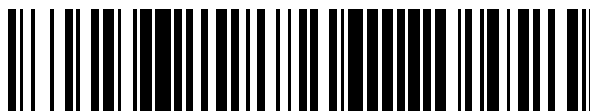


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 317**

51 Int. Cl.:

C07C 2/08 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

C07C 11/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2016 E 16173939 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3255029**

54 Título: **Oligomerización de eteno en régimen supercrítico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**REEKER, HELENE;
STOCHNIOL, GUIDO;
MASCHMEYER, DIETRICH;
PEITZ, STEPHAN y
SCHALLENBERG, JÖRG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 711 317 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

Oligomerización de eteno en régimen supercrítico

La invención se ocupa de la oligomerización de eteno supercrítico.

- 5 Los hidrocarburos son compuestos químicos que están constituidos exclusivamente por carbono e hidrógeno. Los alquenos (sinónimo: olefinas) son hidrocarburos que presentan un doble enlace C=C en la molécula. Por el contrario, los alcanos (sinónimo: parafinas) son hidrocarburos que presentan solo triples enlaces. Por lo tanto, éstos se designan también saturados.

- 10 En la química orgánica, los hidrocarburos también se designan frecuentemente según el número de átomos de carbono por molécula, anteponiéndose el prefijo C_n a la respectiva clase de sustancia. En este caso, n designa el número respectivo de átomos de carbono en una molécula. De este modo, las C₄-olefinas se deben entender como sustancias de la clase de alquenos con cuatro átomos de carbono. Las C₈-olefinas presentan correspondientemente ocho átomos de carbono por molécula. En tanto se emplee a continuación el prefijo C_{n+}, se habla de una clase de sustancias que presenta más de n átomos de carbono por molécula. Por consiguiente, una C₄₊-olefina tiene al menos cinco átomos de carbono.

- 15 La olefina más sencilla es eteno (etileno). Ésta presenta dos átomos de carbono. Eteno representa un producto químico básico significativo y, por lo tanto, se produce en grandes cantidades. Esto se efectúa casi siempre mediante disociación de nafta. Además, se puede obtener el mismo mediante deshidratación de etano, que es a su vez un componente del gas natural. Debido a la creciente explotación de fuentes de gas natural no convencionales y a la extracción de petróleo en disminución, la proporción de eteno basado en gas natural aumenta constantemente.
- 20 Las propiedades físicas de eteno y su producción se describen en:

Zimmermann, Heinz y Walzl, Roland: Ethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2009).

Se entiende por oligomerización la reacción de hidrocarburos consigo mismos, produciéndose hidrocarburos de cadena larga correspondientemente, los denominados oligómeros. Las olefinas con dos a ocho átomos de carbono se pueden oligomerizar bastante bien.

- 25 De este modo, por ejemplo mediante la oligomerización de dos olefinas con tres átomos de carbono se puede sintetizar una olefina con seis átomos de carbono (hexeno). La oligomerización de dos moléculas entre sí se llama también dimerización. Por el contrario, si se unen tres olefinas con tres átomos de carbono entre sí (trimerización), se produce una olefina con nueve átomos de carbono.

- 30 Si se someten n-butenos – estos son olefinas con cuatro átomos de carbono – a una oligomerización, en este caso se producen esencialmente olefinas con ocho átomos de carbono (más exactamente: dibuteno), y además olefinas con doce átomos de carbono (C₁₂-olefinas, "tributeno"), así como, en una menor extensión, olefinas con más de doce átomos de carbono (C₁₂₊-olefinas).

Dependiendo del número de átomos de carbono y del denominado grado de ramificación, los oligómeros se emplean para la producción de ésteres plastificantes, detergentes, o como aditivo para combustibles:

- 35 Friedlander, Ward, Obenaus, Nierlich, Neumeister: Make plasticizer olefins via n-butene dimerization. Hydrocarbon Processing, febrero 1986, páginas 31 a 33.

F. Nierlich: Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing, febrero 1992, páginas 45 a 46.

- 40 La oligomerización de eteno se vuelve practicable industrialmente debido al empleo de catalizadores. Los procesos industriales para la oligomerización de eteno se pueden diferenciar a grosso modo en procedimientos por catálisis homogénea y procedimientos por catálisis heterogénea.

- 45 En procedimientos por catálisis homogénea, el catalizador se disuelve en la mezcla de reacción. La reacción se efectúa en la fase líquida, en la que se encuentra también el catalizador disuelto. La ventaja de la catálisis homogénea es la elevada eficiencia de reacción; el inconveniente es que el catalizador disuelto se debe separar de la mezcla de reacción de manera costosa. En tanto el catalizador sea muy económico (como por ejemplo trietilaluminio) y los restos de catalizador no contaminen el oligomero de manera inadmisibles, se puede prescindir de una separación. Los documentos WO2005/123633 y US2013/0066128 muestran ejemplos de oligomerización por catálisis homogénea.

En procedimientos por catálisis heterogénea, el catalizador se presenta como un cuerpo sólido en el reactor. El eteno que circula a través del reactor entra en contacto con el catalizador sólido. El oligómero se extrae del reactor, y el catalizador sólido permanece en el reactor. La ventaja de procesos por catálisis heterogénea consiste en que la costosa separación de catalizador se suprime, y el producto de reacción no se impurifica debido a productos de degradación del catalizador. El inconveniente consiste en el que el catalizador se desactiva con el tiempo, en especial debido a que el polietileno precipita sobre el catalizador y bloquea los contactos catalíticamente activos. El período de aplicación del catalizador está limitado por este motivo. Un catalizador desactivado se debe intercambiar o regenerar.

La oligomerización heterogénea se puede efectuar opcionalmente en la fase líquida o en la fase gaseosa. La oligomerización en fase líquida tiene la ventaja de que la mezcla de reacción presenta una densidad mayor, y de este modo el volumen de la instalación se utiliza de manera eficiente. La ventaja de la oligomerización de eteno en fase gaseosa son las menores presiones, que permiten dominar los aparatos de manera más económica y más sencilla.

Además, existen los primeros métodos para oligomerizar eteno en estado supercrítico:

el documento WO1995/14647A1 reivindica un procedimiento para la oligomerización de C_2 a C_6 olefinas no ramificadas para dar dímeros, trímeros y tetrámeros por medio del catalizador de lecho fijo, en el que la oligomerización se lleva a cabo en una zona de reacción a temperatura supercrítica y presión supercrítica de las olefinas empleadas, y no se emplea adicionalmente ningún disolvente que no se encuentre en la zona de reacción en estado supercrítico. El catalizador empleado contiene dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de níquel y dióxido de silicio, así como, debido a la producción, óxido metálico alcalino. Este catalizador es apropiado extraordinariamente para la oligomerización de butenos en mezclas de buteno/butano. Entre tanto, el documento WO1995/14647A1 no explica su aptitud para la oligomerización de eteno. Faltan datos concretos sobre los disolventes a emplear (sustancia, concentración, estado termodinámico). El punto fundamental del contenido de este documento se sitúa más bien en la producción de catalizador de lecho fijo que en el control de reacción.

Por el documento WO2010/117539A2 es conocido un procedimiento para la oligomerización de eteno, que tiene lugar, por lo tanto, en una mezcla de empleo fuertemente impurificada. La mezcla de empleo procede de un craqueador de nafta fluidocatalítico (FCC), y contiene como componentes principales metano y/o etano, mayores cantidades de hidrógeno y nitrógeno, así como monóxido de carbono, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno como impurezas. Fortuitamente se menciona que la presión se podía llevar a cabo por encima de la presión crítica de eteno puro: respecto a la temperatura crítica de eteno no es da ninguna indicación. La reacción se efectúa esencialmente en la fase líquida. Es objetivo declarado del documento WO2010/117539A2 transformar gases de escape que contienen eteno impurificados en combustibles líquidos, que se pueden añadir a la piscina de diesel, o bien bencina. Ya que el poder calorífico de los combustibles aumenta con el número de átomos de C de los hidrocarburos contenidos en los mismos, es razonable optimizar tal procedimiento respecto a la producción de oligómeros de cadena más larga. De hecho, el oligómero descrito en el documento WO2010/117539A2 contiene una gran cantidad de olefinas con diez o más átomos de carbono. Por el contrario, están optimizados para la producción de olefinas con cuatro a ocho átomos de carbono a partir de eteno los procedimientos que están depositados en algunas solicitudes aún no publicadas en el momento de la solicitud. En dichas solicitudes se oligomeriza eteno en presencia de al menos un disolvente inerte. De este modo, en el documento US 15/000,807 (US2016/0207248 A1), o bien en el documento EP 16151490.6 (EP3045439 A1), se emplea n-hexano como disolvente, mientras que en el documento US 15/000,837 (US2016/0207849 A1), o bien en el documento EP 15151624.2 (EP3045438 A1), es preferente propano, o bien isobutano como disolvente. En todos los casos, tanto el eteno como también el disolvente se presentan en estado líquido.

En aquel momento tampoco se había publicado la solicitud europea 16158044.4 (EP3064274 A1), o bien US 15/056, 147 (US2016/0257630 A1), que describe la regeneración in situ de un catalizador sólido empleado en la oligomerización de eteno. La regeneración se efectúa con ayuda de un medio de lavado líquido, que sirve como disolvente para el eteno en la operación de oligomerización. Como medio de lavado, o bien disolvente, se proponen propano, isobutano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano o cicloheptano. Tanto en la operación de oligomerización como también en la operación de regeneración, el disolvente, o bien el medio de lavado, se encuentran en estado líquido.

Respecto a este estado de la técnica, la tarea que motiva la invención consiste en indicar un procedimiento para la oligomerización de eteno, que posibilita aumentar claramente el rendimiento espacio-tiempo. Además se debe obtener una alta selectividad en el sentido de los dímeros, trímeros y tetrámeros de eteno. Por el contrario, las olefinas con diez o más átomos de carbono (C_{10+} -olefinas) no se deben formar apenas. Además, el procedimiento será eficiente, en especial se deberá utilizar el volumen de aparato del mejor modo posible. Otro objetivo importante es la prolongación del período de aplicación del catalizador.

Estas tareas se solucionan mediante un procedimiento por catálisis heterogénea, en el que la oligomerización de eteno se lleva a cabo en presencia de un medio inerte, presentándose tanto el medio inerte como también el eteno en estado supercrítico. En el caso del medio inerte se trata de un alcano o de un cicloalcano, que presenta al menos tres, y como máximo siete átomos de carbono. Es decisivo que la presión y la temperatura de la mezcla formada por eteno y medio inerte respecto a la proporción de eteno en la mezcla se seleccione de modo que eteno y medio inerte se presenten en estado supercrítico. Finalmente, la proporción ponderal de medio inerte en la mezcla se debe seleccionar mayor que la proporción ponderal de eteno en la mezcla.

