superior de la columna de destilación para que al menos 95 % en peso de la mezcla obtenida desde la parte superior de la columna de destilación consista en etileno y alfa-olefina; y 3) alimentar un material de partida que comprende la mezcla obtenida en la etapa 2 en un reactor de polimerización, copolimerizando así el etileno y la alfa-olefina en presencia de un catalizador de polimerización para obtener un copolímero de etileno-alfa-olefina. Asimismo, se divulga que la oligomerización de etileno se lleva a cabo en presencia de butano reciclado en condiciones que permiten un contenido de olefinas recicladas de 50 % en peso. Como sistemas de catalizador de oligomerización, se divulga por ejemplo un sistema de catalizador que comprende una combinación de un compuesto de cromo, un compuesto que contiene pirrol y un metal alquilo o un sistema de catalizador que comprende un compuesto de cromo, un compuesto que contiene pirrol y un metal alquilo y un halógeno.

En la patente europea EP 2 106 854 A se divulga un catalizador para la oligomerización de etileno, un método para su preparación y un proceso para su uso para oligomerización. En particular, un catalizador para la oligomerización de etileno que comprende un soporte sólido funcionalizado; un ligando inmovilizado sobre el soporte sólido por una unión química, en el que el ligando inmovilizado tiene la estructura $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-Y$ -soporte o $(R_1)(R_2)P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-P(R_6)-Y$ -soporte, en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan independientemente entre un grupo alifático, un grupo arilo, un grupo amino y un grupo trietilsililo e Y es el grupo funcional del soporte o un derivado del mismo; y un compuesto de cromo, en reacción con el ligando.

En la patente internacional WO 2009/006979 A2 se describe un proceso y un sistema de catalizador correspondiente para la di-, tri-, y/o tetramerización de etileno, basado en un complejo de cromo con un ligando heteroatómico, normalmente caracterizado por una cadena principal PNPNH y activado por un compuesto de órgano-aluminio, como, p.ej., trialkilaluminio o metilaluminoxano. Entre otras posibles realizaciones de la presente invención, preferentemente se utiliza $CrCl_3(thf)_3$ (thf = tetrahidrofurano) como fuente de cromo.

En la patente europea EP 2 239 056 A1 se describe una composición de catalizador y un proceso para oligomerización, en particular, para trimerización selectiva de etileno en 1-hexeno utilizando una modificación del sistema de catalizador divulgado en la patente internacional WO 2009/006979 A2. Si bien se basan también en tipos de ligandos caracterizados por la cadena principal PNPNH, estos sistemas modificados presentan unas claras ventajas con respecto a las composiciones de catalizador originales en lo que se refiere a la estabilidad, la actividad, la selectividad y la ventana de tolerancia operativa en lo que respecta a los parámetros de proceso en un entorno técnico.

De acuerdo con la patente europea EP 2 239 056 A1, se utilizan modificadores que contienen halógeno en combinación por ejemplo con $Cr(acac)_3$ (acac = acetilacetato), el ligando PNPNH y trietilaluminio como activador. Los activadores típicos son p.ej., halogenuros, preferentemente cloruros, de tetrafenilfosfonio o tetraalkilamonio. A diferencia de los sistemas de catalizador en los que se utiliza $CrCl_3(thf)_3$ como fuente de cromo, estos sistemas modificados permiten un ajuste libre e independiente de la relación cromo/halógeno/aluminio. Esto es una estrategia muy ventajosa ya que las investigaciones mecánicas básicas han demostrado que el halógeno es un constituyente indispensable de las especies catalíticamente activas, que influye por tanto en el comportamiento catalítico global.

Una distribución del producto de oligómero típica del sistema de catalizador que se ha mencionado es:

C4	2,9 % en peso
C6	91,4 % en peso (>99,0 % en peso) 1-hexeno
C8	0,5 % en peso

C10 5,1 % en peso
 ≥ C12 0,1 % en peso

5 En la Fig. 1 se muestra un proceso típico para una tecnología de oligomerización de etileno homogéneamente catalizada de la tecnología anterior.

10 Se transfiere el sistema de catalizador homogéneo 1 junto con el disolvente 2 (p.ej., tolueno) al reactor 3. Se forman alfa-olefinas lineales, principalmente 1-hexeno, por trimerización de etileno disuelto en la fase líquida. Dentro del reactor, hay que eliminar el calor de reacción de la reacción exotérmica y se ha de realizar una transferencia de fase rápida del etileno gaseoso al disolvente. Se conciben varios tipos de reactores. Algunos ejemplos son:

15 1. Reactor de columna de burbujeo: para evitar superficies internas de intercambio de calor, se puede utilizar etileno como material de alimentación de reacción y como medio de refrigeración. Simultáneamente, se consigue el mezclado elevando las burbujas por encima de una placa rociadora adecuada.

2. Reactor de bucle con intercambiador de calor externo.

3. Reactor de flujo tapón: se puede eliminar el calor de reacción a través de la pared del reactor.

20 Un reactor preferente para la oligomerización de etileno es un reactor de columna de burbujeo. Se introduce etileno a través de un sistema de distribución de gas hasta la sección de la parte inferior, mientras que las OAL pesadas líquidas, junto con el disolvente y el catalizador, se retiran de la parte inferior. La reacción de oligomerización es muy exotérmica. Al eliminar este calor con el etileno, se eliminan las superficies de intercambio térmico dentro del área de reacción, que estarían sujetas a una obstrucción intensa. Una parte de las α -olefinas lineales formadas, que son
 25 gaseosas en las condiciones de reacción, se condensa en la parte superior del reactor y sirve como reflujo para fines de refrigeración, aprovechando la ventaja de su correspondiente calor de evaporación. Las condiciones de evaporación típicas son: 30 -70 °C a 10-100 bar.

