

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 540**

51 Int. Cl.:

B01J 4/00 (2006.01)

B01J 10/00 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2021** **PCT/EP2021/085590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2022** **WO22136013**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2021** **E 21824408 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 4267290**

54 Título: **Procedimiento de oligomerización en un reactor que contiene un doble distribuidor gas/líquido**

30 Prioridad:

23.12.2020 FR 2014021

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2025

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.00%)
1 et 4 avenue de Bois Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

RAYNAL, LUDOVIC;
VONNER, ALEXANDRE y
MAXIMIANO RAIMUNDO, PEDRO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 015 540 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

Procedimiento de oligomerización en un reactor que contiene un doble distribuidor gas/líquido

5 **CAMPO TÉCNICO**

La presente invención se refiere al campo de los reactores gas/líquido que permiten la oligomerización de olefinas en olefinas lineales mediante catálisis homogénea.

10 La invención se refiere también al uso de un reactor gas/líquido en un procedimiento para oligomerizar una carga olefínica gaseosa, preferiblemente de etileno gaseoso, alfa-olefinas lineales tales como but-1-eno, hex-1-eno u oct-1-eno, o una mezcla de alfa-olefinas lineales.

TÉCNICA ANTERIOR

15 La invención se refiere al campo de los reactores gas/líquido, también denominados columnas de burbujeo, así como a su implementación en un procedimiento de oligomerización de una carga olefínica, preferentemente etileno. Un inconveniente encontrado al implementar tales reactores en procedimientos de oligomerización de etileno es la gestión de la parte superior gaseosa, que corresponde a la parte superior del reactor en estado gaseoso. Dicha parte superior gaseosa comprende compuestos gaseosos poco solubles en la fase líquida, compuestos parcialmente solubles en el líquido pero inertes, así como etileno gaseoso no disuelto en dicho líquido. El paso del etileno gaseoso desde la parte inferior líquida del recinto de reacción a la parte superior gaseosa es un fenómeno denominado ruptura. Ahora bien, la parte superior gaseosa está purgada con el fin de eliminar dichos compuestos gaseosos. Cuando la cantidad de etileno gaseoso presente en la parte superior gaseosa es significativa, la purga de la parte superior gaseosa da como resultado una pérdida significativa de etileno, lo que es perjudicial para la productividad y el costo del procedimiento de oligomerización. Además, un fenómeno de ruptura significativo significa que una gran cantidad de etileno gaseoso no se ha disuelto en la fase líquida y, por lo tanto, no pudo reaccionar, lo que es perjudicial para la productividad y selectividad del procedimiento de oligomerización.

30 Con el fin de mejorar la eficacia del procedimiento de oligomerización, en particular en términos de productividad y coste, es por lo tanto esencial limitar el fenómeno de ruptura del etileno con el fin de mejorar su conversión en dicho procedimiento manteniendo al mismo tiempo una buena selectividad en las alfa olefinas lineales deseadas.

35 Los procedimientos de la técnica anterior que utilizan un reactor gas/líquido, como se ilustra en la figura 1, no permiten limitar la pérdida de etileno gaseoso y la purga de la parte superior gaseosa da como resultado una salida de etileno gaseoso del reactor, lo que es perjudicial para el rendimiento y el coste del procedimiento.

40 El solicitante ha descrito en las solicitudes WO2019/011806 y WO2019/011609 procedimientos para aumentar la superficie de contacto entre la parte superior de la fracción líquida y la parte superior gaseosa por medio de dispersión o vórtice con el fin de promover el paso del etileno contenido en la parte superior gaseosa hacia la fase líquida a nivel de la interfaz líquido/gas. Estos procedimientos no permiten limitar el fenómeno de ruptura y no son suficientes cuando la cantidad de etileno en la parte superior gaseosa es significativa debido a una alta tasa de ruptura.