Un procedimiento correspondiente es objeto de la invención y se deposita en la reivindicación 1.

Un aspecto esencial de la invención consiste en mezclar eteno con el medio inerte y ajustar las condiciones en la reacción de modo que tanto eteno y medio inerte sean supercríticos. Es decir, en estado supercrítico, la solubilidad para eteno en el medio inerte es mayor, de modo que se puede disolver más eteno en el medio inerte supercrítico que en un disolvente líquido. Por lo tanto, el control de proceso en estado supercrítico posibilita emplear en una mezcla homogénea de eteno y medio inerte una proporción de eteno claramente más elevada que lo que es posible en una corriente de hidrocarburo puramente líquida, debido a la limitación de solubilidad termodinámica. De este modo se aumenta claramente el rendimiento espacio-tiempo. Ya que se puede conducir una cantidad mayor de eteno al reactor, en resultado se puede aprovechar mejor el volumen del aparato en comparación con un procedimiento en fase líquida.

En este contexto se debe remitir a que, en estado supercrítico, no se habla estrictamente de una disolución; más bien coexisten dos fases supercríticas dentro de la mezcla, es decir, la de eteno y la de medio inerte. No obstante, ya que la proporción ponderal de medio inerte en la mezcla es mayor que la de eteno, el medio inerte actúa análogamente a un disolvente en un proceso en fase líquida. A este respecto se permite la comparación, igualmente empleada, de "solubilidad" de eteno supercrítico en medio inerte supercrítico con la solubilidad de eteno líquido en un disolvente líquido.

La solubilidad en el medio inerte supercrítico es elevada no solo para eteno, sino también para productos secundarios de reacción no deseados, como por ejemplo polietileno. Por lo tanto, el polietileno no es deseable, ya que forma un precipitado ceráceo sobre el catalizador y las instalaciones, que reduce la actividad del catalizador y obtura los aparatos. Ya que el polietileno disuelve extraordinariamente alcanos o cicloalcanos con tres a siete átomos de carbono en estado supercrítico, el polietileno se continúa lavando eficazmente por el medio inerte, y el catalizador y los aparatos se mantienen limpios. Los ensayos demuestran el período de aplicación de catalizador prolongado, resultante de ello.

El hecho de que en el procedimiento aquí descrito se emplee un alcano o un cicloalcano con tres a siete átomos de carbono como medio inerte tiene el motivo físico de que estas sustancias en mezcla con eteno se pueden mezclar en el estado supercrítico con gasto defendible; las temperaturas y presiones necesarias no aumentan demasiado: las presiones críticas de los citados componentes puros se mueven entre $27,4 \cdot 10^5$ Pa para n-heptano y $50,4 \cdot 10^5$ Pa para eteno. Las temperaturas críticas se mueven entre $9,2^\circ\text{C}$ para eteno y 331°C para cicloheptano. Por lo tanto, sobre todo se ofrecen medios inertes con bajo peso molecular, ya que éstos presentan una menor temperatura crítica y, por consiguiente, los parámetros de proceso críticos se pueden obtener con menor gasto energético. Por lo demás es fácil mantener la mezcla de eteno y medio inerte en estado supercrítico durante el intervalo de tiempo de reacción total. Es decir, se debe impedir que uno de ambos componentes abandone el estado crítico aún en el reactor, y forme una fase líquida o gaseosa.

Es igualmente fácil la puesta a disposición de una mezcla de eteno con un C_3 - a C_7 -alcano, o bien cicloalcano, en estado supercrítico, antes de poner éste en contacto con el catalizador heterogéneo. Es decir, en este caso existen dos posibilidades:

- a) el medio inerte se transforma en el estado supercrítico mediante aumento de presión y/o temperatura, y el eteno se dosifica en el medio inerte supercrítico bajo obtención de la mezcla supercrítica;
- b) el medio inerte y eteno se mezclan para dar la mezcla, y la mezcla se transforma en el estado supercrítico mediante aumento de presión y/o temperatura.

Ambas alternativas se pueden aplicar fácilmente mediante la técnica del procedimiento.

Desde el punto de vista químico, los alcanos y cicloalcanos están predestinados como medio inerte, ya que – en comparación con el eteno – no presentan prácticamente reactividad y, por consiguiente, no participan en la oligomerización. Éstos presentan comportamiento inerte en la reacción. Además, éstos no desactivan el catalizador de manera mencionable.

En tanto en la oligomerización estén presentes otras sustancias además de eteno y medio inerte, por ejemplo residuos de producción de sus procesos de producción, estas sustancias acompañantes deben formar realmente una fase líquida o gaseosa en la mezcla de reacción, ya que no participan en esta reacción. Los productos de reacción, es decir, los oligómeros de eteno, pueden formar igualmente una fase líquida o gaseosa. Sin embargo, éstos se descargan del medio inerte supercrítico a partir del reactor. Si tales sustancias acompañantes son igualmente supercríticas en las condiciones de reacción seleccionadas, esto es inofensivo de todos modos.

En resultado, únicamente la mezcla constituida por eteno y medio inerte debe ser supercrítica. Ya que el límite de estado supercrítico de la mezcla es predeterminado por presión, temperatura y proporción cuantitativa de eteno respecto a medio inerte, presión y temperatura se deben ajustar respecto a la proporción de eteno en la mezcla, de modo que eteno y medio inerte se presenten en estado supercrítico.

En tanto la mezcla de reacción contenga varios alcanos y/o cicloalcanos con tres a siete átomos de carbono, es suficiente que al menos una de estas sustancias sea supercrítica en las condiciones seleccionadas y, por consiguiente, sirva como medio inerte.

Las propiedades termodinámicas de las mezclas de eteno con los medios inertes indicados en este caso se pueden determinar en base a datos de material disponibles de las sustancias puras con ayuda de software de simulación comercial. Para la determinación de las condiciones de reacción, en este caso se empleó el software de simulación Aspen Properties V7.3, firma Aspen Technology, Inc., las propiedades termodinámicas de las sustancias puras proceden del banco de datos de sustancias APV73 con PURE25, que se basa en la divulgación del banco de datos DIPPR (enero 2010).

Las siguientes sustancias entran en la selección más estrecha como medio inerte: propano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano, ciclopentano, ciclohexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2-metilhexano, 3-etilhexano, metilciclopentano, metilciclohexano. Es suficiente emplear una de estas sustancias como medio inerte, también se pueden mezclar varias de estas sustancias. No obstante, preferentemente se emplea una de estas sustancias como medio inerte, ya que las propiedades termodinámicas de la mezcla binaria de eteno y medio inerte se pueden determinar más fácilmente.

Si se emplea únicamente isobutano como medio inerte, la proporción de eteno en la mezcla al comienzo del contacto del catalizador se situará entre un 4 % en peso y un 30 % en peso, la presión de la mezcla se debía situar entre $25 \cdot 10^5$ Pa y $100 \cdot 10^5$ Pa, y la temperatura de la mezcla se debía ajustar a un valor entre 90°C y 200°C. Sin embargo, estos tres parámetros no se deben seleccionar independientemente a partir del intervalo indicado, sino siempre bajo la condición de que tanto eteno como también isobutano se presenten en estado supercrítico. El software de simulación encuentra triadas de valores que cumplen esta condición.

Cuantas menos sustancias acompañantes, además de eteno y el medio inerte, estén presentes en la oligomerización, tanto más sencillo es garantizar el estado supercrítico del eteno y del medio inerte. El eteno empleado en el proceso debía estar lo más exento posible de impurezas o sustancias acompañantes. Preferentemente se emplea eteno disponible comercialmente en el grado de pureza "grado polimérico", esto tiene típicamente una pureza de más de un 99,9 % en peso.

En tanto para el procedimiento se ponga a disposición la mezcla de eteno y medio inerte junto con al menos una sustancia acompañante como mezcla de eductos, la mezcla de eductos al comienzo del contacto con el catalizador presenta la siguiente composición, que se completa a un 100 % en peso:

Isobutano:	70 % en peso a 96 % en peso;
Eteno:	4 % en peso a 30 % en peso;
Suma de todas las sustancias acompañantes:	más de un 0 % en peso a un máximo de un 5 % en peso

La suma de todas las sustancias acompañantes comprende todas las sustancias que estén presentes al comienzo del contacto de la mezcla de eductos con el catalizador, además de el isobutano y el eteno.

Los expertos encuentran llamativo que la mezcla de eductos especificada en este caso, en comparación con la alimentación empleada en el documento WO2010/117539A2, es muy pura. Esto influye positivamente sobre la composición del producto y la intensidad del proceso.

Mediante la oligomerización que comienza con el contacto, la composición de la mezcla de productos extraída del catalizador es claramente más compleja que la de la mezcla de eductos:

Isobutano:	70 % en peso a 96 % en peso;
Eteno:	0 % en peso a 2 % en peso;

Olefinas con cuatro átomos de carbono:	2,3 % en peso a 21 % en peso;
Olefinas con seis átomos de carbono:	0,9 % en peso a 7,2 % en peso;
Olefinas con ocho átomos de carbono:	0.1 % en peso a 6,3 % en peso;
Olefinas con diez átomos de carbono:	0 % en peso a 3 % en peso;
Olefinas con doce átomos de carbono:	0 % en peso a 2,7 % en peso;
Suma de todos los demás componentes:	0 % en peso a 5 % en peso.

Naturalmente, todos los componentes de la mezcla de productos según esta especificación se completan para dar un 100 % en peso.