30 Después de la sección de reacción, se alimenta el producto líquido que incluye el disolvente (p.ej., tolueno) con el etileno disuelto, a una sección de separación. En una primera columna 4 se separa el etileno sin consumir del producto y el disolvente. Se recicla el etileno retornando al reactor a través del conducto 5. En el conducto 5 puede tener lugar el pulido de etileno 6. Las fracciones más pesadas son encaminadas hacia la siguiente separación 7 en la que se dividen en diferentes fracciones (C4, C6, disolvente, C8, C10, >C12). Se recupera el disolvente y se vuelve a reciclar retornando al reactor.

35 Partiendo de la clase de sistemas de catalizador modificados que son muy ventajosos, tal como se describen por ejemplo en la patente europea EP 2 239 056 A1, surge la cuestión de cómo diseñar un proceso económico para la oligomerización de etileno, especialmente, la trimerización selectiva de etileno en 1-hexeno. A este respecto se han considerado los siguientes retos:

40 1. Hay que eliminar el calor de reacción de la reacción exotérmica desde el reactor. Dado el hecho de que el catalizador es muy sensible a las altas temperaturas, es preferente mantener una temperatura de reacción comprendida entre 30 y 70 °C y controlarla con mucha precisión. Al formarse pequeñas cantidades de polietileno durante la reacción, las superficies de intercambio de calor interno tienden a obstruirse. Esto conduce inevitablemente a un funcionamiento inestable y/o poco seguro del reactor durante periodos en los que está en
 45 marca, únicamente muy limitados. Por lo tanto, se deberán evitar superficies de intercambio de calor internas.

50 2. Lamentablemente, la formación de polímero u oligómeros de alto peso molecular no se puede evitar completamente durante la oligomerización de etileno ya que es un canal de reacción secundaria inherente. Estos materiales sólidos pueden disolverse o suspenderse en el producto líquido y, así, pasar finalmente hasta la sección de separación o se pueden depositar en la superficie interior del reactor y su equipo periférico. Este último caso es peor, ya que puede conducir a la obstrucción y atasco del reactor. En consecuencia, es necesario limpiar periódicamente el reactor y su equipo asociado para eliminar los depósitos. Esto conduce a paradas y por
 55 consiguiente a una pérdida de la producción. En consecuencia, es preferible un polímero que se disuelve o suspende en la corriente de producto.

60 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la oligomerización de etileno con el que se resuelven los inconvenientes de la técnica anterior. Especialmente, el método deberá ser un proceso económico en lo que se refiere a la inversión y los costes del funcionamiento y preferentemente, deberá proporcionar un funcionamiento del reactor estable y seguro con una buena eliminación del calor y evitando la obstrucción y el atasco.

Dicho objetivo se consigue a través de un método para la oligomerización de etileno que comprende las etapas de:

65 a) introducir etileno, un disolvente seleccionado entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos cíclicos y de cadena lineal, éteres y mezclas de los mismos, y una composición de catalizador que comprende catalizador y co-catalizador en un reactor.

b) oligomerizar etileno en el reactor a una temperatura de 10-100 °C y una presión de 10-100 bar,

c) descargar un efluente del reactor que comprende alfa-olefinas lineales que incluyen 1-buteno, disolvente, etileno sin consumir disuelto en el efluente de reactor y composición de catalizador del reactor.

5

d) separar etileno y 1-buteno colectivamente del efluente que queda en el reactor, y

e) reciclar al menos parte del etileno y el 1-buteno separados en la etapa d) en el reactor;

10 en las que el catalizador comprende un compuesto de cromo seleccionado entre $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, acetil acetato de $\text{Cr}(\text{III})$, octanoato de $\text{Cr}(\text{III})$, hexacarbonilo de cromo, 2-etilhexanoato de $\text{Cr}(\text{III})$, benceno(tricarbonilo)-cromo o cloruro de $\text{Cr}(\text{III})$ y un ligando seleccionado entre $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{i-Pr})\text{-H}$, $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{Ph})\text{-H}$, $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{terc-butilo})\text{-H}$ y $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph}))\text{-H}$;

15 en las que el co-catalizador se selecciona entre trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, sesqui cloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metilaluminoxane (MAO) o mezclas de los mismos, y

en las que la cantidad de 1-buteno en el reactor es al menos 1 por ciento en peso y hasta 30 por ciento en peso, sobre la base del peso total de líquidos en el reactor.

20 En una realización preferente sobre todo, hay una etapa de desactivación de la composición de catalizador entre las etapas c) y d).

En principio, la cantidad total de etileno que no se consume deberá reciclarse retornándola al reactor con la meta de mejorar el rendimiento global del método. Dado que preferentemente, se ajusta un contenido de 1-buteno constante durante el método, es necesaria una corriente de purga. En consecuencia, a través de una purga, se descarga parte del etileno. Una vez alcanzada una concentración preferente de 1-buteno en la fase líquida del reactor, se ha de purgar la cantidad de 1-buteno que se forma durante la trimerización. Debido a la alta selectividad, especialmente utilizando el catalizador de trimerización tal como se describe más adelante, la pérdida de etileno a través de la purga es comparablemente baja.

30

Preferentemente, el reactor es un reactor de columna de burbujeo.

