(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 868 123**

(51) Int. CI.:

B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2017 PCT/IB2017/058473**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2018 WO18122773**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2017 E 17840572 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021 EP 3562584**

(54) Título: **Método de preparación de una solución de catalizador para la producción selectiva de 1-hexeno**

(30) Prioridad:

30.12.2016 US 201662440554 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2021

(73) Titular/es:

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL

(72) Inventor/es:

AL-DUGHAITHER, ABDULLAH SAAD;
AZAM, SHAHID;
AL-HAMDAN, ABDULMAJEED MOHAMMED;
ALSHAHRANI, DAFER MUBARAK;
LICCIULLI, SEBASTIANO;
MEISWINKEL, ANDREAS;
BOLT, HEINZ;
MÜLLER, WOLFGANG y
WOHL, ANINA

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de una solución de catalizador para la producción selectiva de 1-hexeno

Antecedentes

Las alfa olefinas lineales (LAO) son olefinas con una fórmula química C_xH_{2x}, se distinguen de otras mono-olefinas con una fórmula molecular similar por la linealidad de la cadena hidrocarbonada y la posición del doble enlace en la posición primaria o alfa. Las alfa-olefinas lineales comprenden una clase de alfa-olefinas de importancia industrial, incluidos 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y mezclas superiores de olefinas C_{20}-C_{24}, C_{24}-C_{30} y C_{20}-C_{30}. Las alfa-olefinas lineales (LAO), por ejemplo, aquellas con de cuatro a 30 átomos de carbono, son compuestos que son, por ejemplo, ampliamente utilizados y requeridos en grandes cantidades como comonómeros para modificar las propiedades de las poliolefinas o como material de partida para la producción de plastificantes, limpiadores domésticos, agentes de flotación, emulsionantes, líquidos de bebida, sustancias tensioactivas, aceites sintéticos, masillas, selladores y similares. Los procesos existentes para la producción de alfa olefinas lineales generalmente se basan en la oligomerización del etileno.

Se conocen métodos para la oligomerización de etileno usando diversas composiciones catalizadoras. Normalmente, si se utilizan catalizadores muy inespecíficos, se obtiene una amplia distribución de productos desde C4 hasta olefinas superiores e incluso materiales poliméricos. Recientemente, se han desarrollado composiciones catalizadoras para la oligomerización de etileno que son más específicas para, por ejemplo, trimerización o tetramerización, lo que da como resultado una distribución de producto más estrecha, pero también se producen alfa-olefinas lineales superiores y materiales poliméricos. Los sistemas de catalizador y procesos para la oligomerización de etileno, en particular, para la trimerización selectiva de etileno a 1-hexeno y/o la tetramerización a 1-octeno, son ampliamente conocidos.

Por tanto, los catalizadores selectivos para la trimerización del etileno desvelados hasta ahora en la literatura científica y de patentes tienen que enfrentarse, en general, a los retos siguientes: ventana de operabilidad muy estrecha o inadecuada del sistema catalizador en términos de condiciones de proceso, tales como temperatura, presión, el tiempo de permanencia, concentración de catalizador y similares.

La producción selectiva de 1-hexeno a través de la tecnología de alfa-olefinas lineales específicas utiliza un catalizador homogéneo formado por cuatro componentes. Composiciones de catalizador previas que comprenden, por ejemplo, un compuesto de cromo, un ligando, un modificador y un activador presentan varias desventajas. En primer lugar, algunos de los componentes del catalizador son poco solubles en los disolventes aromáticos del proceso. Esto es especialmente válido para el modificador. En segundo lugar, todos los componentes del catalizador deben dosificarse meticulosamente en el reactor para ajustar la productividad con mucha precisión y evitar fugas térmicas. Esto prohíbe el uso de sistemas en suspensión o cualquier sistema para manipular sólidos. En cambio, los componentes del catalizador deben introducirse en el reactor mediante bombas dosificadoras. En tercer lugar, para altas productividades y alta selectividad, la composición de catalizador debe definirse con precisión en términos de concentración de cromo total y particularmente con respecto a las relaciones molares de ligando/cromo, aluminio/cromo y modificador/cromo. En cuarto lugar, la preparación del catalizador homogéneo completo, incluyendo los cuatro componentes, no es factible en un ambiente técnico debido a la degradación del catalizador en una escala temporal igual o superior a aproximadamente un día. Esta degradación da como resultado un deterioro de la actividad y una mayor formación de cera/polímero. De forma adicional, debería evitarse la entrada de humedad o aire del medio ambiente en el equipo de almacenamiento durante la descarga de los componentes del catalizador. Los componentes del catalizador se mezclan y luego se transfieren inmediatamente al reactor de oligomerización para evitar la descomposición del sistema catalizador que conduce al deterioro de las actividades y la formación de productos secundarios.

Debido a la corta vida útil del catalizador, es necesario preparar el catalizador homogéneo directamente antes de la inyección en reactores con un tiempo de transporte mínimo. La preparación del catalizador homogéneo debe asegurar la actividad del catalizador inicial en el reactor.

Por lo tanto, existe la necesidad de un método para preparar un catalizador homogéneo que asegure la actividad del catalizador inicial en un reactor y para proporcionar un proceso para preparar una composición de catalizador para la oligomerización de etileno para superar los problemas asociados con la corta vida útil del catalizador como se describe en el presente documento y crear un nuevo método para crear un catalizador homogéneo utilizable.

Sumario

En diversas realizaciones se desvela un método de preparación de un catalizador homogéneo para la producción de alfa olefinas lineales.

Un método para preparar un catalizador homogéneo para su uso en la preparación de una alfa olefina lineal comprende: preparar una primera solución de precatalizador mezclando una fuente de cromo y un ligando en un primer disolvente, en donde la primera solución de precatalizador se almacena en un primer recipiente; preparar una segunda solución de precatalizador mezclando un compuesto de organoaluminio y un modificador en un segundo disolvente,

en donde la segunda solución de precatalizador se almacena en un segundo recipiente; y alimentar simultáneamente la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador directamente en un recipiente de reacción, en donde el recipiente de reacción incluye un tercer disolvente; en donde la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador se alimentan por separado y directamente en un recipiente de reacción, y en donde la premezcla de la primera solución y la segunda solución se realiza utilizando la velocidad de inyección de la primera solución y la segunda solución en el recipiente de reacción.