- 5 Esta vez, los lectores expertos encuentran llamativo que se formen predominantemente dímeros, trímeros y tetrámeros de eteno, mientras que la selectividad de la reacción en el sentido de oligómeros superiores con diez y más átomos de carbono es menor. Por consiguiente, la mezcla de productos se diferencia claramente del oligómero formado en el documento WO2010/117539A2.
- 10 Al igual que isobutano, n-hexano es extraordinariamente apropiado como medio inerte. Debido a las propiedades termodinámicas de n-hexano, la proporción de eteno en la mezcla al comienzo del contacto con el catalizador se debía situar entre un 5 % en peso y un 30 % en peso, la presión de la mezcla se debía ajustar a un valor entre $25 \cdot 10^5$ Pa y $100 \cdot 10^5$ Pa, y la temperatura de la mezcla se debía situar entre 90°C y 250°C, de nuevo bajo la condición de que tanto eteno como también n-hexano se encuentren en estado supercrítico.
- 15 El procedimiento para la oligomerización de eteno en régimen supercrítico aquí propuesto se somete a catálisis heterogénea. Por consiguiente, como catalizador se emplea un cuerpo sólido. Un catalizador apropiado contiene al menos dos componentes, comprendiendo el primer componente al menos un elemento seleccionado a partir de Ni, Cr, Fe, Ti, que se presenta en forma metálica y/u oxidada y/o de hidruro, y comprendiendo el segundo componente al menos un óxido metálico seleccionado a partir de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 . Un ejemplo de tal catalizador es conocido por el documento US2581228. También el documento WO1995/14647A1 describe la producción de un catalizador de lecho fijo apropiado, aunque la aptitud de este catalizador para la oligomerización de eteno no se desprende de este documento.
- 20
- 25 A pesar del empleo del medio inerte supercrítico con buena solubilidad para las sustancias que desactivan el catalizador, el período de aplicación del catalizador es limitado. Para hacer completamente empleable de nuevo un catalizador desactivado gradualmente, es posible una regeneración. La regeneración se efectúa mediante lavado del catalizador con un medio de lavado, que, no obstante, debía ser líquido para eliminar los depósitos sobre el catalizador. La regeneración se puede efectuar *in-situ*, es decir, en el reactor. El catalizador no tiene que ser
- 30 desmontado entonces para la regeneración, lo que reduce claramente los costes de la operación. Por consiguiente, se cambia cíclicamente entre una operación de oligomerización y una operación de regeneración.
- Por consiguiente, también es objeto de la invención una combinación del procedimiento para la oligomerización de eteno en régimen supercrítico aquí descrito con un procedimiento para la regeneración del catalizador empleado en la oligomerización; con las siguientes características:
- 35
- a) la oligomerización se efectúa en una operación de oligomerización en la que el medio inerte y eteno se ponen en contacto respectivamente con el catalizador en estado supercrítico;
 - b) la regeneración se efectúa en una operación de regeneración, en la que el catalizador se lava en presencia de eteno, hidrógeno y oxígeno con un medio de lavado líquido;
 - 40 c) durante el tiempo se cambia entre la operación de oligomerización y la operación de regeneración, de modo que a una operación de oligomerización limitada temporalmente sigue una operación de regeneración limitada temporalmente, y a esta sigue de nuevo una operación de oligomerización limitada temporalmente;
 - 45 d) el catalizador se encuentra siempre en el mismo lugar, por lo cual tanto la operación de oligomerización como también la operación de regeneración tienen lugar en este lugar;
 - e) el lugar en el que se encuentra el catalizador se carga con energía térmica positiva, o bien negativa, para aportar al mismo una temperatura establecida, pudiendo diferir absolutamente la verdadera temperatura en el catalizador de la temperatura establecida de temporal y localmente de manera limitada;
 - 50 f) la temperatura establecida en la operación de regeneración es menor que la temperatura establecida en la operación de oligomerización;
 - g) la presión en el lugar en el que se encuentra el catalizador es menor en la operación de regeneración que en la operación de oligomerización.

55 Un perfeccionamiento especialmente ventajoso de esta combinación consiste en emplear la misma como medio de lavado y medio inerte, bajo la condición de que esta sustancia se encuentre en estado supercrítico en la operación

de oligomerización y en estado líquido en la operación de regeneración. Esto es, sorprendentemente se descubrió que en este caso las sustancias apropiadas como medios inertes son también apropiadas como medio de lavado. Por consiguiente, para cambiar entre operación de oligomerización y operación de regeneración, solo hay que interrumpir la alimentación de eteno y reducir la presión y la temperatura para transformar el medio inerte supercrítico en un medio de lavado líquido. De este modo, el cambio de operación se efectúa muy rápidamente y se puede automatizar de modo conveniente.

En tanto se emplee isobutano como medio de lavado y medio inerte, y la presión en la operación de oligomerización se ajuste a un valor entre $45 \cdot 10^5$ Pa a $55 \cdot 10^5$ Pa, y la temperatura en la operación de oligomerización se ajuste a un valor entre 125°C y 155°C, en la operación de regeneración se reducen simplemente presión y temperatura, es decir, a una presión entre $25 \cdot 10^5$ Pa y $35 \cdot 10^5$ Pa, o bien a una temperatura entre 105 °C y 125 °C.

De este modo se puede regenerar rápidamente el catalizador con gasto reducido. Ya que los tiempos de detención en la producción continua industrial representan un inmenso generador de costes, es muy rentable la combinación de oligomerización y regeneración aquí descrita.

El procedimiento se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos. Los correspondientes gráficos muestran:

- la Figura 1: oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas (para el Ejemplo 1)
- la Figura 2: distribución de productos de oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas (para el Ejemplo 1)
- la Figura 3: oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas y regeneración *in-situ* por medio de isobutano líquido en alternancia (para el Ejemplo 2)
- la Figura 4: distribución de producto de oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas y regeneración *in-situ* por medio de isobutano líquido en alternancia (para el Ejemplo 2)
- la Figura 5: ejemplo de una oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas (para el Ejemplo 3)
- la Figura 6: distribución de productos de oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas (para el Ejemplo 3)
- la Figura 7: oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas y regeneración *in-situ* por medio de isobutano líquido en alternancia (para el Ejemplo 4)
- la Figura 8: distribución de productos de oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas y regeneración *in-situ* por medio de isobutano líquido en alternancia (para el Ejemplo 4)
- la Figura 9: oligomerización de etileno por debajo de la presión crítica de la mezcla de alimentación (para el Contraejemplo 5)
- la Figura 10: distribución de productos de oligomerización de etileno por debajo de la presión crítica de la mezcla de alimentación (para el Contraejemplo 5)
- la Figura 11: datos críticos calculados de una mezcla binaria de isobutano y eteno.

Ejemplo 1: oligomerización de etileno en isobutano bajo condiciones supercríticas

Se cargaron 12,6 g de un catalizador heterogéneo basado en níquel, dióxido de titanio y sílice-alúmina (producido según el documento WO9514647A1) en un reactor tubular temperado externamente con aceite, de 1 m de longitud y 6 mm de diámetro interno. A continuación se condujo una mezcla constituida por un 4 % en peso a un 15 % en peso de eteno y un 85 % en peso a un 96 % en peso de isobutano tras un aumento de presión a 50 bar, con una corriente cuantitativa total de 120 g/h a una temperatura de 140°C continuamente a través del catalizador (velocidad espacial weight hourly space velocity WHSV = $9,5 \text{ h}^{-1}$ respecto a la alimentación total). La presión se mantuvo constante en 50 bar en este caso (50 bar corresponden a $50 \cdot 10^5$ Pa). Tras un tiempo de aproximadamente 23 h se había alcanzado un estado en el que la conversión ya no se modificaba.

La Figura 1 representa el transcurso de conversión incluyendo la proporción de etileno alimentado en dependencia del tiempo de reacción. La conversión de eteno está marcada con un punto relleno ●, la concentración inicial de eteno con un guión -, y la temperatura con un triángulo Δ.

Por encima de 600 h se pudo registrar una conversión de etileno relativamente constante, de aproximadamente un 95 %. Solo en el caso de más de un 12 % de proporción de eteno en la alimentación se efectuó una desactivación mínima, que continua avanzando, de modo que, tras un tiempo de apenas 300 h, la conversión descendió a un 91 %, y se comenzó con la regeneración de catalizador.

En la Figura 2 se representan las selectividades alcanzadas. El rombo ◇ marca la selectividad respecto a los butenos, el triángulo Δ la selectividad respecto a los hexenos, la cruz X la selectividad respecto a los octenos y el círculo la selectividad respecto a las C_{10+} -olefinas.

Como se desprende de la Figura 2, durante el tiempo total de ensayo se observó una selectividad de buteno ligeramente descendente, comenzando en 65 %. Ésta alcanzaba un valor de aproximadamente un 57 % en

aproximadamente 1000 h de tiempo. Por el contrario, las demás fracciones de producto registraban un ligero ascenso en su selectividad, de aproximadamente 2 a 4 puntos de porcentaje en cada caso.

Ejemplo 2: oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas y regeneración *in-situ* por medio del medio inerte líquido isobutano en alternancia.

Para la regeneración se prosiguió el ensayo con el catalizador del Ejemplo 1. Se interrumpió la alimentación de eteno y se aumentó la corriente total a 167 g/h para la aceleración del proceso de lavado. La temperatura se redujo a 120°C y la presión a 30 bar (30×10^5 Pa). Tras un intervalo de regeneración respectivo de 75 h a 98 h se controló el filtro fino sujeto tras la instalación a temperatura ambiente y a 30 bar, y se cambió en caso necesario. Después se añadió de nuevo etileno, reduciéndose la corriente total a 120 g/h, mientras que se aumentaron la temperatura a 140°C y la presión a 50 bar. Este proceso se repitió varias veces tan pronto la conversión de etileno había descendido perceptiblemente a 188 h de tiempo después de respectivamente 130 h, o el filtro desmontado mostraba depósitos de polímero mediante la presencia de un aumento de presión diferencial. En el transcurso del ensayo se recogieron del filtro un total de 94 mg de polietileno, principalmente como polvo fino, lo que constituía claramente menos de un 0,01 % de la cantidad de etileno empleada en total.

La Figura 3 muestra los intervalos de regeneración descritos en la fase líquida (intervalos a 120°C) en alternancia con intervalos de una oligomerización de eteno bajo condiciones supercríticas (intervalos a 140°C). La conversión de eteno se marca de nuevo con el punto relleno ●, la concentración inicial de eteno con un guión -, y la temperatura con un triángulo Δ.

Las selectividades obtenidas se representaron en el gráfico de la Figura 4. El rombo ◇ marca la selectividad respecto a los butenos, el triángulo Δ la selectividad respecto a los hexenos, el aspa X la selectividad respecto a los octenos, y el círculo ○ la selectividad respecto a las C_{10+} -olefinas. La Figura 4 muestra que, mediante la regeneración en combinación con el régimen supercrítico, se posibilita una recuperación de las selectividades iniciales del Ejemplo 1. La selectividad de buteno aumenta nuevamente de un 56 a un 63 % en el transcurso del tiempo, mientras que la selectividades de la fracción de hexeno y octeno se reducen en 2 puntos de porcentaje respectivamente. La ventaja del régimen supercrítico se evidencia especialmente en la fracción C_{10+} , el valor de selectividad se reduce claramente de un 6 % a un 1 %.

Comparación de los Ejemplos 1 y 2

Los Ejemplos 1 y 2 muestran que es posible realizar continuamente una oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas con hasta un 15 % de proporción de etileno en el caso de conversiones muy elevadas, de un 80 % a un 99 %, durante un tiempo considerable de más de 2000 h, si la reacción se efectúa en alternancia con intervalos de regeneración en la fase líquida, dependiendo el tiempo y la frecuencia de regeneración de la proporción de etileno en mezcla, y ascendiendo aproximadamente a un 14 % del tiempo total en el presente ejemplo. En este caso, como se ha mostrado, la regeneración se puede realizar sin la necesidad de un desmontaje del reactor, sino simplemente *in-situ* mediante lavado con medio inerte líquido tras la desconexión de etileno y la reducción de presión y temperatura. Por lo demás, del Ejemplo 2 se desprende que el régimen supercrítico, en combinación con una regeneración regular, es capaz de recuperar y mantener las selectividad iniciales, muy convenientes.