Preferentemente sobre todo, el reciclado de la corriente de etileno y 1-buteno de la etapa e) se purga al menos parcialmente con una corriente de purgado.

35

En una realización preferente sobre todo, se consigue un estado de oligomerización continuo, es decir, un contenido de 1-buteno constante en el reactor. El contenido de 1-buteno constante se puede conseguir ajustando correspondientemente las cantidades de 1-buteno que se eliminan del reactor con el efluente de reactor y se reciclan retornándolas al reactor en la etapa e), cantidades que se purgan preferentemente del reciclado de etileno.

40

En el estado continuo del proceso, ha de eliminarse del proceso la cantidad total de 1-buteno que se forma durante la oligomerización. Si no es así, el 2-buteno se acumula más 1-buteno y aumenta su concentración. Dado el hecho de que solamente hay una división C4/C6, la única posibilidad de eliminar el 1-buteno del proceso es eliminarlo con el etileno en el reciclado. En el estado continuo, se forma una cantidad constante de 1-buteno. Esto significa que también ha de desalojarse una cantidad constante de la corriente reciclada. Por consiguiente, hay que purgar una parte de la corriente reciclada. La cantidad de la corriente purgada está en consecuencia el estado continuo sustancialmente constante. A través de la cantidad de la corriente de purga, se puede ajustar la concentración de 1-buteno en el reactor y la composición de la corriente de purga. Por ejemplo, en el caso de una corriente de purga alta, el reciclado consiste sobre todo en etileno y una reducida cantidad de 1-buteno, ya que se necesita una cantidad alta de etileno nuevo/preparado para el proceso. Por consiguiente, se envía menos 1-buteno de vuelta al reactor y mayores cantidades de etileno puro/nuevo según se preparan diluyen la composición del reactor. Así pues, la concentración de 1-buteno es más baja. Ocurre lo contrario a una corriente de purga más baja.

50

Dado que la corriente reciclada puede ser gaseosa, y también líquida, la corriente de purga también puede ser gaseosa o líquida. La cantidad se puede controlar mediante un controlador de flujo de masa. En el caso de que la corriente de reciclado se condense en un intercambiador de calor antes de ser enviada de nuevo al reactor, puede ser más beneficioso desde el punto de vista energético eliminar la corriente de purga antes de que se condense la corriente de reciclado.

55

Más preferentemente, la cantidad de 1-buteno en el reactor es al menos 1 por ciento en peso, más preferentemente 5 por ciento en peso, más preferentemente 10 por ciento en peso, más preferentemente 25 por ciento en peso, sobre la base del peso total de líquidos en el reactor.

60

Más preferentemente aún, 1-buteno está presente en el reactor en una cantidad máxima de 30 por ciento en peso, sobre la base del peso total de líquidos en el reactor. En principio, son concebibles contenidos en 1-buteno incluso mayores, como por ejemplo una cantidad máxima de 50 o incluso 70 por ciento en peso en la fase líquida, contenido

65

que es posible a una presión de reacción de 30 bar.

En una realización preferente sobre todo, se consigue un estado continuo de la oligomerización porque se elimina cantidades iguales de 1-buteno del reactor con el efluente del reactor y se reciclan retornándolas al reactor en la etapa e).

La etapa b) se puede llevar a cabo preferentemente a una temperatura de 10-100 °C, preferentemente 30-70 °C, y/o una presión de aproximadamente 10-100 bar.

En una realización preferente, se introduce 1-buteno adicional en el reactor, a partir de una fuente externa, preferentemente en un período de arranque inicial del método para oligomerización.

Más preferentemente aún, la etapa de separación d) se lleva a cabo a una presión por debajo de la presión de reacción de la etapa b). En esta realización, se despresuriza la corriente de producto (efluente del reactor) antes de enviarla a la sección de separación. Esto tiene la ventaja de que se potencia la etapa de separación. Se reducen la inversión y los costes de la operación cuando la sección de separación (columna de destilación) se pone en funcionamiento a una presión menor. El producto C2 + C4 que se recicla retornándolo al reactor debe ser recomprimido a la presión de reacción o se puede licuar y bombear retornándolo al reactor.

Se pueden reciclar etileno y 1-buteno ventajosamente introduciéndolos en el reactor en forma líquida. La ventaja de utilizar una corriente de reciclado líquido es que se puede utilizar una bomba para la corriente de reciclado en lugar de un compresor caro. A la vez, se aumenta la capacidad de refrigeración del reactor. La evaporación de la corriente C2 + C4 en el reactor elimina una parte significativa del calor de la reacción exotérmica. Por consiguiente, se puede reducir el reciclado de gas etileno, que es necesario para refrigerar el reactor. Esto también beneficia la inversión y los costes de la operación del método.

Preferentemente, el método de oligomerización es una trimerización para preparar así 1-hexeno sustancialmente

La composición de catalizador puede comprender un catalizador que comprende un compuesto de cromo y un ligando de estructura general (A) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ o (B) $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$, en la que R_1-R_7 se seleccionan independientemente entre halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo de C_1-C_{10} , arilo de C_6-C_{20} o cualquier derivado cíclico de (A) y (B), en la que al menos uno de los átomos P o N de la unidad PNP o la unidad PNPNP es un miembro de un sistema de anillo, estando formado el sistema de anillo de uno o más compuestos constituyentes de estructuras (A) o (B) por sustitución.