Un método para preparar un catalizador homogéneo para su uso en la preparación de una alfa olefina lineal comprende: preparar una primera solución de precatalizador mezclando una fuente de cromo y un ligando en un primer disolvente, en donde la primera solución de precatalizador se almacena en un primer recipiente; preparar una segunda solución de precatalizador mezclando un compuesto de organoaluminio y un modificador en un segundo disolvente, en donde el segundo precatalizador se almacena en un segundo recipiente; y alimentar simultáneamente la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador directamente en una alimentación de disolvente de hidrocarburo aguas arriba del recipiente de reacción; en donde la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador se alimentan por separado y directamente en un recipiente de reacción, y en donde la premezcla de la primera solución y la segunda solución se realiza utilizando la velocidad de inyección de la primera solución y la segunda solución en el disolvente de hidrocarburo alimentado aguas arriba del recipiente de reacción.

Estos y otros rasgos y características se describen más particularmente a continuación.

Breve descripción de los dibujos

Se indica a continuación una breve descripción de los dibujos en donde números similares se numeran análogamente y que se presentan con el fin de ilustrar los ejemplos de realizaciones desveladas en el presente documento y no con el fin de limitar el mismo.

La figura 1 es un diagrama de flujo de bloques para la preparación y dosificación del catalizador.
La figura 2 es una representación esquemática de una unidad de preformación de catalizador.

Descripción detallada

En el presente documento se desvela un método que es capaz de superar el problema de la corta vida útil del catalizador mediante la preparación de un catalizador homogéneo para su uso en la tecnología de alfa olefinas lineales específica en un proceso de dos etapas. En consecuencia, en el presente documento se describe un sistema y método de preparación de composiciones catalizadoras para la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno que da como resultado composiciones catalizadoras con una vida útil más larga (es decir, una vida útil más larga). En el método, una primera solución de precatalizador y una segunda solución de precatalizador no se mezclan previamente en un recipiente de mezcla separado antes de añadirse a un reactor de oligomerización, como se describe en los documentos EP2489431 y WO2015/114611. En cambio, sorprendentemente se descubrió que la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador pueden verterse por separado y directamente en un reactor de oligomerización o incluso en una línea de alimentación de disolvente de dicho reactor para asegurar una premezcla suficiente de las soluciones usando la velocidad de la línea de alimentación de disolvente.

El método para la preparación de un catalizador homogéneo puede emplear tres componentes sólidos y un componente líquido en un proceso de dos etapas. La composición de catalizador homogénea puede incluir, por ejemplo, (i) una fuente de cromo, (ii) un ligando, (iii) un modificador, (iv) un disolvente y (v) un compuesto de organoaluminio. La primera etapa puede incluir la preparación de dos soluciones de precatalizador. La primera solución de precatalizador puede comprender una fuente de cromo y un ligando en un primer disolvente. La segunda solución de precatalizador puede incluir un compuesto de organoaluminio y un modificador en un segundo disolvente. La segunda etapa puede incluir inyectar simultáneamente las soluciones de precatalizador por separado en las corrientes de alimentación de hidrocarburos aguas arriba del reactor, o inyectar simultáneamente las soluciones de precatalizador directamente en el reactor.

El 1-hexeno se fabrica comúnmente mediante dos rutas generales: (i) procesos de rango completo mediante la oligomerización de etileno y (ii) tecnología específica. Una ruta menor al 1-hexeno, utilizada comercialmente a escalas más pequeñas, es la deshidratación del hexanol. Antes de la década de 1970, el 1-hexeno también se fabricó mediante craqueo térmico de ceras. Los hexenos internos lineales se fabricaron mediante cloración/deshidrocloración de parafinas lineales.

La "oligomerización de etileno" combina moléculas de etileno para producir alfa-olefinas lineales de varias longitudes de cadena con un número par de átomos de carbono. Este enfoque da como resultado una distribución de alfa-olefinas. La oligomerización de etileno puede producir 1-hexeno.

La síntesis de Fischer-Tropsch para fabricar combustibles a partir del gas de síntesis derivado del carbón puede recuperar 1-hexeno de las corrientes de combustible antes mencionadas, donde el corte de concentración inicial de 1-hexeno puede ser del 60 % en una destilación estrecha, siendo el resto vinilidenos, olefinas internas lineales y

ramificadas, parafinas lineales y ramificadas, alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos y compuestos aromáticos. Se ha demostrado la trimerización del etileno mediante catalizadores homogéneos.

Existe una amplia gama de aplicaciones para las alfa olefinas lineales. Los números de carbono más bajos, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno se pueden usar como comonómeros en la producción de polietileno. El polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) pueden usar aproximadamente 2-4 % y 8-10 % de comonómeros, respectivamente.

Otro uso de las alfa olefinas lineales C_4-C_8 puede ser para la producción de aldehído lineal a través de la síntesis de oxo (hidroformilación) para la producción posterior de ácidos grasos de cadena corta, un ácido carboxílico, mediante oxidación de un aldehído intermedio o alcoholes lineales para aplicación de plastificante mediante hidrogenación del aldehído.

Una aplicación de 1-deceno es para fabricar una base lubricante sintética de polialfaolefina (PAO) y para hacer tensioactivos en una mezcla con alfa olefinas lineales superiores.

Se pueden usar alfa olefinas lineales C_{10}-C_{14} en la preparación de tensioactivos para formulaciones de detergentes acuosos. Estos números de carbonos pueden reaccionar con benceno para producir alquilbenceno lineal (LAB), que se puede sulfonar más a alquilbencenosulfonato lineal (LABS), un tensioactivo popular de relativamente bajo coste para aplicaciones de detergentes industriales y domésticos.

Aunque algunas alfa olefinas C_{14} se pueden vender en aplicaciones de detergentes acuosos, El C_{14} tiene otras aplicaciones como convertirse en cloroparafinas. Una aplicación reciente de C_{14} es como material base de fluido de perforación en tierra, reemplazando el diésel o el queroseno en esa aplicación. Aunque el C_{14} es más caro que los destilados medios, tiene una ventaja significativa desde el punto de vista medioambiental, siendo mucho más biodegradable, y en la manipulación del material, siendo mucho menos irritante para la piel y menos tóxico.