Ejemplo 3: oligomerización de etileno en isobutano bajo condiciones supercríticas

Se cargaron 19,3 g de un catalizador heterogéneo basado en níquel, dióxido de titanio y sílice-alúmina (producido según el documento US 2581228) en un reactor tubular temperado externamente con aceite, de 1 m de longitud y 6 mm de diámetro interno. A continuación se condujo a través del catalizador una mezcla constituida por un 4 % en peso a un 17 % en peso de eteno y un 83 % en peso a un 96 % en peso de isobutano tras un aumento de presión a 50 bar, con una corriente cuantitativa total de 125 g/h a una temperatura de 140°C continuamente con una velocidad espacial (weight hourly space velocity WHSV) de $6,5 \text{ h}^{-1}$ respecto a la alimentación total. En este caso se mantuvo constante la presión a 50 bar.

La Figura 5 representa el transcurso de conversión en dependencia del tiempo de reacción y de la proporción de etileno alimentado en el reactor. La conversión de eteno está marcada con un punto relleno ●, la concentración inicial de eteno con un guión -, y la temperatura con un triángulo Δ.

Tras una ligera desactivación inicial del catalizador se pudo registrar una conversión de etileno constante de aproximadamente un 95 % durante 860 h. Solo en el caso de más de un 13 % de proporción de etileno en la alimentación se efectuó una desactivación mínima, que continúa avanzando, de modo que, tras un tiempo de apenas 144 h, la conversión descendió a un 92 %, y se comenzó con la regeneración de catalizador.

En la Figura 6 se representan las selectividades alcanzadas en el Ensayo 3. El rombo ◇ marca la selectividad respecto a los butenos, el triángulo Δ la selectividad respecto a los hexenos, la cruz X la selectividad respecto a los octenos y el círculo ○ la selectividad respecto a las C_{10+} -olefinas. De la Figura 6 se desprende que las selectividades

de producto se sitúan en un nivel comparable al del Ejemplo 1. También su desarrollo durante el tiempo es casi idéntico.

Ejemplo 4: oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas y regeneración *in-situ* por medio del medio inerte líquido isobutano en alternancia

Para la regeneración se prosiguió el ensayo con el catalizador del Ejemplo 3. Se interrumpió la alimentación de etileno y se aumentó la corriente total a 167 g/h para la aceleración del proceso de lavado. La temperatura se redujo a 120°C y la presión a 30 bar. Tras un intervalo de regeneración respectivo de 50 h a 60 h se controló el filtro fino sujeto tras la instalación a temperatura ambiente y a 30 bar, y se cambió en caso necesario. Después se añadió de nuevo etileno, reduciéndose la corriente total a 120 g/h, mientras que se aumentaron la temperatura a 140°C y la presión a 50 bar. En este caso, la mezcla variaba entre un 15 % en peso y un 25 % en peso de eteno, y un 75 % en peso y un 85 % en peso de isobutano. El proceso de regeneración se repitió varias veces tan pronto la conversión de etileno había descendido perceptiblemente a 160 h de tiempo después de respectivamente 50 h, o el filtro desmontado mostraba depósitos de polímero mediante la presencia de un aumento de presión diferencial. En el transcurso del ensayo se recogieron del filtro un total de 350 mg de polietileno, principalmente como polvo fino, lo que constituía claramente menos de un 0,01 % de la cantidad de etileno empleada en total.

La Figura 7 muestra los intervalos de regeneración descritos en la fase líquida (intervalos a 120°C) en alternancia con intervalos de una oligomerización de eteno bajo condiciones supercríticas (intervalos a 140°C). La conversión de eteno se marca de nuevo con el punto relleno ●, la concentración inicial de eteno con un guión -, y la temperatura con un triángulo Δ.

La Figura 8 muestra la correspondiente distribución de productos entre los ciclos de regeneración. El rombo ◇ marca la selectividad respecto a los butenos, el triángulo Δ la selectividad respecto a los hexenos, el aspa X la selectividad respecto a los octenos, y el círculo ○ la selectividad respecto a las C₁₀₊-olefinas. Como se puede identificar, por medio de la combinación de régimen supercrítico y regeneración, la distribución de productos se puede mantener al menos constante también con proporciones de etileno muy elevadas.

Discusión de los Ejemplos 3 y 4

Los Ejemplos 3 y 4 muestran que es igualmente posible realizar continuamente una oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas con más de un 15 % y con hasta un 23 % de proporción de etileno, a largo plazo con conversiones muy elevadas de un 80 % a un 99 %, y selectividades de producto constantes durante un tiempo considerable, de más de 1550 h, si la reacción se efectúa en alternancia con intervalos de regeneración en la fase líquida, dependiendo el tiempo de regeneración y la frecuencia de regeneración de la proporción de etileno en la mezcla, y ascendiendo aproximadamente a un 4 % de tiempo total en el presente ejemplo. En este caso, como se ha mostrado, la regeneración se puede realizar sin la necesidad de un desmontaje del reactor, sino simplemente *in-situ* mediante lavado con medio inerte líquido tras la desconexión de etileno y la reducción de la presión y la temperatura.

Contraejemplo 5: oligomerización de etileno fuera del intervalo supercrítico mediante concentración de etileno demasiado elevada

Tras una fase de regeneración de 50 h se continuó el ensayo con el catalizador de los Ejemplos 3 y 4 bajo las mismas condiciones que en los anteriores ejemplos. Después se alimentó de nuevo etileno, reduciéndose la corriente total a 120 g/h, mientras que se aumentaron la temperatura a 140°C y la presión a 50 bar. La mezcla de alimentación contenía un 25 % en peso de eteno y un 75 % en peso de isobutano. En el intervalo de 5 h se redujo la conversión en gran medida a un 82 %. Esta rápida desactivación se efectuó mediante paso a un nivel inferior de presión crítica, que se situaba en aproximadamente 54 bar en el caso de esta proporción de etileno en mezcla con isobutano. Además, en este corto intervalo de tiempo, paralelamente a la conversión también se redujo la selectividad de butenos de un 60 % a un 56 %, mientras que la fracción C₁₀₊ aumentó claramente de un 6 % a un 9 %. Por consiguiente se mostró que el cumplimiento de condiciones supercríticas es esencial para una elevada actividad, estabilidad y selectividad del procedimiento. Las Figuras 9 y 10 muestran el intervalo de oligomerización de eteno descrito durante un tiempo de 1590 h fuera de la fase crítica. Los símbolos de marca se seleccionan correspondientemente a los demás gráficos.

Discusión de Contraejemplo 5

El Contraejemplo 5 muestra que es decisivo realizar una oligomerización de etileno bajo condiciones supercríticas de la mezcla de alimentación. Precisamente al pasar a un nivel inferior de presión crítica de la mezcla se efectúa una rápida desactivación del catalizador bajo pérdida de selectividad simultáneamente fuerte respecto a los productos de cadena corta deseados con cuatro a ocho átomos de carbono en el intervalo de algunas horas.

5 Con proporción de eteno creciente en la mezcla de alimentación, la presión crítica de la mezcla crece con un máximo en un 50 % en peso de eteno. Esta composición se desprende también de la Figura 11. El cálculo de las presiones críticas (rombo ◊) y temperaturas críticas (círculo relleno ●) se efectuó con el software Aspen Properties V7.3 de la firma Aspen Technology. Las propiedades termodinámicas de eteno e isobutano requeridas para el cálculo proceden del banco de datos de sustancia APV73 con PURE25, que se basa en la divulgación del banco de datos DIPPR (enero 2010).

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la oligomerización de eteno, en el que se pone en contacto una mezcla que contiene eteno, así como un medio inerte, con un catalizador sólido, caracterizado por que la proporción ponderal del medio inerte en la mezcla es mayor que la proporción ponderal de eteno en la mezcla, por que en el caso del medio inerte se trata de un alcano o de un cicloalcano, presentando el alcano, o bien el cicloalcano, al menos tres y como máximo siete átomos de carbono, y por que la presión y la temperatura de la mezcla respecto a la proporción de eteno en la mezcla se seleccionan de modo que eteno y medio inerte se presentan en estado supercrítico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla se pone a disposición en primer lugar en estado supercrítico, y acto seguido se pone en contacto con el catalizador sólido, efectuándose la puesta a disposición de la mezcla en estado supercrítico según la alternativa a) o según la alternativa b):

a) el medio inerte se transforma en el estado supercrítico mediante aumento de presión y/o temperatura, y el eteno se dosifica en el medio inerte supercrítico bajo obtención de la mezcla supercrítica;

b) el medio inerte y eteno se mezclan para dar la mezcla, y la mezcla se transforma en el estado supercrítico mediante aumento de presión y/o temperatura.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que, en el caso del medio inerte, se trata de una de las siguientes sustancias: propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclopentano, ciclohexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, metilciclopentano, metilciclohexano.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, tratándose de isobutano en el caso del medio inerte, caracterizado por que la proporción de eteno en la mezcla al comienzo del contacto con el catalizador se sitúa entre un 4 % en peso y un 30 % en peso, por que la presión de la mezcla se ajusta a un valor entre $25 \cdot 10^5$ Pa y $100 \cdot 10^5$ Pa, y por que la temperatura de la mezcla se ajusta a un valor entre 90°C y 200°C, bajo la condición de que tanto eteno como también isobutano se presenten en estado supercrítico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la mezcla de eteno y medio inerte se pone a disposición junto con al menos una sustancia acompañante como mezcla de eductos, presentando la mezcla de eductos al comienzo del contacto con el catalizador la siguiente composición, que se completa a un 100 % en peso:

Isobutano:	70 % en peso a 96 % en peso;
Eteno:	4 % en peso a 30 % en peso;
Suma de todas las sustancias acompañantes:	más de un 0 % en peso a un máximo de un 5 % en peso

6.- Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que se extrae del catalizador una mezcla de productos con la siguiente composición, que se completa a un 100 % en peso:

Isobutano:	70 % en peso a 96 % en peso;
Eteno:	0 % en peso a 2 % en peso;
Olefinas con cuatro átomos de carbono:	2,3 % en peso a 21 % en peso;
Olefinas con seis átomos de carbono:	0,9 % en peso a 7,2 % en peso;
Olefinas con ocho átomos de carbono:	0,1 % en peso a 6,3 % en peso;
Olefinas con diez átomos de carbono:	0 % en peso a 3 % en peso;
Olefinas con doce átomos de carbono:	0 % en peso a 2,7 % en peso;
Suma de todos los demás componentes:	0 % en peso a 5 % en peso.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, tratándose de n-hexano en el caso del medio inerte, caracterizado por que la proporción de eteno en la mezcla se sitúa entre un 5 % en peso y un 30 % en peso al comienzo del contacto con el catalizador, por que la presión de la mezcla se ajusta a un valor entre $25 \cdot 10^5$ Pa y $100 \cdot 10^5$ Pa, y la temperatura de la mezcla se ajusta a un valor entre 90°C y 250°C, bajo la condición de que tanto eteno como también n-hexano se encuentren en estado supercrítico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que en el caso del catalizador se trata de un cuerpo sólido, que contiene al menos dos componentes, comprendiendo el primer

componente al menos un elemento seleccionado a partir de Ni, Cr, Fe, Ti, que se presenta en forma metálica y/u oxídica y/o de hidruro, y comprendiendo el segundo componente al menos un óxido metálico seleccionado a partir de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 .