Tal como se debe entender, cualquier derivado cíclico de (A) y (B) se puede utilizar como ligando, en el que al menos uno de los átomos P o N de la unidad PNP (estructura (A)) o la unidad PNPNP (estructura (B)) es un miembro del anillo, estando formado el anillo a partir de uno o más de los compuestos constituyentes de estructuras (A) o (B) por sustitución, es decir, eliminando formalmente por compuesto constituyente cada uno de los dos grupos enteros R_1-R_7 (tal como se define) o H, un átomo de cada uno de los dos grupos R_1-R_7 (tal como se define) y uniendo los sitios de valencia insaturada así creados formalmente mediante un enlace covalente por compuesto constituyente para proporcionar la misma valencia tal como está presente inicialmente en el sitio dado.

Preferentemente, el compuesto de cromo se selecciona entre sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr(II) o Cr(III), preferentemente $CrCl_3(THF)_3$, acetil acetato de Cr(III), octanoato de Cr(III), hexacarbonilo de cromo, 2-etilhexanoato de Cr(III), benceno(tricarbonilo)-cromo o cloruro de Cr(III).

El co-catalizador se puede seleccionar entre trimetil aluminio, trietil aluminio, triisopropil aluminio, triisobutil aluminio, sesqui-cloruro de etil aluminio, cloruro de dietil aluminio, dicloruro de etilaluminio, metil aluminóxano (MAO) o mezclas de los mismos.

La composición de catalizador puede comprender adicionalmente un modificador que contiene un haluro orgánico o inorgánico.

Más preferentemente, el ligando se puede seleccionar entre $Ph_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H$, $Ph_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(Ph)-H$, $Ph_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(terc-butilo)-H$ y $Ph_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(CH_2(CH_3)(Ph))-H$.

En principio, preferentemente se puede utilizar con éxito cualquiera de las composiciones de catalizador descritas en la patente internacional WO2009/006979 A2 o la patente europea EP 2 239 056 A1, incluyendo cualquier modificador, que se incorporan al presente documento como referencia.

Finalmente, se puede seleccionar el disolvente entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos cíclicos y de cadena lineal y éteres, preferentemente tolueno, benceno, etilbenceno, cumeno, xilenos, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, éter dietílico, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. Preferentemente, sobre todo tolueno.

Sorprendentemente se ha observado en el método de la presente invención, que el 1-tolueno producido durante la oligomerización puede utilizarse con éxito como "co-disolvente" para mejorar la eliminación del calor y la eliminación de los compuestos de alto peso molecular o poliméricos del reactor.

5 Con mayor detalle, dado que la cantidad de C4 producida en una reacción de oligomerización es normalmente comparativamente baja, sobre todo como reacción secundaria durante la trimerización de etileno, se consideró diseñar una sección de separación sin etapa de separación C2/C4. Esto significa que después de pasar por el reactor, el producto líquido (efluente de reactor) se envía directamente a una columna de separación de C4/C6 líquido. Si bien en principio es concebible para reciclar solamente parte del 2-buteno retornándolo al reactor, una de
10 las principales ventajas de la presente invención es ahorrar una etapa de proceso, en concreto la división C2/C4. Por consiguiente, para aprovechar esta ventaja, es necesario entonces reciclar sustancialmente la cantidad total de etileno y 1-buteno preparados sin consumir. Aunque parte de C4 puede terminar en la fracción de C6, algo que no es preferente debido al impacto negativo en la calidad del 1-hexeno, la corriente de purga, especialmente la tasa de purga, es la mejor opción para ajustar la concentración de 1-buteno en el reactor a valores óptimos. Los productos más pesados, junto con el disolvente, son enviados a una sección de separación posterior, según lo habitual, en la que el disolvente se recupera y se separa el principal producto, 1-hexeno.

Para las personas especializadas en la técnica es evidente que en una realización muy preferente, hay una etapa de desactivación de catalizador entre las etapas c) y d) del método de la invención. Normalmente, para estos fines, después de descargar el efluente del reactor, se añade un agente desactivación a la solución de producto/tolueno/catalizador. Son concebibles todos los métodos de desactivación establecidos/divulgados para este sistema de catalizador: alcohol, agua, sosa cáustica, aire/O₂, amina, CO/CO₂. Conviene añadir el agente desactivación en relaciones molares estequiométricas con respecto al catalizador y el co-catalizador, es decir, por ejemplo, catalizador Cr y activador de alquil aluminio, es decir, [Cat]+[Cocat]. Esto asegura una completa
20 desactivación del catalizador. De lo contrario, son posibles reacciones secundarias en las columnas de separación, por ejemplo isomerización de olefina. El agente de desactivación preferente sobre todo es un alcohol de cadena larga, especialmente 1-decanol, que tras la separación no tiene como resultado la fracción de 1-hexeno del producto deseado o el disolvente.

30 Por otra parte, se recicla la mezcla de 1-buteno y etileno retornándola al reactor desde el producto ligero de la primera etapa de separación (la columna C4/C6). La corriente reciclada se puede inyectar/distribuir en la parte superior del reactor a través de una placa de distribución o una tobera. Alternativamente, se puede inyectar también desde un lateral del lecho fluido. El efecto es que se acumula 1-buteno, que se forma como sub-producto durante la reacción de trimerización (1- 4 % en peso). Por consiguiente, una cantidad significativa de la mezcla en fase líquida del reactor es 1-buteno. Esta cantidad puede variar entre 1 - 30 % en peso, en comparación con solamente 1 - 4 % en peso de producción neta.