Las olefinas lineales C_{16}-C_{18} encuentran su aplicación principal como hidrófobos en tensioactivos solubles en aceite y como fluidos lubricantes en sí mismos. Las olefinas C_{16}-C_{18} alfa o internas se utilizan como base de fluido de perforación sintético para un alto valor, principalmente fluidos de perforación sintéticos para alta mar. Los materiales preferidos para la aplicación de fluido de perforación sintético son olefinas lineales internas, que se obtienen principalmente isomerizando alfa-olefinas lineales a una posición interna. Las olefinas internas superiores parecen formar una capa más lubricante en la superficie del metal y se reconocen como un mejor lubricante. Otra aplicación para las olefinas C_{16}-C_{18} es el encolado de papel. Las alfa olefinas lineales son, una vez más, isomerizadas en olefinas lineales internas, después se hacen reaccionar con anhídrido maleico para producir un anhídrido alquilsuccínico (ASA), un químico de encolado de papel popular.

La capacidad de producción de alfa olefinas lineales C_{20}-C_{30} puede ser del 5-10 % de la producción total de una planta de alfa olefinas lineales. Estas se utilizan en una serie de aplicaciones reactivas y no reactivas, incluso como materias primas para fabricar alquilbenceno lineal pesado (LAB) y polímeros de bajo peso molecular utilizados para mejorar las propiedades de las ceras.

El uso de 1-hexeno puede ser como comonómero en la producción de polietileno. El polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) usan aproximadamente 2-4 % y 8-10 % de comonómeros, respectivamente.

Otro uso del 1-hexeno es la producción del aldehído lineal heptanal mediante hidroformilación (síntesis oxo). El heptanal se puede convertir en el ácido heptanoico de ácido graso de cadena corta o en el alcohol heptanol.

Una comprensión más completa de los componentes, procesos y aparatos divulgados en el presente documento puede obtenerse por referencia a los dibujos acompañantes. Estas figuras (denominadas también en el presente documento como "Fig.") son representaciones meramente esquemáticas basadas en la comodidad y la facilidad de demostrar la presente divulgación y son, por lo tanto, no se pretende que indiquen el tamaño y las dimensiones relativas de los dispositivos o componentes de los mismos y/o definan o limiten el alcance de las realizaciones ilustrativas. Aunque se usan términos específicos en la siguiente descripción en aras de la claridad, se pretende que estos términos se refieran solo a la estructura concreta de las realizaciones seleccionadas para ilustración en los dibujos, y no se pretende que definan o limiten el alcance de la divulgación. En los dibujos y la siguiente descripción a continuación, debe entenderse que designaciones numéricas similares se refieren a componentes de funciones similares.

Con referencia ahora a la figura 1 y la figura 2, las soluciones de precatalizador pueden prepararse cada una en recipientes de reacción separados 1, 10 equipados con agitación/mezcla continua para asegurar una mezcla homogénea de los componentes del catalizador con un disolvente, por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado. Durante la preparación y almacenamiento de las soluciones precatalizador, se puede usar una capa con un gas inerte para evitar la entrada de humedad o aire del ambiente en el equipo.

La primera solución de precatalizador se puede preparar por separado, por ejemplo, por lotes o en modo continuo, y luego se almacena en un primer recipiente 1 a una temperatura por debajo de los puntos de fusión de cada componente de la primera solución de precatalizador. La primera solución de precatalizador puede incluir un primer componente 110, por ejemplo, una fuente de cromo y un segundo componente 120, por ejemplo, un ligando, que se puede mezclar cuando se añade a una unidad 5 de preparación de catalizador sólido. La primera solución de precatalizador puede incluir además un primer disolvente 100. El primer disolvente 100 puede ser un disolvente aromático o alifático, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. Por ejemplo, el primer disolvente puede ser tolueno, benceno, etilbenceno, cumeneno, xileno, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, olefinas, tales como hexeno, heptano, octeno o éteres, tales como éter dietílico o tetrahidrofurano. En una realización, el disolvente puede ser un disolvente aromático.

La unidad 5 de preparación de catalizador sólido puede estar en conexión fluida con un primer recipiente 1, por ejemplo, la unidad 5 de preparación de catalizador sólido se puede conectar al primer recipiente 1 con tuberías. La primera solución de precatalizador puede fluir desde la unidad 5 de preparación de catalizador sólido al primer recipiente 1. La primera solución de precatalizador se puede almacenar después en el primer recipiente 1 durante 1 hora a 90 días, por ejemplo, de 1 hora a 7 días, por ejemplo de 1 a 72 horas. La primera solución de precatalizador se puede hacer circular a través de una primera bomba 40 y un primer enfriador 50 y regresar al primer recipiente 1 en donde la primera solución de precatalizador se puede mantener a una temperatura de 0-50 ºC, por ejemplo, una temperatura de 10-40 ºC, por ejemplo, 15-35 ºC para mantener la actividad del catalizador. La primera solución de precatalizador se puede mantener a una presión de 30 kiloPascales a 8.000 kiloPascales, por ejemplo, 50 kiloPascales a 6.000 kiloPascales, por ejemplo, 50 kiloPascales a 3.500 kiloPascales dentro del primer recipiente 1.

La segunda solución de precatalizador se puede preparar por separado, por ejemplo, por lotes o en modo continuo, y después se almacena en un segundo recipiente 10. La segunda solución de precatalizador puede incluir un tercer componente de catalizador 210, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un cuarto componente de catalizador 220, por ejemplo, un modificador en un segundo disolvente 200. El calor generado por la combinación del compuesto de organoaluminio con el modificador del recipiente de reacción se puede retirar del recipiente de reacción 14. El segundo disolvente 200 puede ser un disolvente aromático o alifático, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. Por ejemplo, el primer disolvente puede ser tolueno, benceno, etilbenceno, cumeneno, xileno, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, olefinas, tales como hexeno, heptano, octeno o éteres, tales como éter dietílico o tetrahidrofurano. En una realización, el disolvente puede ser un disolvente aromático. La segunda solución de precatalizador se puede almacenar en el segundo recipiente 10 durante de 1 hora a 90 días, por ejemplo, de 1 hora a 7 días, por ejemplo de 1 a 72 horas. La segunda solución de precatalizador puede hacerse circular a través de una segunda bomba 60 y un segundo enfriador 70 y devolverse al segundo recipiente 10 en donde la segunda solución de precatalizador se puede mantener a una temperatura de 0-50 ºC, por ejemplo, a una temperatura de 10-40 ºC, por ejemplo, 15-35 ºC para mantener la actividad del catalizador. La segunda solución de precatalizador se puede mantener a una presión de 30 kiloPascales a 8.000 kiloPascales, por ejemplo, 50 kiloPascales a 6.000 kiloPascales, por ejemplo, 50 kiloPascales a 3.500 kiloPascales dentro del segundo recipiente 10.