- 5 9.- Combinación de un procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 8 con un procedimiento para la regeneración del catalizador; con las siguientes características:
 - a) la oligomerización se efectúa en una operación de oligomerización en la que el medio inerte y eteno se ponen en contacto respectivamente con el catalizador en estado supercrítico;
 - 10 b) la regeneración se efectúa en una operación de regeneración, en la que el catalizador se lava en presencia de eteno, hidrógeno y oxígeno con un medio de lavado líquido;
 - c) durante el tiempo se cambia entre la operación de oligomerización y la operación de regeneración, de modo que a una operación de oligomerización limitada temporalmente sigue una operación de regeneración limitada temporalmente, y a esta sigue de nuevo una operación de oligomerización limitada temporalmente;
 - 15 d) el catalizador se encuentra siempre en el mismo lugar, por lo cual tanto la operación de oligomerización como también la operación de regeneración tienen lugar en este lugar;
 - e) el lugar en el que se encuentra el catalizador se carga con energía térmica positiva, o bien negativa, para aportar al mismo una temperatura establecida, pudiendo diferir absolutamente la verdadera temperatura en el catalizador de la temperatura establecida de temporal y localmente de manera limitada;
 - 20 f) la temperatura establecida en la operación de regeneración es menor que la temperatura establecida en la operación de oligomerización;
 - g) la presión en el lugar en el que se encuentra el catalizador es menor en la operación de regeneración que en la operación de oligomerización.
- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, empleándose la misma sustancia como medio de lavado y medio inerte, bajo la condición de que esta sustancia se encuentren en estado supercrítico en la operación de oligomerización y en estado líquido en la operación de regeneración.
- 30 11.- Combinación según la reivindicación 10, empleándose isobutano como medio de lavado y medio inerte, caracterizado por que la presión en la operación de oligomerización se ajusta a un valor entre $45 \cdot 10^5$ Pa y $55 \cdot 10^5$ Pa y la temperatura en la operación de oligomerización se ajusta a un valor entre 125 °C y 155 °C, y por que en la operación de regeneración se reducen presión y temperatura, esto es, a una presión entre $25 \cdot 10^5$ Pa y $35 \cdot 10^5$ Pa, o bien a una temperatura entre 105 °C y 125 °C.