Dado que 1-buteno es normalmente un subproducto de la reacción de oligomerización, especialmente la trimerización, se debe descargar del proceso. Por lo tanto, se puede requerir una corriente de purga. La corriente de purga puede consistir preferentemente en entre 10 y 90 % en peso de 1-buteno mientras que el resto de la corriente es principalmente etileno. La corriente de purga se puede volver a enviar, por ejemplo, a un craqueador a vapor en el que se puede recuperar 1-buteno. Cuando no se dispone de craqueador, esta corriente puede adquirirse por separado o utilizarse energéticamente. Dependiendo de la situación, la corriente de purga se puede utilizar como combustible para calderas. Dado el hecho de que el catalizador produce 1-hexeno muy selectivamente solamente
40 con una pequeña cantidad de 1-buteno como sub-producto, la pérdida de etileno a través de la purga es comparativamente baja.

El alto contenido de 1-buteno en el reactor es significativamente beneficioso para eliminar el calor de reacción. Gracias al reciclado, se condensa el etileno gaseoso y el 1-buteno evaporado y se recicla retornándose al reactor. Por lo tanto, la entalpia de la evaporación de 1-buteno se utiliza para eliminar el calor. Por consiguiente, se puede reducir la corriente de etileno gaseosa, que también sirve como medio de refrigeración.

Cabe destacar que numerosos experimentos de laboratorio demuestran que el sistema de catalizador es muy selectivo en lo que se refiere al etileno del sustrato. Esto significa que, a pesar de la alta cantidad de 1-buteno en la fase líquida, la actividad catalítica, la selectividad de 1-hexeno y la pureza de 1-hexeno no son afectadas. Esto es especialmente sorprendente, ya que el conocimiento mecánico en lo que se refiere al mecanismo de metalociclo subyacente implica una cierta posibilidad de deteriorar las selectividades de 1-hexeno si están presentes altas concentraciones de 1-buteno en la mezcla de reacción. Sin embargo, se evita en este punto este efecto perjudicial totalmente como consecuencia directa de una selectividad muy alta de las especies catalíticamente activas, que
55 tienen lugar en gran medida por el legando preferente que se caracteriza por la cadena principal PNPNH.

Es más sorprendente aún que el alto contenido de 1-buteno en el reactor cambia ventajosamente el comportamiento de movilización del polímero. Esto significa que una porción significativa del polímero que permanece normalmente en el reactor como capa adherida en las superficies internas del reactor ahora se disuelve y se suspende en la corriente del producto. Esto significa que a concentraciones más altas de 1-buteno en el reactor, se descarga una cantidad mayor de polietileno como producto secundario junto con el producto.

- En los ejemplos que se exponen a continuación, se pone de manifiesto que el contenido de C4 más alto en la mezcla de reacción conduce a una mejor movilización del polímero y se descarga una mayor parte de este material no deseado junto con el producto líquido. Evidentemente, concentraciones de 1-buteno altas conducen a la formación de pequeños copos de polímero que tienen una menor afinidad que se acumulan y precipitan en las paredes y las partes internas del reactor. La aglomeración de las partículas de polietileno se evita en gran medida gracias a las mejores propiedades del disolvente que lleva a una distribución del tamaño de partícula menor. Por tanto, el período del ciclo del reactor hasta que se debe limpiar el reactor puede extenderse aumentando la concentración de 1-buteno en estado continuo.
- Se puede concebir que la alta concentración de la olefina ligera cambie las propiedades del disolvente. En principio, se utiliza ahora en la sección de reacción un disolvente nuevo (disolvente + 1-buteno) con unas propiedades de disolvente significativamente mejoradas. Estas características del disolvente cambiadas favorecen la formación de partículas más pequeñas que se suspenden mejor en el líquido.
- En suma, al utilizar un alto contenido de 1-buteno en la fase líquida, se puede potenciar la capacidad de refrigeración del reactor de forma significativa. Mediante el uso de reciclado, en el que se condensa la fase gaseosa en 1-buteno y se recicla retornándola al reactor, se puede utilizar la entalpía de la evaporación de 1-buteno para la refrigeración. Por consiguiente, se puede reducir la corriente de etileno gaseosa, que también sirve como medio de refrigeración. Esto es beneficioso ya que se reduce la necesidad de recompresión y refrigeración.
- No son necesarias las superficies de intercambio de calor térmicas en la fase del reactor líquida, ya que la refrigeración del reactor se puede conseguir a través de la evaporación de 1-buteno y a través de la inyección de etileno frío.
- El coste de inversión se puede reducir, ya que, a través del concepto de la invención, no es necesaria ya la columna de destilación para la división de C2/C4. Asimismo, el equipo de reciclado de etileno es menor.
- Los períodos de ciclo del reactor se prolongan. Gracias a la mejor movilización del polímero producido como subproducto, se reduce la obstrucción del reactor. Por consiguiente, se extiende el lapso de tiempo que transcurre hasta que se tiene que limpiar otra vez el reactor.
- Finalmente, debido al alto contenido de 1-buteno, mejora la estabilidad del proceso frente a los ciclos térmicos. Una mayor temperatura de reacción hace que se evapore una mayor cantidad de 1-buteno, eliminando así más calor. Por consiguiente, de alguna manera, el sistema se auto-inhíbe en cierto grado.
- Otras características y ventajas del método de la invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferentes en conexión con los dibujos, en los que:
- Fig. 1 es un esquema de flujo de un proceso convencional de una tecnología de oligomerización de etileno.
- Fig. 2 es un esquema de flujo de una tecnología de oligomerización de etileno de acuerdo con la presente invención y
- Fig. 3 es un gráfico en el que se muestra la distribución del polímero en función del C4 inicial en la fase líquida, sobre la base de un método de la presente invención.
- De acuerdo con la Fig. 1, en la que se ilustra un esquema de proceso convencional para la oligomerización de etileno, se introducen el catalizador, el disolvente y etileno en un reactor en el que tiene lugar la oligomerización, por ejemplo trimerización. Se transfiere un efluente de reactor líquido que comprende disolvente, etileno sin reaccionar, alfa-olefinas lineales y catalizador a una primera sección de separación en la que se separa el etileno. Se puede reciclar el etileno retornándolo al reactor, el ciclo reciclado puede comprender el pulido de etileno. Las fracciones más pesadas se conducen a otras segundas secciones de separación donde tiene lugar la separación en diferentes fracciones, como C4, C6, disolvente, C8, C10, > C12.
- De acuerdo con el método de la invención, que se ilustra en la figura 2, se introducen también en el reactor 13 el catalizador 10, el disolvente 11 y etileno 12 para la oligomerización, por ejemplo trimerización, de etileno. A diferencia del método de la técnica anterior, se envía directamente el efluente del reactor a una sección de separación C4/C6 14 en la que se separan tanto el etileno como C4 del resto. Se reciclan el etileno y el C4 (al menos parcialmente) retornándolos al reactor a través de la tubería 16. La etapa de reciclado puede incluir una corriente de purga 17 y el pulido 18 del etileno. Al igual que en la técnica anterior, las fracciones más pesadas se transfieren a otras secciones de separación 15.