Después de la preparación, la primera y segunda soluciones de precatalizador se pueden almacenar por separado en un primer recipiente 1, y un segundo recipiente 10, respectivamente, para su uso adicional en el proceso. La recirculación de las soluciones de precatalizador por separado a través de las bombas 40, 60 y enfriadores 50, 70, puede ayudar a enfriar y mantener la homogeneidad de las soluciones de precatalizador almacenadas.

La primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador pueden inyectarse directamente en un recipiente de reacción 14, por ejemplo, un reactor 14 de alfa-olefinas lineales. En otro aspecto, la primera y segunda soluciones de precatalizador se pueden inyectar directamente en una o más corrientes de alimentación de hidrocarburos separadas aguas arriba del reactor para una mejor distribución dentro del recipiente de reacción 14.

La exactitud y precisión de las cantidades de catalizador dosificadas se puede garantizar mediante el diseño adecuado de los sistemas convencionales de alimentación de sólidos y líquidos. Las soluciones de precatalizador se pueden inyectar en el reactor en una proporción predefinida. Por ejemplo, la relación de la primera solución de precatalizador a la segunda solución de precatalizador puede ser 1:1, pero es posible un intervalo más amplio dependiendo de la concentración de las soluciones madre. Por ejemplo, una relación molar de ligando/Cr es de 0,5 a 50, por ejemplo, de 0,8 a 2,0. Una relación molar Al/Cr puede ser de 1,0 a 1.000, por ejemplo, de 10 a 100. Una relación molar del modificador/Cr puede ser de 0,1 a 100, por ejemplo, de 1 a 20. El tiempo de residencia del catalizador desde el punto en el que se crean las dos soluciones de precatalizador hasta que se inyectan en el reactor puede basarse en la vida útil del catalizador, la selección adecuada del diseño y la disposición de la tubería. La dosificación de las soluciones de precatalizador en el reactor 14 puede controlarse por flujo.

Volviendo ahora al catalizador, los diversos componentes del catalizador se describen con más detalle.

(i) Compuesto de cromo

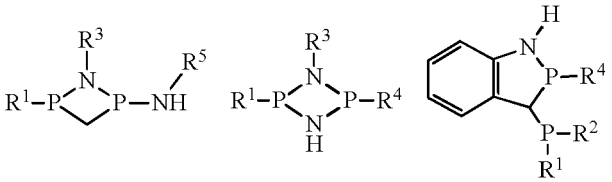
El compuesto de cromo puede ser una sal orgánica, una sal inorgánica, un complejo de coordinación o un complejo organometálico de Cr (II) o Cr (III). En una realización, el compuesto de cromo es un complejo organometálico,

preferentemente de Cr (II) o Cr (III). Los ejemplos de compuestos de cromo incluyen $CrCl_3$ (tetrahidrofurano)$_3$, acetilacetonato de Cr (III), octanoato de Cr (III), 2-etilhexanoato de Cr (III), hexacarbonilo de cromo, cloruro de Cr (III), benceno(tricarbonil)-cromo. Puede usarse una combinación que comprende al menos uno de los compuestos de cromo anteriores.

La concentración del compuesto de cromo puede variar dependiendo del compuesto particular usado y la velocidad de reacción deseada. En algunas realizaciones, la concentración del compuesto de cromo es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 milimoles por litro (mmol/1), de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 mmol/l, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 mmol/l, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 mmol/l, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 mmol/l, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 mmol/l, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mmol/l y de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 mmol/l. Preferentemente, la concentración del compuesto de cromo es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 mmol/l, lo más preferentemente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,6 mmol/l.

(ii) Ligando

El ligando puede ser un ligando de PNPNH. El ligando puede tener la estructura PNPNH, que, como se usa en el presente documento, tiene la estructura general $R^1R^2P\text{-}N(R^3)\text{-}P(R^4)\text{-}N(R^5)\text{-}H$ en la que cada uno de R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 es independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo hidrocarbilo $C_{1\text{-}18}$, grupo amino de la fórmula NR^aR^b en donde cada uno de R^a y R^b es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $C_{1\text{-}18}$, un grupo sililo de la fórmula $SiR^aR^bR^c$ en la que cada uno de R^a, R^b y R^c es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $C_{1\text{-}18}$ o dos de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^a o R^b tomados juntos son un grupo hidrocarbileno $C_{1\text{-}10}$ sustituido o no sustituido unido al mismo heteroátomo o a heteroátomos diferentes para formar una estructura heterocíclica. Los ligandos de ejemplo que tienen una estructura heterocíclica incluyen los siguientes



en donde R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 son como se ha descrito anteriormente. En una realización específica, cada R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 es independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_8 sustituido o no sustituido, arilo C_6-C_{20} sustituido o no sustituido, más preferentemente, alquilo C_1-C_6 no sustituido o arilo C_6-C_{10} no sustituido. Un ejemplo específico del ligando es $(fenil)_2PN(iso\text{-}propil)P(fenil)N(iso\text{-}propil)H$, abreviado habitualmente a $Ph_2PN(i\text{-}Pr)P(Ph)NH(i\text{-}Pr)$.El ligando usado en el presente documento tiene la estructura general $R_1R_2PN(R_3)\text{-}P(R_4)\text{-}N(R_5)\text{-}H$, en donde R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 se seleccionan independientemente entre halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo C_1-C_{10}, alquilo C_1-C_{10} sustituido, arilo y arilo sustituido. El ligando puede ser, por ejemplo, $Ph_2PN(iPr)P(Ph)N(iPr)H$.

La relación molar de ligando/Cr puede ser de 0,5 a 50, de 0,5 a 5, de 0,8 a 2,0, de 1,0 a 5,0 o de 1,0 a 1,5.

(iii) Modificador

El modificador se puede seleccionar de entre éteres, anhídridos, aminas, amidas, sales de amonio cuaternario, silicatos, éteres de sililo, siloxanos, ésteres, carbonatos, ureas, carbamatos, sulfóxidos, sulfonas, fosforamidas, silanos, acetales o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. Por ejemplo, el modificador puede seleccionarse entre sales de amonio o fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ o HX o RX con E = N o P, X = Cl, Br o I y R = alquilo, cicloalquilo, acilo, arilo, alquenilo, alquinilo o el correspondiente puente di-, tri o multiunidades, o sales de amonio o fosfonio basadas en aminas cíclicas, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. El modificador puede estar presente en una cantidad de concentración de 0,1 a 15 mmol/l, por ejemplo, de 0,3 a 0,5 mmol/l.