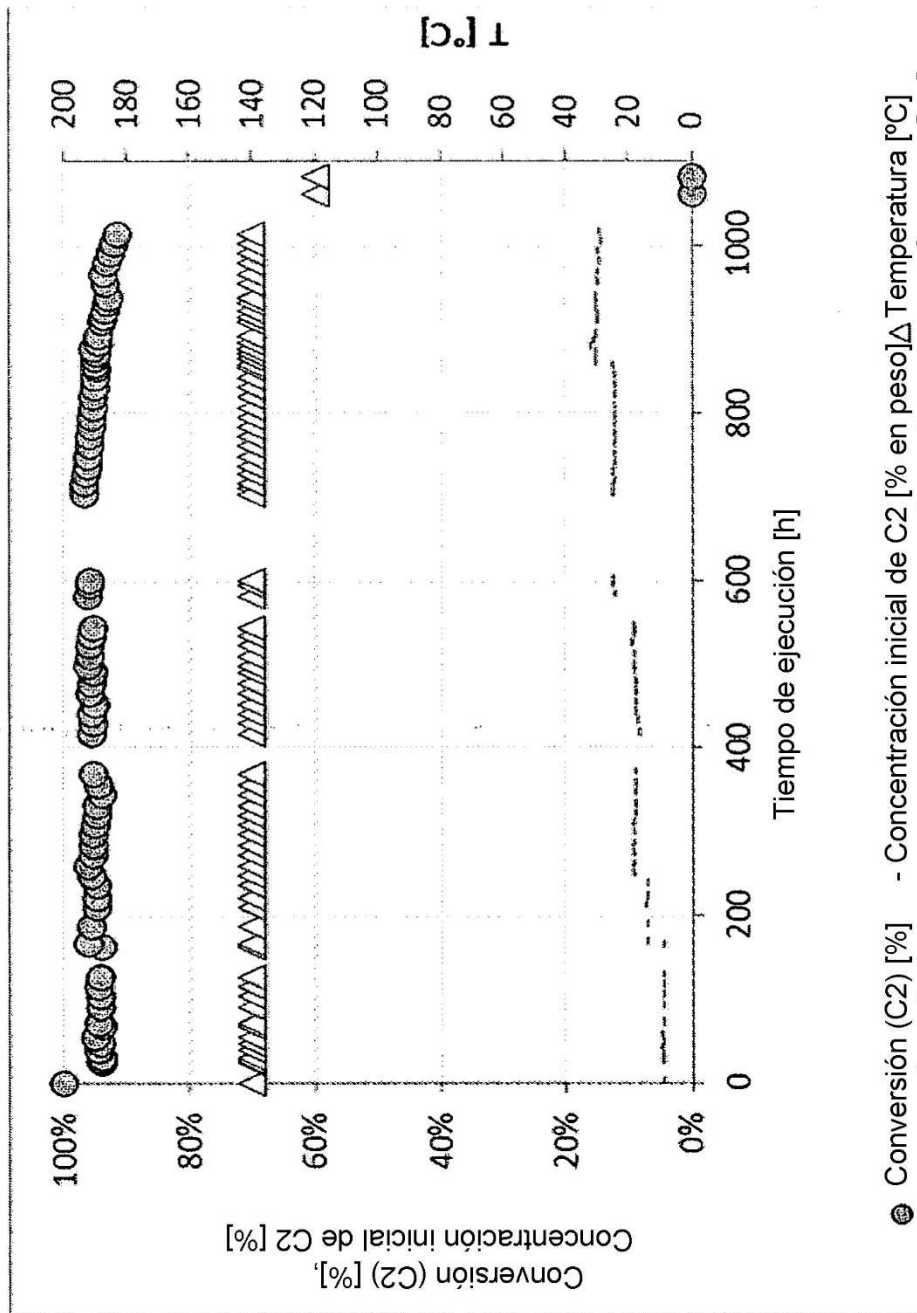


Fig. 1

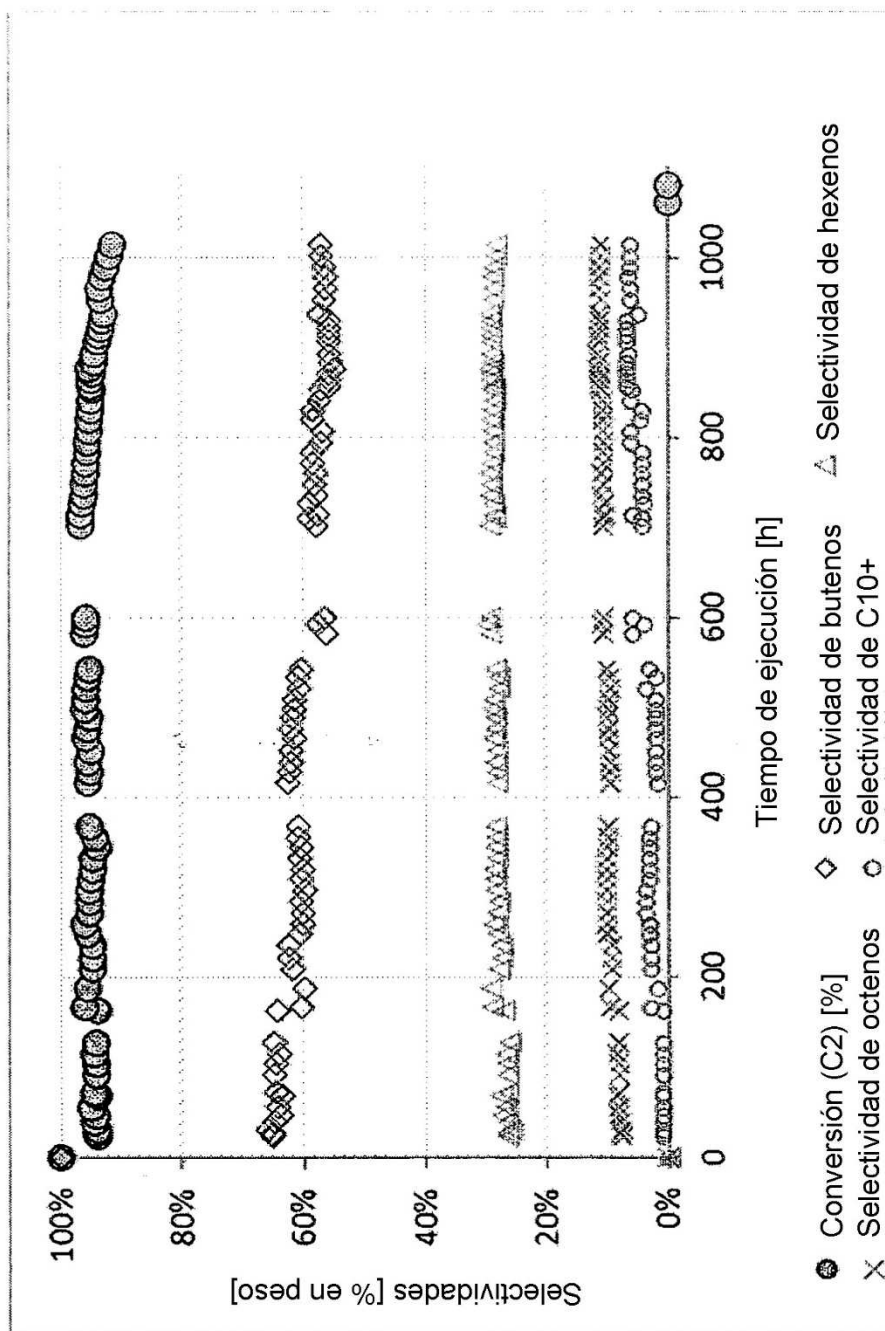


Fig. 2

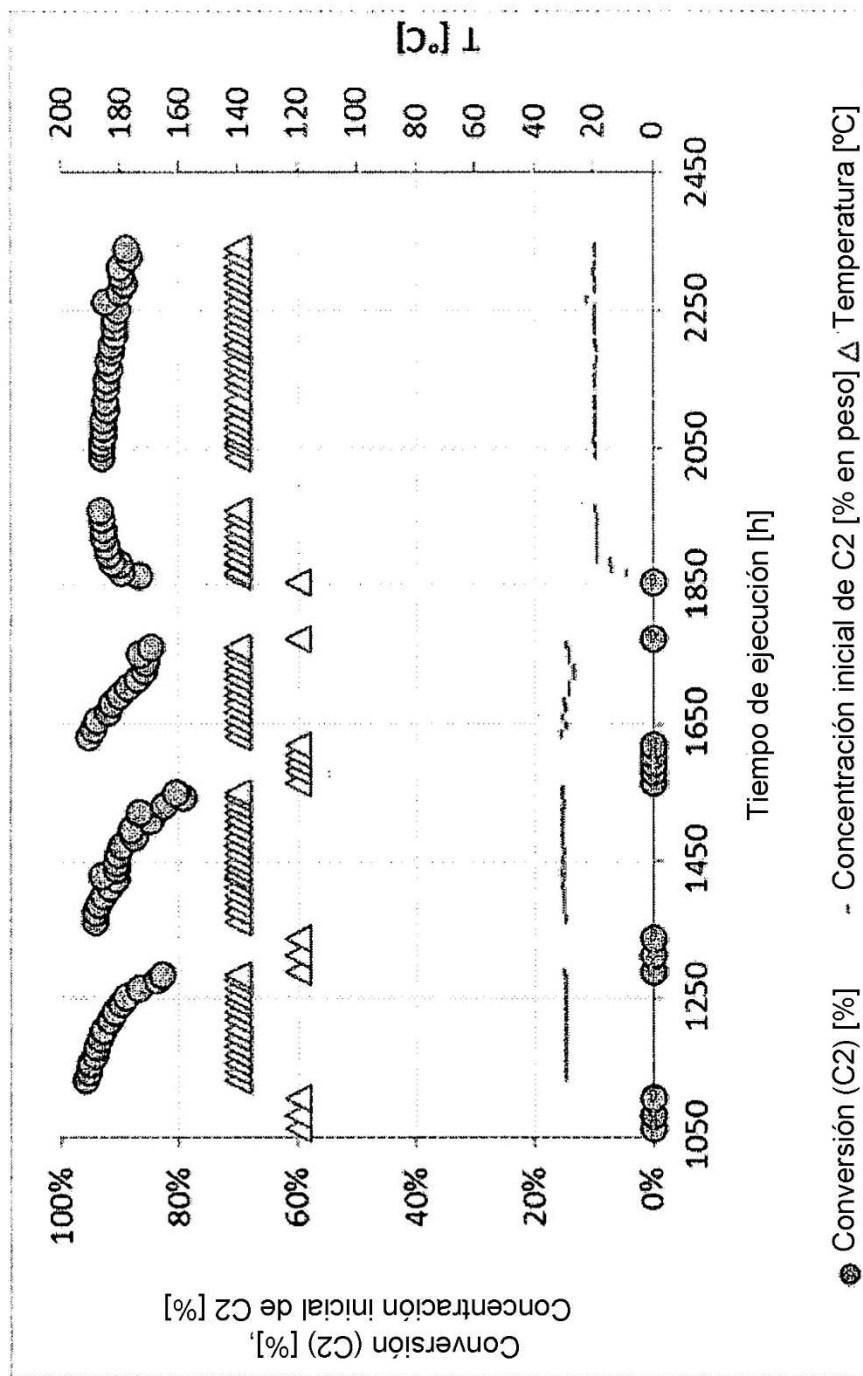


Fig. 3

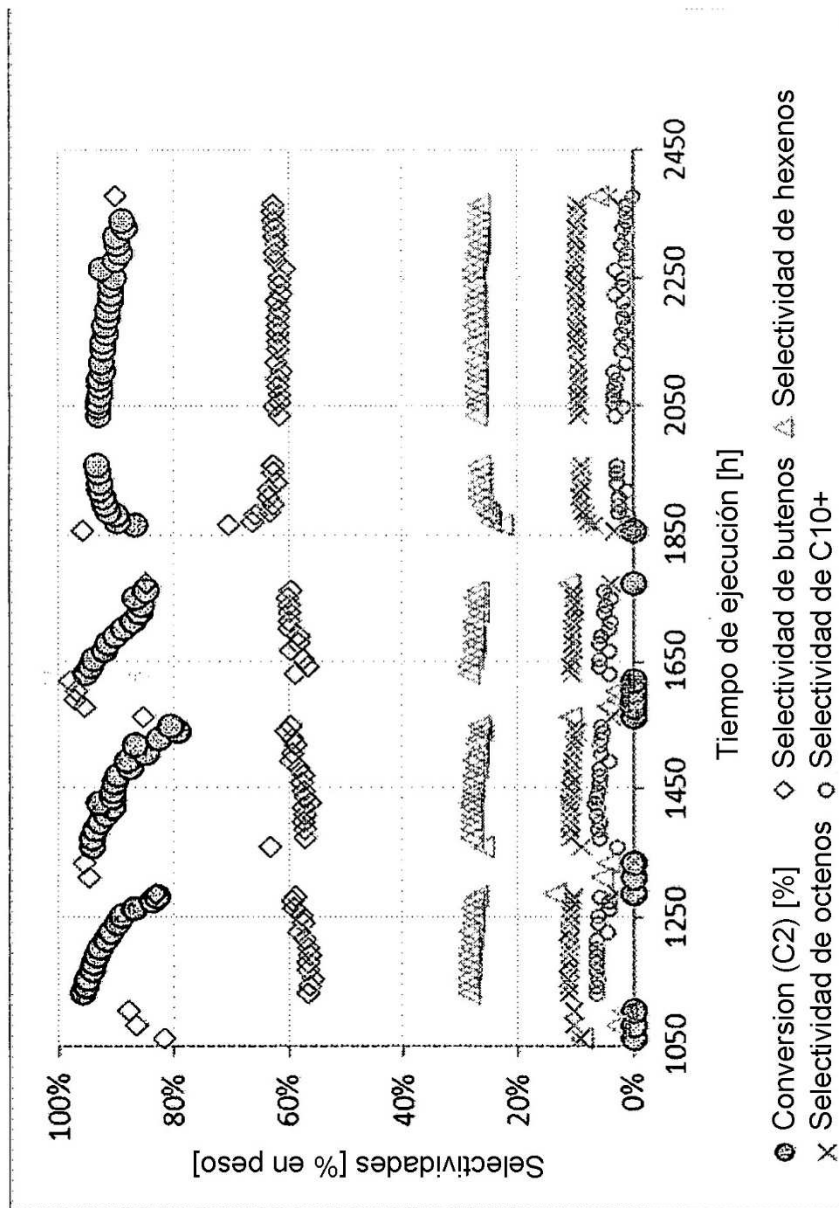