Ejemplos

- Se hizo inerte un reactor de presión de 300 ml equipado con un tubo de inmersión, una vaina cerrada, un agitador de arrastre de gas, serpentín de refrigeración, unidades de control para la temperatura, presión y velocidad del agitador

(todos ellos enganchados a un sistema de adquisición de datos) con argón seco. Se mantuvo el suministro de etileno isobárico mediante un cilindro de gas presurizado de aluminio en una balanza para llevar el seguimiento del consumo de etileno a lo largo del tiempo a través de un sistema de adquisición de datos computarizado.

- 5 Antes de llevar a cabo el experimento, se calentó el reactor a 100 °C a presión reducida durante varias horas para eliminar las trazas de agua, oxígeno e impurezas oxigenadas. Antes de la reacción, se refrigeró el reactor hasta la temperatura de reacción de 50 °C.

10 Para la preparación del catalizador, se pesaron cantidades adecuadas de ligando PNP_{NH} (14,7 mg (Ph)₂P-N(iPr)-P(Ph)-N(iPr)-H, Ph = fenilo, iPr = isopropilo), precursor de cromo (Cr(acac)₃, 10,5 mg) y modificador cloruro de dodeciltrimetil amonio (CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₃Cl, 63,5 mg) y se cargaron en un tubo Schlenk en una atmósfera inerte. Se añadió un volumen de 50/100 ml de tolueno anhidro y se agitó la solución por medio de un agitador magnético. Después de disolver el compuesto de Cr, se añadió el ligando y el modificador, se añadió la cantidad necesaria para un 93 % en peso de trietil aluminio (AlEt₃, 100 ml). Inmediatamente, se transfirió la solución al reactor.

15 Los volúmenes y las masas seleccionadas corresponden a una concentración de cromo de 0,3 / 0,6 mmoles/l a una relación molar entre el ligando y el cromo de 1,2 mol/mol, una relación A1 / Cr - de 24 mol/mol y una relación Cl / Cr - de 8 mol/mol.

20 Para investigar el efecto del gas acumulado en el reciclado de etileno, se extendió el banco de ensayo existente con un cilindro de gas 21. Para una buena cuantificación, se guardó este cilindro sobre una balanza. Se cargó la cantidad deseada de 1-buteno en el reactor poco antes de arrancar la reacción. Después de la carga, se puso en marcha el agitador y se abrió el suministro de etileno y se presurizó el reactor a 30 bar de etileno. Se introdujo etileno a demanda para retener la presión constante a 30 bar. Se llevó un seguimiento del consumo de etileno a través de los datos del sistema de adquisición y una balanza electrónica pesando constantemente el cilindro de presión de etileno. Se determinó la cantidad total de 1-buteno dosificada a través de la cuantificación y caracterización del producto gaseoso y líquido por CG-FID y la pérdida de peso de la balanza. Se calculó el contenido de peso de 1-buteno en la fase líquida utilizando la herramienta de simulación de proceso UniSim.

30 Tras este procedimiento se llevó a cabo una serie de reacciones de trimerización con diferentes cantidades de 1-buteno y diferentes volúmenes de tolueno para ajustar las diferentes relaciones de las mezclas tolueno/1-buteno.

35 Tras un período de residencia de 1 h, se apagó la reacción en la fase líquida transfiriendo el líquido de la invención por medio de presión de etileno hasta el recipiente de vidrio cargado con aproximadamente 100 ml de agua. Se determinó el resto de la masa del experimento por cuantificación y análisis CG-FID del producto gaseoso y líquido por separado, seguido de la comparación con los datos de recogida de eteno. Sobre la base de estos datos medidos, se determinaron los rendimientos y selectividades.