(iv) Disolventes

El disolvente, por ejemplo, el primer solvente, el segundo disolvente o el tercer disolvente puede comprender un disolvente aromático o alifático, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. Por ejemplo, el primer disolvente puede ser tolueno, benceno, etilbenceno, cumeneno, xileno, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, olefinas, tales como hexeno, heptano, octeno o éteres, tales como éter dietílico o tetrahidrofurano. En una realización, el disolvente puede ser un disolvente aromático, por ejemplo, tolueno.

(v) Compuesto de organoaluminio

El compuesto de organoaluminio puede ser metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO), sesquicloruro de etilaluminio (EASC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), trialquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio

o trietilaluminio, isobutilaluminoxano (IBAO), triisobutil aluminio (TIBA). Puede usarse una combinación que comprende al menos uno de los compuestos de cromo anteriores. El compuesto de organoaluminio puede estar presente en una cantidad de concentración de 0,24 a 2.400 mmol/l, por ejemplo, 6 a 8 mmol/l.

La composición de catalizador homogénea desvelada en el presente documento se puede usar en un proceso para la oligomerización de etileno. Los expertos en la técnica entenderán que la oligomerización de etileno para producir 1-hexeno puede realizarse mediante trimerización de etileno y la oligomerización de etileno para producir 1-octeno puede realizarse mediante tetramerización de etileno. En una realización, el proceso comprende poner en contacto etileno con la composición catalizadora en condiciones de oligomerización de etileno eficaces para producir 1-hexeno y/o 1-octeno.

La oligomerización de etileno se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 0,1 MegaPascales (MPa) a aproximadamente 20 (MPa), de aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 20 MPa, de aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 10 MPa, de aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 7 MPa y de aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 5 MPa. De manera deseable, la oligomerización se produce a una presión de aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 7 MPa.

La oligomerización de etileno también se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 ºC, de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 ºC, de aproximadamente 40 a aproximadamente 100 ºC, de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 ºC, por ejemplo, de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 ºC.

El proceso se puede realizar de forma continua, semicontinua o discontinua.

El proceso normalmente se lleva a cabo en un reactor. El tiempo que tarda en realizarse el proceso, generalmente en el reactor, también se conoce como tiempo de residencia. El tiempo medio de residencia del proceso puede ser de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 horas, de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 20 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 16 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 8 horas, deseablemente aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas.

Para la eliminación de la composición de catalizador (es decir, durante la alteración operativa), la corriente de catalizador puede mezclarse con el agente de desactivación y luego transferirse como residuo. Después de la eliminación de la solución de catalizador como residuo, la tubería asociada puede enjuagarse con un disolvente de hidrocarburo con fines de lavado.

Sorprendentemente, se encontró que la adición separada y simultánea de la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador directamente en el recipiente de reacción o en una alimentación de disolvente de hidrocarburo aguas arriba del recipiente de reacción elimina el requisito de premezclar las soluciones en una mezcla separada recipiente antes de la adición a un reactor de oligomerización. Se puede lograr una premezcla suficiente con la velocidad de inyección de la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador. El tiempo de residencia antes de la entrada en el reactor de oligomerización se puede lograr utilizando una longitud de tubo definida entre la inyección de las soluciones madre en la línea de alimentación del disolvente y la inyección en el reactor de oligomerización.

En el presente documento se describe un método para preparar un catalizador homogéneo para usar en la preparación de una alfa olefina lineal, que comprende: preparar una primera solución de precatalizador mezclando una fuente de cromo y un ligando en un primer disolvente, en donde la primera solución de precatalizador se almacena en un primer recipiente; preparar una segunda solución de precatalizador mezclando un compuesto de organoaluminio y un modificador en un segundo disolvente, en donde la segunda solución de precatalizador se almacena en un segundo recipiente; y alimentar simultáneamente la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador directamente en un recipiente de reacción, en donde el recipiente de reacción incluye un tercer disolvente; en donde la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador se alimentan por separado y directamente en un recipiente de reacción, y en donde la premezcla de la primera solución y la segunda solución se realiza utilizando la velocidad de inyección de la primera solución y la segunda solución en el recipiente de reacción.

En el presente documento también se describe un método para preparar un catalizador homogéneo para su uso en la preparación de una alfa olefina lineal, que comprende: preparar una primera solución de precatalizador mezclando una fuente de cromo y un ligando en un primer disolvente, en donde la primera solución de precatalizador se almacena en un primer recipiente; preparar una segunda solución de precatalizador mezclando un compuesto de organoaluminio y un modificador en un segundo disolvente, en donde la segunda solución de precatalizador se almacena en un segundo recipiente; y alimentar simultáneamente la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador directamente en una alimentación de disolvente de hidrocarburo aguas arriba del recipiente de reacción; en donde la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador se alimentan por separado y directamente en un recipiente de reacción, y en donde la premezcla de la primera solución y la segunda solución se realiza utilizando la velocidad de inyección de la primera solución y la segunda solución en el recipiente de reacción.

En estos métodos, la fuente de cromo puede seleccionarse de entre sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr (II) o Cr (III), preferentemente $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetonato de CR (III), octanoato de Cr (III), hexacarbonilo de cromo, 2-etilenhexanoato de Cr (III), benceno(tricarbonil)-cromo, cloruro de Cr (III) o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores.

En los métodos descritos en el presente documento, el ligando puede tener la estructura general R_1R_2P-$N(R_3)$-$P(R_4)$-$N(R_5)$-H, en donde R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 se seleccionan independientemente entre halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo C_1-C_{10}, alquilo C_1-C_{10} sustituido, arilo y arilo sustituido.

El modificador de los métodos descritos en el presente documento puede seleccionarse de entre sales de amonio o fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ o HX o RX con E = N o P, X = Cl, Br o I y R = alquilo, cicloalquilo, acilo, arilo, alquenilo, alquinilo o el correspondiente puente di-, tri o multiunidades, o sales de amonio o fosfonio basadas en aminas cíclicas, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores.

El compuesto de organoaluminio de los métodos descritos en el presente documento puede incluir metilaluminoxano (MAO), trialquilaluminio o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores.