Fig. 4

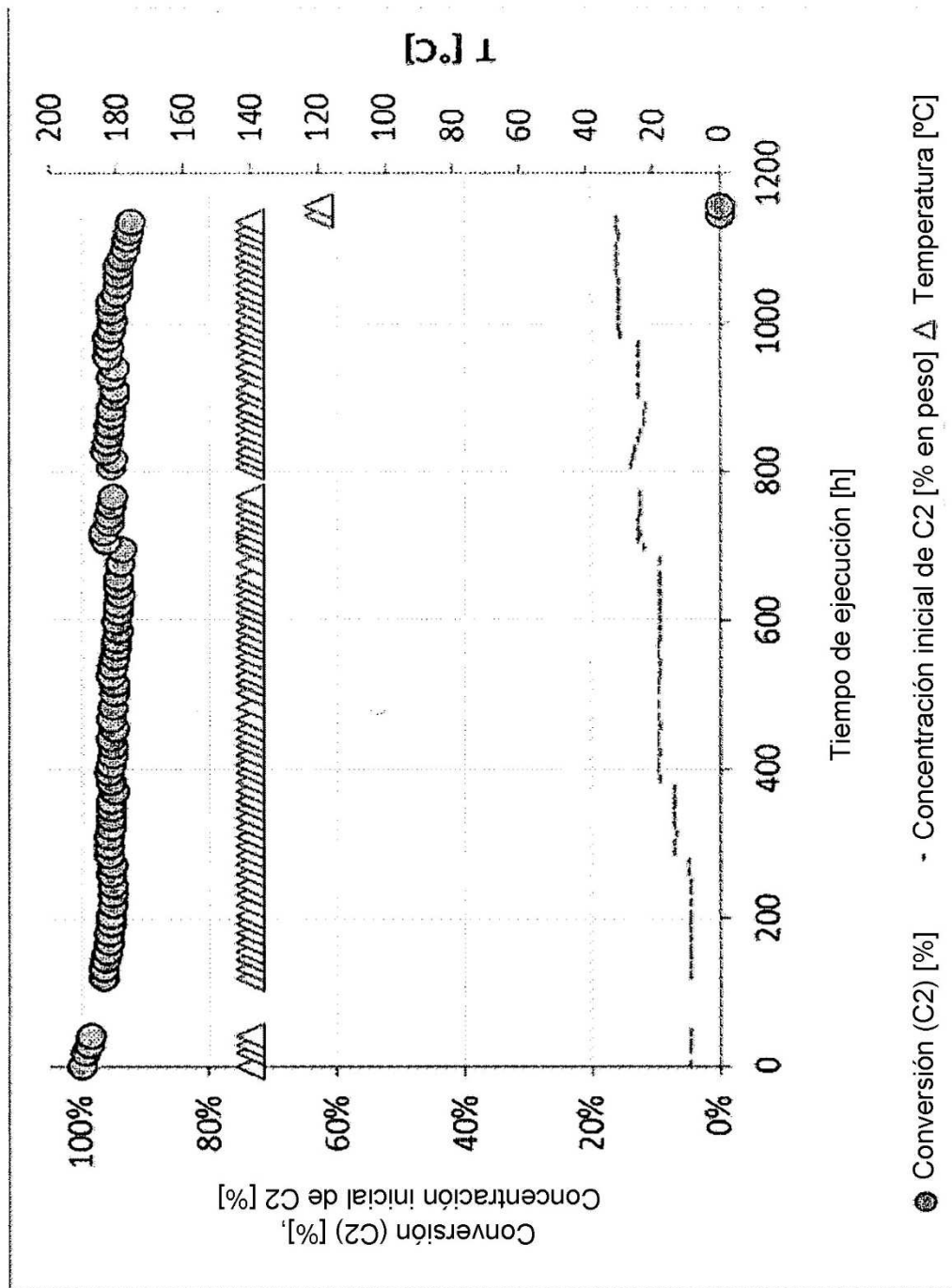


Fig. 5

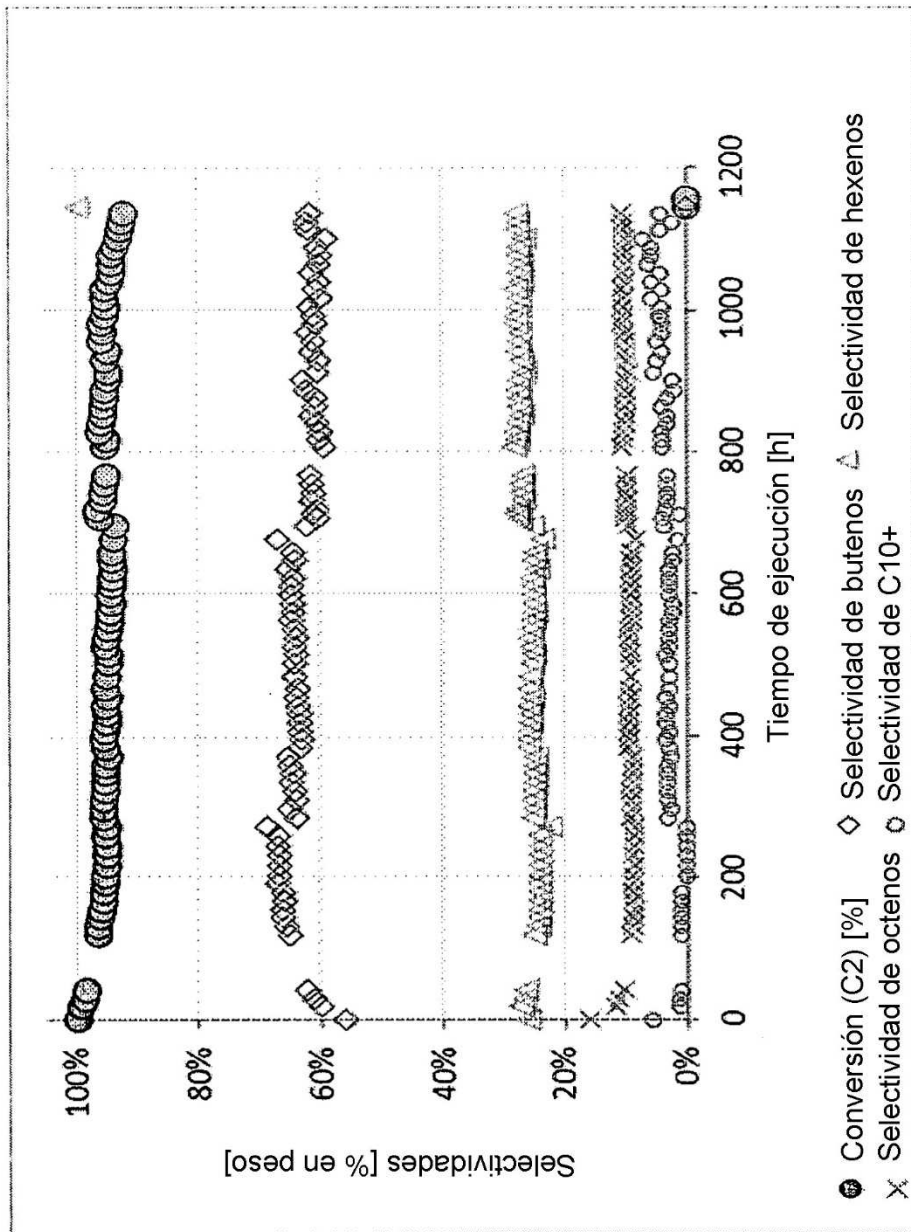


Fig. 6

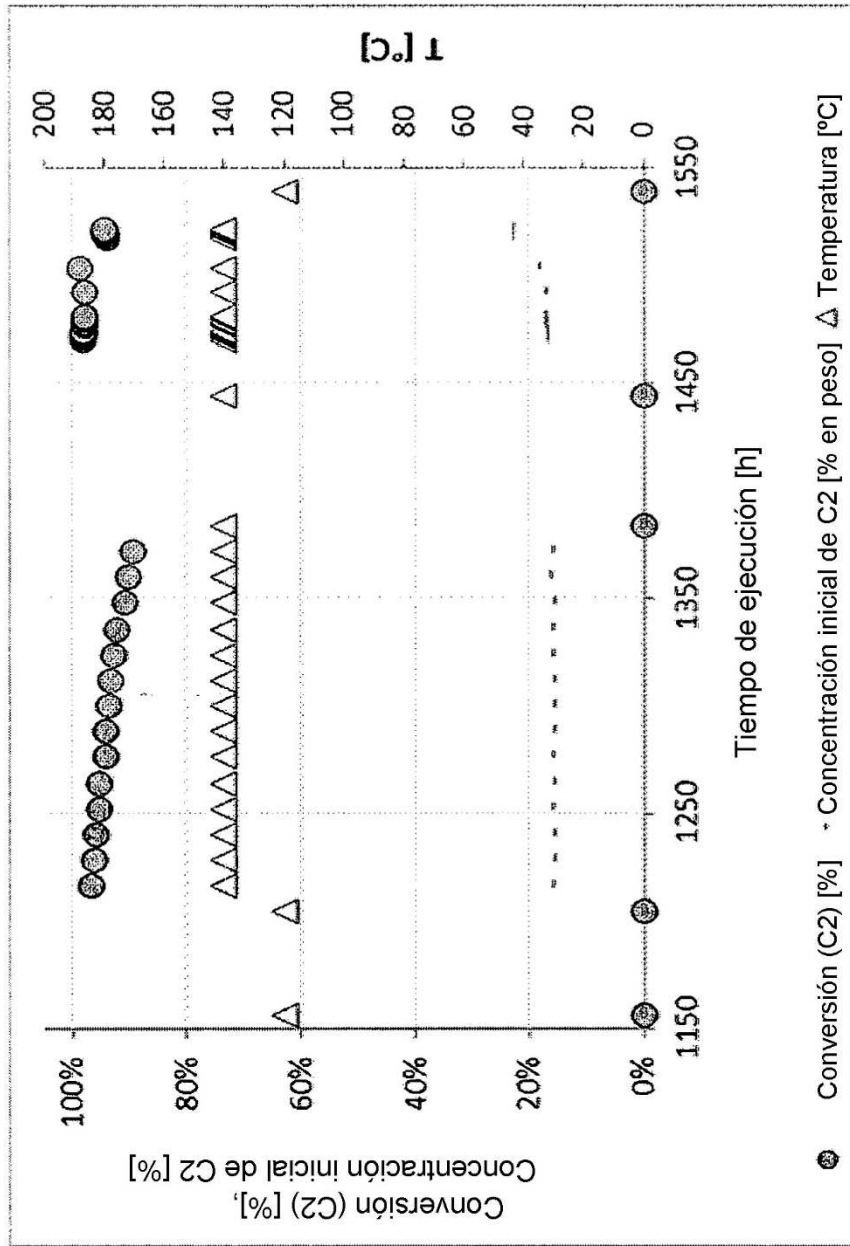


Fig. 7