40 En la Tabla 1 se resumen los resultados de los experimentos.

Tabla 1: Pruebas de rendimiento normales experimentales con diferentes cantidades de 1-buteno (condiciones: 50 °C, 30 bar, 1 h)

Entrada	Masa 1-C4 [g]	Contenido 1-C4 inicial en el líquido ¹⁾ [% p]	Promedio actividad [kg/(g Cr*h)]	Selectividad [% en peso]		
				C6	1-C6	C10
1	0	0	39,0	91,4	99,1	5,1
2	3,2	3,2	39,5	93,2	99,0	4,5
3	2,5	2,5	34,9	93,9	99,0	4,4
4	5,0	4,9	37,5	94,3	99,0	4,3
5 ²⁾	0	0	35,8	91,0	99,0	4,6
6 ²⁾	6,6	11,8	41,0	92,3	99,0	4,8
7 ²⁾	6,2	11,2	36,8	93,0	99,0	4,4
8 ²⁾	18,0	26,0	39,4	93,2	98,9	4,2

¹⁾ Se determinó la relación en peso 1-C4 con UniSim (50 / 100 ml tolueno con una masa adicional de 1-buteno, saturado con etileno a 30 bar, 50 °C)

²⁾ V_{tolueno} = 50 ml, [Cr] = 0,6 mmoles/l

45 Sorprendentemente, el rendimiento de 1-hexeno es muy alto a pesar del más alto contenido de 1-buteno en el líquido. Asimismo, la pureza de 1-hexeno, es decir, el contenido de 1-C6 en la fracción C6, permanece en 99,0 % en peso, sin afectar por las altas concentraciones de 1-buteno. Estos resultados presentan una selectividad extraordinaria del catalizador de trimerización de etileno homogéneo, que favorece en gran medida la incorporación del material de alimentación de etileno en el producto con respecto a una reacción análoga con 1-buteno.

50 Pero curiosamente y sorprendentemente, el comportamiento de movilización del polímero cambia significativamente

con la concentración de 1-buteno en la fase líquida. Tal como se muestra en la Fig. 3, se pone de manifiesto que a un alto contenido de C4, se moviliza y se descarga mejor el polímero desde el reactor junto con el producto líquido.

REIVINDICACIONES

1. Método para la oligomerización de etileno que comprende las etapas de

- 5 a) introducir en un reactor etileno, un disolvente seleccionado entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos cíclicos y de cadena lineal, éteres y mezclas de los mismos, y una composición de catalizador que comprende catalizador y co-catalizador.
 b) oligomerizar etileno en el reactor a una temperatura de 10-100 °C y una presión de 10-100 bares,
 10 c) descargar un efluente del reactor que comprende alfa-olefinas lineales que incluyen 1-buteno, disolvente, etileno sin consumir disuelto en el efluente de reactor y composición de catalizador del reactor.
 d) separar etileno y 1-buteno colectivamente del efluente que queda del reactor, y
 e) reciclar al menos parte del etileno y el 1-buteno separados en la etapa d) retornándolos al reactor;

15 en las que el catalizador comprende un compuesto de cromo seleccionado entre $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, acetil acetato de $\text{Cr}(\text{III})$, octanoato de $\text{Cr}(\text{III})$, hexacarbonilo de cromo, 2-etilhexanoato de $\text{Cr}(\text{III})$, benceno(tricarbonilo)-cromo o cloruro de $\text{Cr}(\text{III})$ y un ligando seleccionado entre $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{i-Pr})\text{-H}$, $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{Ph})\text{-H}$, $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{terc-butilo})\text{-H}$ y $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph}))\text{-H}$;

20 en las que el co-catalizador se selecciona entre trimetil aluminio, trietil aluminio, triisopropil aluminio, triisobutil-aluminio, sesqui cloruro de etil-aluminio, cloruro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio, metilaluminoxane (MAO) o mezclas de los mismos, y

25 en las que la cantidad de 1-buteno en el reactor es al menos del 1 por ciento en peso y hasta el 30 por ciento en peso, sobre la base del peso total de líquidos en el reactor.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de reciclado de etileno y 1-buteno de la etapa e) se purga al menos parcialmente con una corriente de purga.

30 3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la cantidad de 1-buteno en el reactor es al menos el 5 por ciento en peso, preferentemente el 10 por ciento en peso, más preferentemente el 25 por ciento en peso, sobre la base del peso total de líquidos en el reactor.

35 4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de 30-70 °C y a una presión de 10-100 bares.

5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se introduce 1-buteno adicional en el reactor, desde una fuente externa, preferentemente, en un periodo de arranque inicial del método para la oligomerización.

40 6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la separación de la etapa d) se lleva a cabo a una presión por debajo de la presión de reacción de la etapa b).

45 7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se reciclan etileno y 1-buteno retornándolos al reactor en forma líquida.

8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la oligomerización es una trimerización.

50 9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición del catalizador comprende además un modificador que contiene un haluro orgánico o inorgánico.

55 10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente es tolueno, benceno, etil benceno, cumeno, xilenos, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, éter dietílico, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos.