En los métodos para preparar un catalizador homogéneo descritos en el presente documento, el primer disolvente, el segundo disolvente y el tercer disolvente pueden incluir independientemente un disolvente aromático o alifático, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores, preferentemente, tolueno, benceno, etilbenceno, cumeneno, xileno, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, olefinas, tales como hexeno, heptano, octeno o éteres, tales como éter dietílico o tetrahidrofurano, más preferentemente un disolvente aromático, lo más preferentemente tolueno.

Los métodos para preparar un catalizador homogéneo descritos en el presente documento pueden comprender además eliminar el calor generado por la combinación del compuesto de organoaluminio con el modificador del recipiente de reacción.

En los métodos descritos en el presente documento, el primer recipiente, el segundo recipiente y el recipiente de reacción se pueden mantener en un entorno de gas inerte.

En los métodos descritos en el presente documento, la primera solución de precatalizador en el primer recipiente puede circular a través de una primera bomba y un primer enfriador, y devolverse al primer recipiente, en donde la primera solución de precatalizador puede mantenerse a una temperatura de 0-50 ºC, preferentemente, 10-40 °C, más preferentemente a 15-35 ºC; y/o la segunda solución de precatalizador del segundo recipiente puede circular a través de una segunda bomba y un segundo enfriador, y devolverse al segundo recipiente, en donde la segunda solución de precatalizador puede mantenerse a una temperatura de 0-50 ºC, preferentemente, 10-40 °C, más preferentemente a 15-35 ºC.

En particular, el primer recipiente podrá mantenerse a una presión de 30 kiloPascales a 8.000 kiloPascales, preferentemente, 50 kiloPascales a 6.000 kiloPascales, más preferentemente, 50 kiloPascales a 3.500 kiloPascales y/o el segundo recipiente podrá mantenerse a una presión de 30 kiloPascales a 8.000 kiloPascales, preferentemente, 50 kiloPascales a 6.000 kiloPascales, más preferentemente, 50 kiloPascales a 3.500 kiloPascales.

En los métodos para preparar un catalizador homogéneo descritos en el presente documento, la primera solución de precatalizador puede almacenarse en el primer recipiente durante un período de tiempo de 1 hora a 90 días y/o la segunda solución de precatalizador puede almacenarse en el segundo recipiente por un período de tiempo de 1 hora a 90 días.

La relación molar de ligando/Cr en los métodos descritos en el presente documento puede ser de 0,5 a 50, preferentemente de 0,8 a 2,0.

La relación molar de Al/Cr en los métodos descritos en el presente documento puede ser de 1,0 a 1.000, preferentemente de 10 a 100.

La relación molar de modificador/Cr en los métodos descritos en el presente documento puede ser de 0,1 a 100, preferentemente de 1 a 20.

En general, la invención alternativamente puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en, cualquier componente apropiado desvelado en el presente documento. La invención puede adicional o alternativamente, estar formulada de tal manera que esté desprovista o sustancialmente libre, de cualquier componente, material, ingrediente, adyuvante o especie usados en las composiciones de la técnica anterior o que sean de otra manera no necesarios para lograr la función y/o los objetivos de la presente invención. Los puntos extremos de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad son inclusivos y combinables independientemente (por ejemplo, intervalos de "menor o igual al 25 % en peso, o del 5 % al 20 % en peso", es inclusivo de los puntos extremos y todos los valores intermedios de los intervalos de "5 % en peso al 25 % en peso", etc.). La divulgación de un intervalo más estrecho o

de un grupo más específico además de un intervalo más amplio no es un descargo de responsabilidad del intervalo más amplio o del grupo más grande. "Combinación" es inclusiva de combinaciones, mezclas, aleaciones, productos de reacción y similares. Adicionalmente, los términos "primero", "segundo" y similares, en el presente documento, no denotan ningún orden, cantidad o importancia, sino que se usan para denotar un elemento de otro. Los términos "un" y "uno/una" y "el/la", en el presente documento no denotan una limitación de cantidad, y deben interpretarse de modo que cubran tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o el contexto lo contradiga claramente. "O" significa "y/o". El sufijo "(s)" como se usa en el presente documento pretende incluir tanto el singular como el plural del término al que modifica, incluyendo de esta manera uno o más de ese término (por ejemplo, la película o películas (en inglés film(s)) incluye una o más películas). La referencia a lo largo de la memoria descriptiva a "una realización", "otra realización", "una realización", y así sucesivamente, significa que un elemento particular (por ejemplo, rasgo, estructura y/o característica) que se describe en relación con las realizaciones se incluye en al menos una realización descrita en el presente documento y puede o puede no estar presente en otras realizaciones. Además, debe entenderse que los elementos descritos pueden combinarse de cualquier manera adecuada en las diversas realizaciones.

El modificador "aproximadamente" usado en relación con una cantidad incluye el valor indicado y tiene el significado dictado por el contexto (por ejemplo, incluye el grado de error asociado con la medición de la cantidad concreta). La notación "± 10 %" significa que la medida indicada puede ser desde una cantidad que sea menos el 10 % hasta una cantidad que sea más el 10 % del valor establecido. Los términos "frente", "trasero", "inferior" y/o "superior" se utilizan en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, simplemente por conveniencia de la descripción, y no se limitan a ninguna posición u orientación espacial. "Opcional" u "opcionalmente" significa que el suceso o circunstancia descritos posteriormente se pueden producir o no y que la descripción incluye casos en los que el suceso se produce y casos en los que no. A menos que defina lo contrario, los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la materia a la que pertenece la presente invención. Una "combinación" incluye combinaciones, mezclas, aleaciones, productos de reacción y similares.

A menos que se especifique lo contrario en el presente documento, cualquier referencia a las normas, regulaciones, métodos de prueba y similares, tales como ASTM D1003, ASTM D4935, ASTM 1746, FCC parte 18, CISPR11 y CISPR 19 se refieren a la norma, regulación, orientación o método que esté en vigor en el momento de la presentación de la presente solicitud.