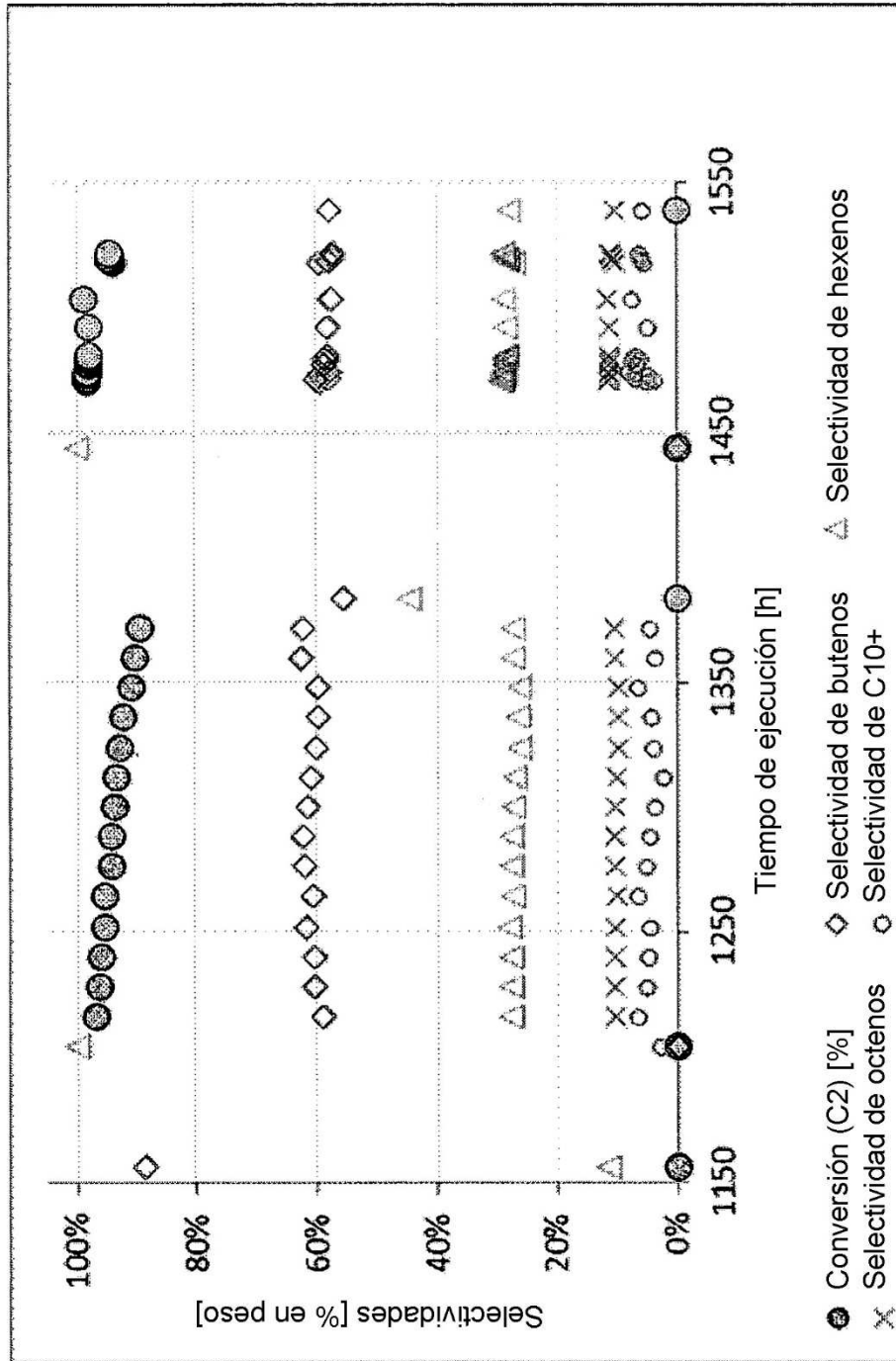


Fig. 8

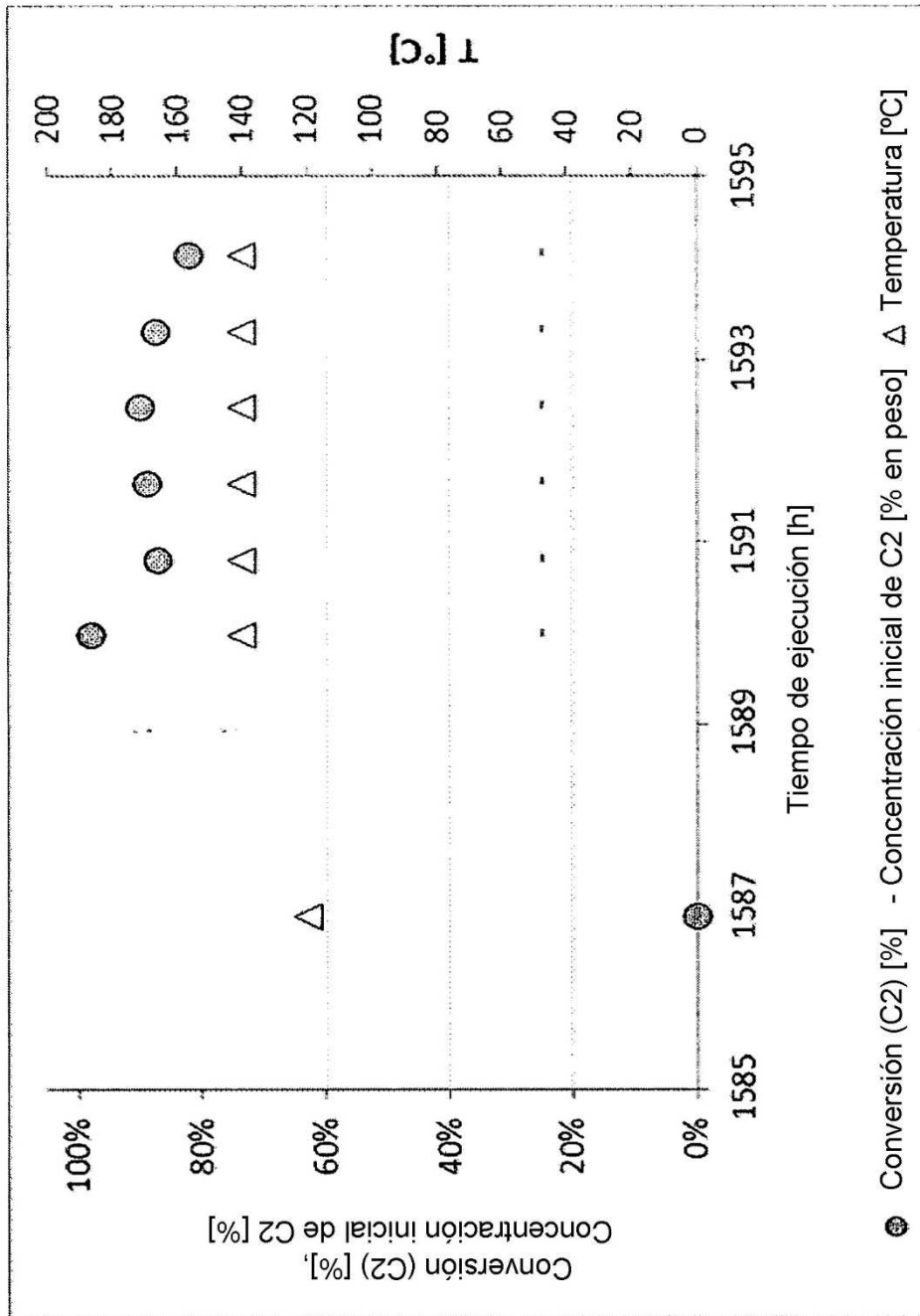


Fig. 9

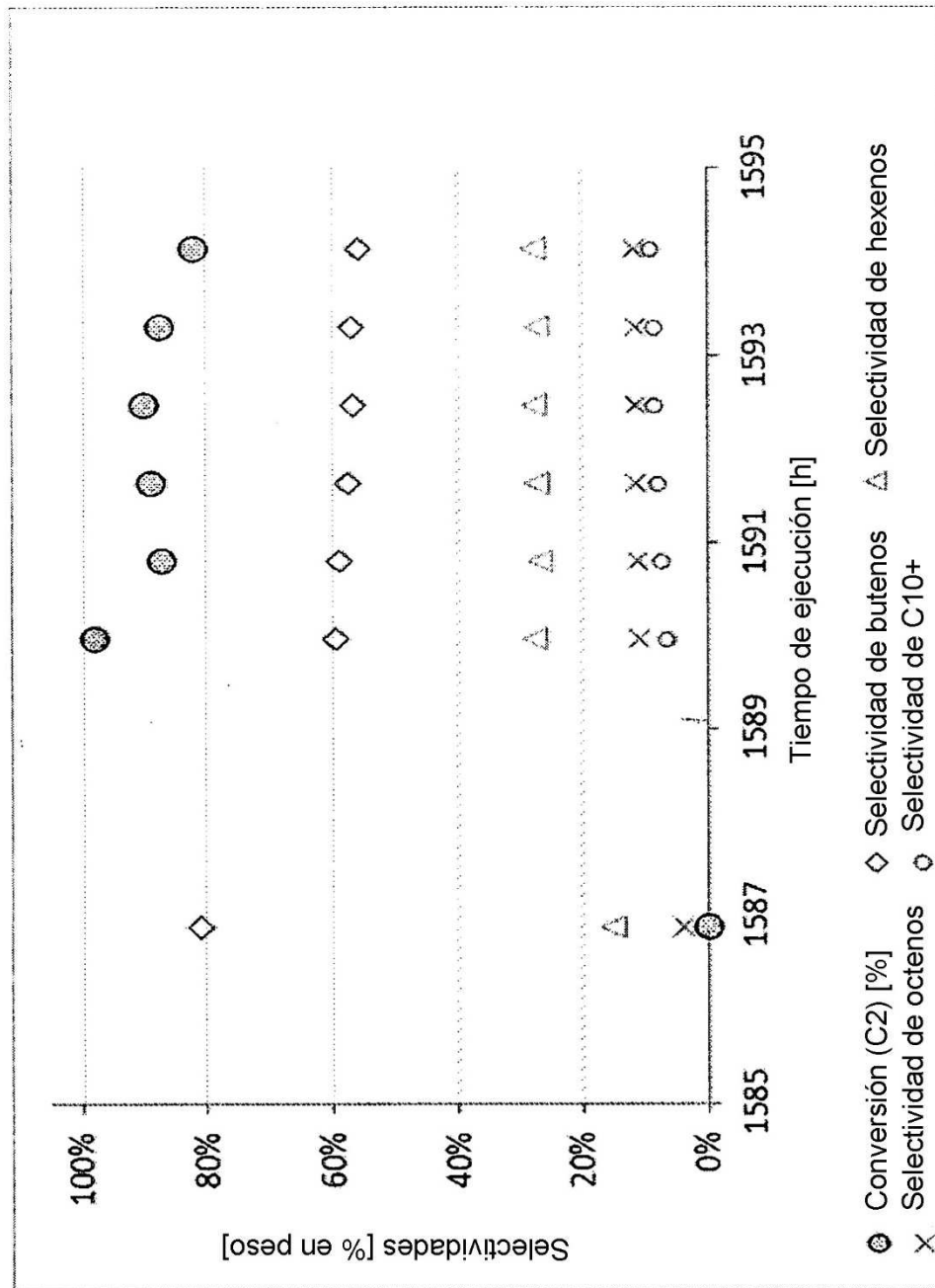


Fig. 10

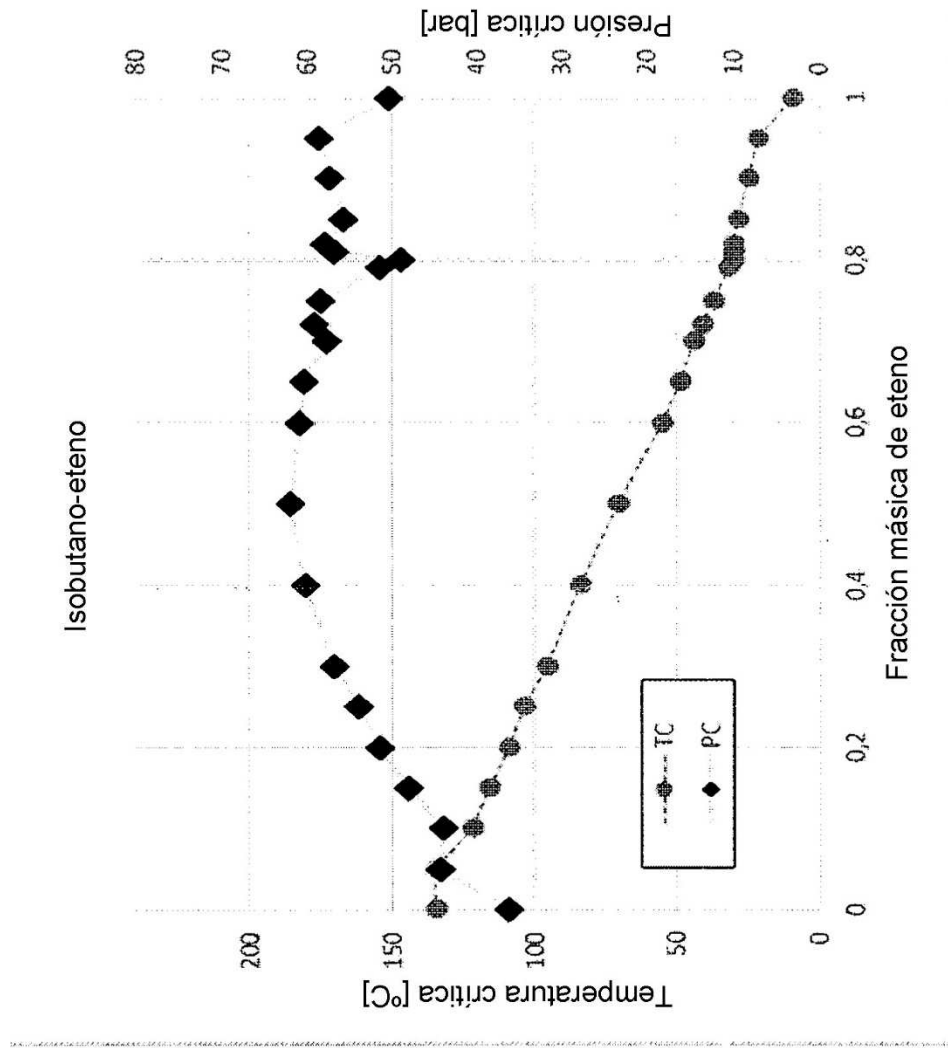


Fig. 11