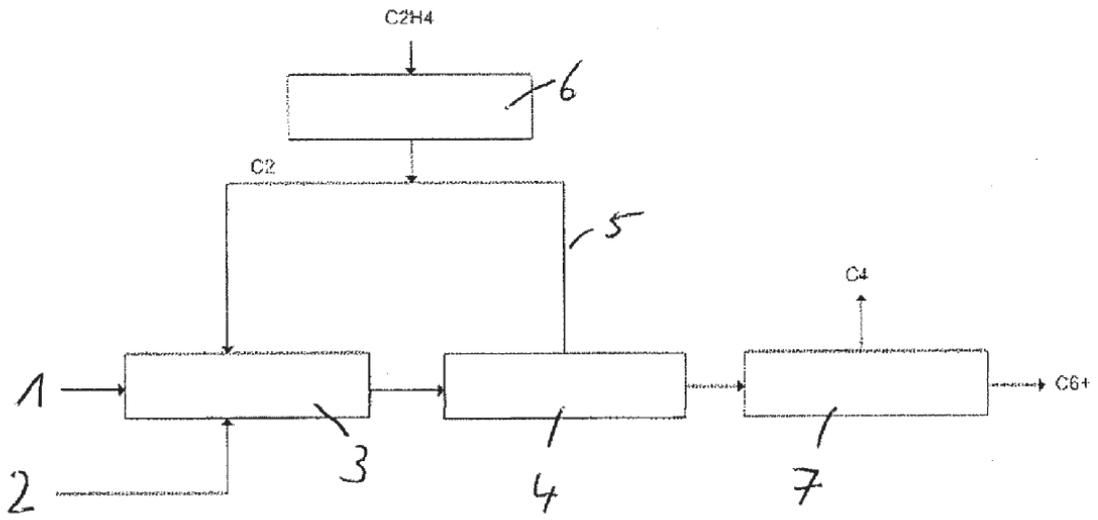


Fig. 1

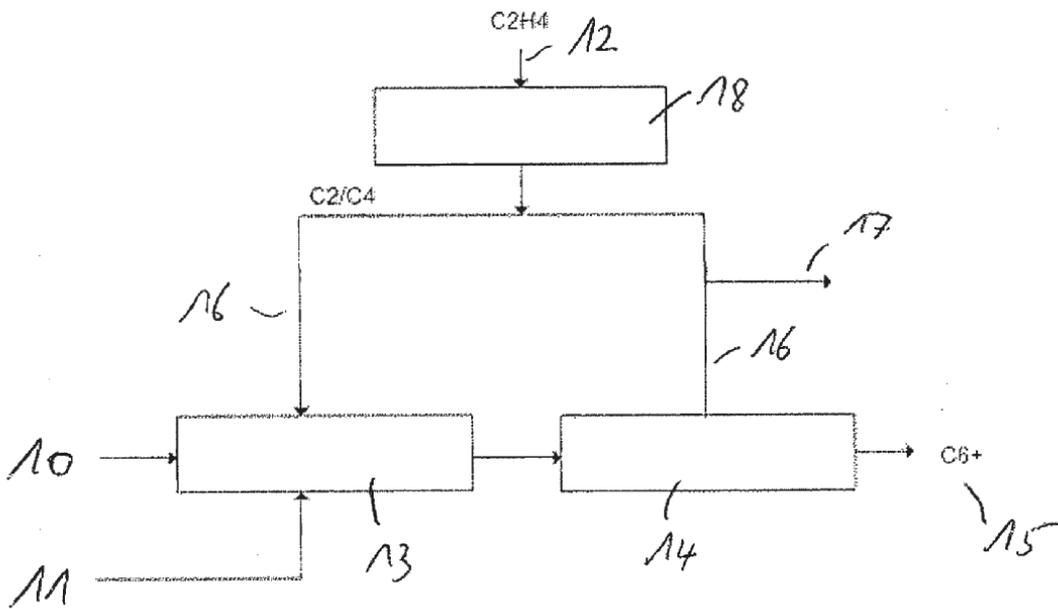


Fig. 2

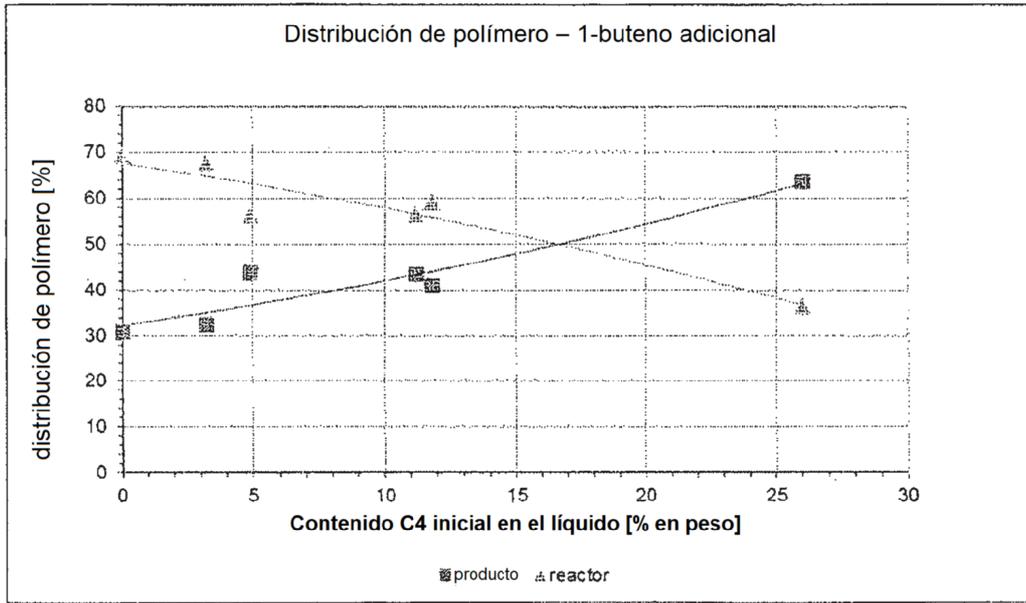


Fig. 3