Tal como se usa en el presente documento, los términos "hidrocarbilo" e "hidrocarburo" se refiere ampliamente a un sustituyente que comprende carbono e hidrógeno, opcionalmente con de 1 a 3 heteroátomos, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, halógeno, silicio, azufre, o una combinación de los mismos; "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monovalente saturado de cadena lineal o ramificada; "alquileno" se refiere a un grupo hidrocarburo divalente saturado de cadena lineal o ramificada; "alquilideno" se refiere a un grupo hidrocarburo divalente saturado de cadena lineal o ramificada, con ambas valencias en un solo átomo de carbono común; "alquenilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monovalente de cadena lineal o ramificada que tiene al menos dos carbonos unidos por un doble enlace carbono-carbono; "cicloalquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico o multicíclico monovalente no aromático que tiene al menos tres átomos de carbono, "cicloalquenilo" se refiere a un grupo hidrocarburo cíclico divalente no aromático que tiene al menos tres átomos de carbono, con al menos un grado de insaturación; "arilo" se refiere a un grupo monovalente aromático que contiene solo carbono en el anillo o anillos aromáticos; "arileno" se refiere a un grupo divalente aromático que contiene solo carbono en el anillo o anillos aromáticos; "alquilarilo" se refiere a un grupo arilo que ha sido sustituido con un grupo alquilo como se ha definido anteriormente, siendo 4-metilfenilo un grupo alquilarilo de ejemplo; "arilalquilo" se refiere a un grupo alquilo que ha sido sustituido con un grupo arilo como se ha definido anteriormente, siendo el bencilo un grupo arilalquilo de ejemplo; "acilo" se refiere a un grupo alquilo como se ha definido anteriormente con el número de átomos de carbono indicado unidos a través de un puente de carbono y carbonilo (-C(=O)-); "alcoxi" se refiere a un grupo alquilo como se ha definido anteriormente con el número de átomos de carbono indicado unidos a través de un puente de oxígeno (-O-); y "ariloxi" se refiere a un grupo arilo como se ha definido anteriormente con el número de átomos de carbono indicado unidos a través de un puente de oxígeno (-O-).

Salvo que se indique lo contrario, cada uno de los grupos anteriores puede estar sustituido o no sustituido, siempre que la sustitución no afecte significativamente de forma adversa a la síntesis, estabilidad o uso del compuesto. El término "sustituido", como se usa en el presente documento, significa que al menos un hidrógeno en el átomo o grupo designado se reemplaza con otro grupo, siempre que no se supere la valencia normal del átomo designado. Cuando el sustituyente es oxo (es decir, =O), entonces se reemplazan dos hidrógenos en el átomo. Se permiten combinaciones de sustituyentes y/o variables siempre que las sustituciones no afecten significativamente de forma adversa a la síntesis o al uso del compuesto. Los grupos a modo de ejemplo que pueden estar presentes en una posición "sustituida" incluyen, pero sin limitación, ciano; hidroxilo; nitro; azido; alcanoílo (tal como un grupo alcanoílo C_{2-6}, tal como acilo); carboxamido; alquilo C_{1-6} o C_{1-3}, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo (incluyendo grupos que tienen al menos uno o más enlaces insaturados y de 2 a 8, o de 2 a 6 átomos de carbono); alcoxi C_{1-6} o C_{1-3}; ariloxi C_{6-10}, tal como fenoxi; alquiltio C_{1-6}; alquilsulfinilo C_{1-6} o C_{1-3}; alquilsulfonilo C_{1-6} o C_{1-3}; aminodialquilo(C_{1-6} o C_{1-3}); arilo C_{6-12} que tiene al menos un anillo aromático (p. ej., fenilo, bifenilo, naftilo o similares, estando cada anillo aromático sustituido o no sustituido); arilalquilo C_{7-19} que tiene de 1 a 3 anillos separados o condensados y de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo; o arilalcoxi que tiene de 1 a 3 anillos separados o condensados y de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo,

siendo el benciloxi un grupo arilalcoxi a modo de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un catalizador homogéneo para su uso en la preparación de una alfa olefina lineal, que comprende:

preparar una primera solución de precatalizador mezclando una fuente de cromo y un ligando en un primer disolvente, en donde la primera solución de precatalizador se almacena en un primer recipiente;
preparar una segunda solución de precatalizador mezclando un compuesto de organoaluminio y un modificador en un segundo disolvente, en donde la segunda solución de precatalizador se almacena en un segundo recipiente; y
alimentar simultáneamente la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador directamente en un recipiente de reacción, en donde el recipiente de reacción incluye un tercer disolvente;
en donde la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador se alimentan por separado y directamente a un recipiente de reacción, y
en donde la premezcla de la primera solución y la segunda solución se realiza utilizando la velocidad de inyección de la primera solución y la segunda solución en el recipiente de reacción.

2. Un método para preparar un catalizador homogéneo para su uso en la preparación de una alfa olefina lineal, que comprende:

preparar una primera solución de precatalizador mezclando una fuente de cromo y un ligando en un primer disolvente, en donde la primera solución de precatalizador se almacena en un primer recipiente;
preparar una segunda solución de precatalizador mezclando un compuesto de organoaluminio y un modificador en un segundo disolvente, en donde la segunda solución de precatalizador se almacena en un segundo recipiente; y
alimentar simultáneamente la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador directamente en una alimentación de disolvente de hidrocarburo aguas arriba del recipiente de reacción;
en donde la primera solución de precatalizador y la segunda solución de precatalizador se alimentan por separado y directamente en la alimentación de disolvente de hidrocarburo aguas arriba del recipiente de reacción, y
en donde la premezcla de la primera solución y la segunda solución se realiza utilizando la velocidad de inyección de la primera solución y la segunda solución en la alimentación de disolvente de hidrocarburo aguas arriba del recipiente de reacción.

3. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde la fuente de cromo se selecciona de entre sales orgánicas o inorgánicas, complejos de coordinación y complejos organometálicos de Cr (II) o Cr (III), preferentemente $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetonato de CR (III), octanoato de Cr (III), hexacarbonilo de cromo, 2-etilenhexanoato de Cr (III), benceno(tricarbonil)-cromo, cloruro de Cr (III) o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ligando tiene la estructura general R_1R_2P-$N(R_3)$-$P(R_4)$-$N(R_5)$-H, en donde R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 se seleccionan independientemente entre halógeno, amino, trimetilsililo, alquilo C_1-C_{10}, alquilo C_1-C_{10} sustituido, arilo y arilo sustituido.

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el modificador se selecciona de entre sales de amonio o fosfonio del tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ o $[ER_4]X$ o HX o RX con E = N o P, X = Cl, Br o I y R = alquilo, cicloalquilo, acilo, arilo, alquenilo, alquinilo o el correspondiente puente di-, tri o multiunidades, o sales de amonio o de fosfonio a base de en aminas cíclicas, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de organoaluminio incluye metilaluminoxano (MAO), trialquilaluminio o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer disolvente, el segundo disolvente y el tercer disolvente incluyen independientemente un disolvente aromático o alifático, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores, preferentemente, tolueno, benceno, etilbenceno, cumeneno, xileno, mesitileno, hexano, octano, ciclohexano, olefinas, tales como hexeno, heptano, octeno o éteres, tales como éter dietílico o tetrahidrofurano, más preferentemente un disolvente aromático.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además eliminar el calor generado por la combinación del compuesto de organoaluminio con el modificador del recipiente de reacción.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer recipiente, el segundo recipiente y el recipiente de reacción se mantienen en un entorno de gas inerte.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera solución de precatalizador en el primer recipiente se hace circular a través de una primera bomba y un primer enfriador, y se devuelve al primer recipiente, en donde la primera solución de precatalizador se mantiene a una temperatura de 0-50 ºC, preferentemente de 10-40 °C, más preferentemente de 15-35 ºC; y/o en donde la segunda solución de precatalizador del segundo

recipiente se hace circular a través de una segunda bomba y un segundo enfriador, y se devuelve al segundo recipiente, en donde la segunda solución de precatalizador se mantiene a una temperatura de 0-50 ºC, preferentemente de 10-40 °C, más preferentemente de 15-35 ºC.

11. El método de la reivindicación 10, en donde el primer recipiente se mantiene a una presión de 30 kiloPascales a 8.000 kiloPascales, preferentemente de 50 kiloPascales a 6.000 kiloPascales, más preferentemente de 50 kiloPascales a 3.500 kiloPascales y/o en donde el segundo recipiente se mantiene a una presión de 30 kiloPascales a 8.000 kiloPascales, preferentemente de 50 kiloPascales a 6.000 kiloPascales, más preferentemente de 50 kiloPascales a 3.500 kiloPascales.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera solución de precatalizador se almacena en el primer recipiente durante un período de tiempo de 1 hora a 90 días; y/o en donde la segunda solución de precatalizador se almacena en el segundo recipiente durante un período de tiempo de 1 hora a 90 días.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar ligando/Cr es de 0,5 a 50, preferentemente de 0,8 a 2,0.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar Al/Cr es de 1,0 a 1.000, preferentemente de 10 a 100.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar modificador/Cr es de 0,1 a 100, preferentemente de 1 a 20.

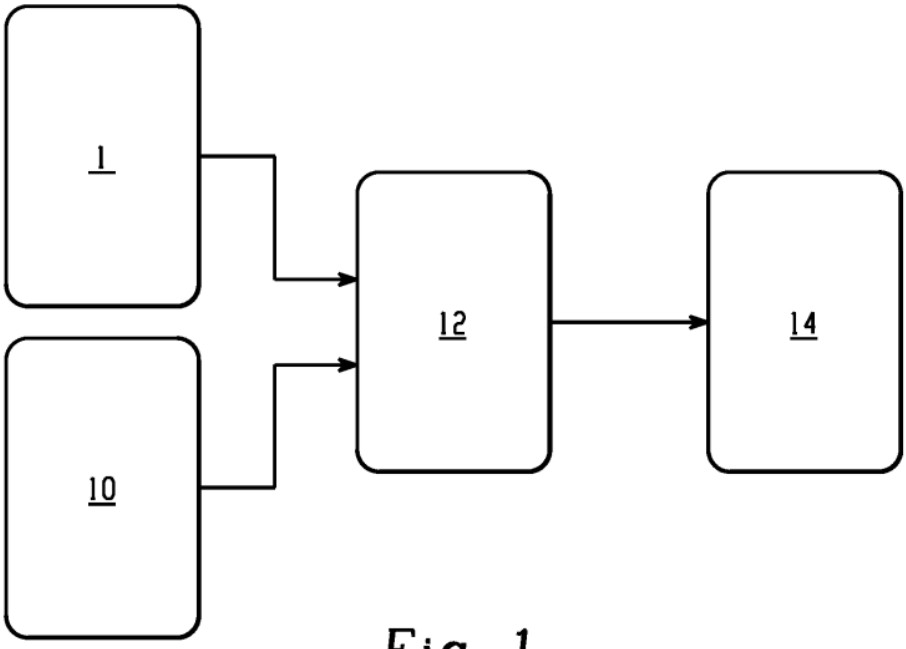


Fig. 1

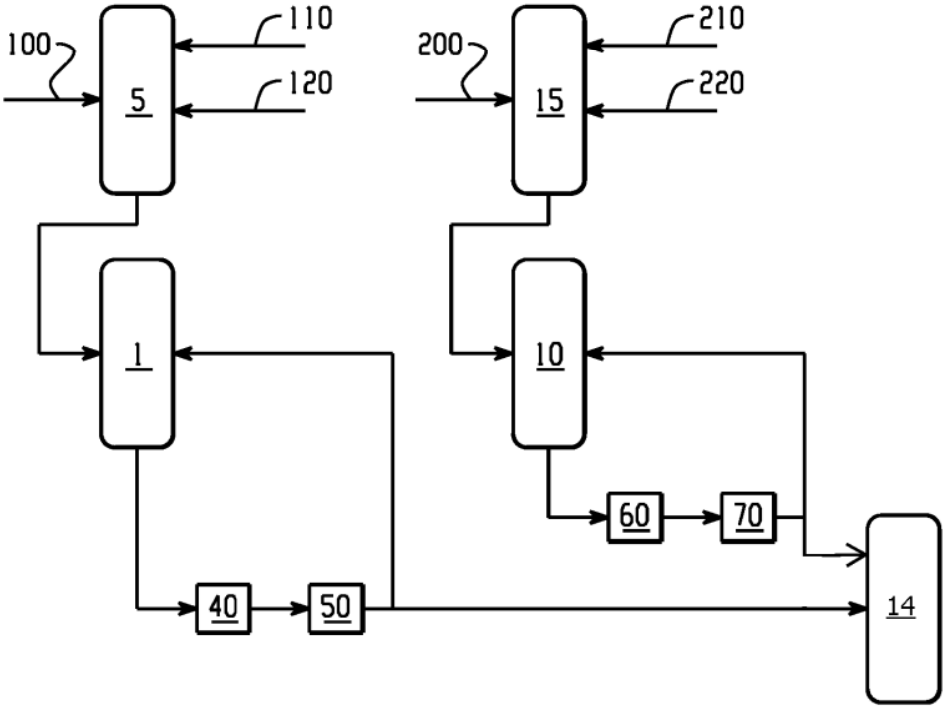


Fig. 2