45 Además, durante estas investigaciones, el solicitante ha constatado que en un reactor que funciona a un caudal constante de etileno gaseoso inyectado, la cantidad de etileno disuelto y el fenómeno de ruptura dependen del tamaño de las burbujas de etileno gaseoso inyectado. El tiempo dedicado a la disolución del etileno gaseoso en la fase líquida corresponde al tiempo de recorrido de las burbujas en la altura del líquido, que viene impuesto por las condiciones de operación y la altura del reactor. La cantidad de etileno gaseoso disuelto por unidad de tiempo es proporcional a la superficie de contacto entre las fases gas y líquido. Cuanto más grandes sean las burbujas, menor será su relación superficie/volumen y mayor será el tiempo necesario para su disolución, lo que aumenta el fenómeno de ruptura para una altura dada de la fase líquida.

50 La solicitante ha descubierto que es posible mejorar la conversión de olefina u olefinas, manteniendo al mismo tiempo una alta selectividad para la o las olefinas lineales deseadas, y en particular para la o las alfa-olefinas, limitando los fenómenos de ruptura por medio de un reactor gas/líquido particular para la oligomerización de una carga olefínica gaseosa, en particular etileno gaseoso, que comprende un dispositivo de inyección de etileno gaseoso y un dispositivo de inyección de líquido, estando dispuestos dichos dispositivos de inyección ventajosamente de manera que la inyección del líquido pueda conducir a una reducción del tamaño de las burbujas de etileno, por cizallamiento, durante la inyección del etileno gaseoso. El reactor gas/líquido según la presente invención se puede utilizar para cualquier carga olefínica gaseosa inyectada en una fase líquida.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

65 La presente invención se refiere a un procedimiento que utiliza un reactor gas/líquido para la oligomerización de una carga olefínica gaseosa que comprende un dispositivo de inyección de gas (3) y un dispositivo de inyección de líquido

(12), estando dispuestos dichos dispositivos de inyección de tal manera que la inyección del líquido puede conducir a una reducción por cizallamiento del tamaño de las burbujas durante la inyección de la carga olefínica gaseosa.

5 Preferiblemente, el dispositivo de inyección de gas (3) comprende al menos un orificio de inyección de gas y el dispositivo de inyección de líquido (12) comprende al menos un orificio de inyección de líquido, estando cada orificio de inyección de gas ubicado a proximidad de un orificio del dispositivo de inyección de líquido (11) y posicionado de manera que la trayectoria de inyección de gas esté en el plano de la trayectoria de inyección de líquido.

10 Preferiblemente, los orificios de inyección de líquido y los orificios de inyección de gas tienen forma circular, y en el que los orificios de inyección de líquido tienen un diámetro mayor o igual al diámetro de los orificios de inyección de gas.

15 Preferentemente, al menos un orificio de inyección de gas y al menos un orificio de inyección de líquido están posicionados uno frente al otro según un ángulo comprendido entre 0° y 180°.

15 Preferentemente, los dispositivos de inyección de gas y de inyección de líquido se eligen entre una tubería, una red de tuberías, un distribuidor multitubular, una placa perforada, un tubo cilíndrico, un tubo concéntrico.

20 Preferiblemente, el dispositivo de inyección de gas es un tubo cilíndrico que tiene una forma de anillo circular que tiene orificios de inyección, y el dispositivo de inyección de líquido es un tubo cilíndrico que tiene una forma de anillo circular que tiene orificios de inyección.

25 Preferiblemente, el dispositivo de inyección de gas en forma de anillo circular tiene un diámetro menor que el dispositivo de inyección de líquido en forma de anillo circular, y en el que dicho dispositivo de inyección de gas está posicionado dentro del dispositivo de inyección de líquido en un plano diferente.

30 Preferentemente, se alternan desde la periferia hacia el centro representado por el eje central del dispositivo de mayor diámetro una cadena de varios dispositivos de inyección de líquido y gas en forma de anillo circular de diámetros decrecientes, estando dichos dispositivos posicionados de manera que un orificio de inyección de gas de un dispositivo de inyección de gas esté posicionado a proximidad de un orificio del dispositivo de inyección de líquido adyacente de manera que la trayectoria de inyección de líquido esté en el mismo plano que la trayectoria de inyección de gas a fin de provocar un cizallamiento de dicho gas.

35 Preferentemente, los orificios de los dispositivos de inyección de gas y de líquido se prolongan cada uno por un tubo (13, 15).

40 Preferentemente, el o los tubos (13) del dispositivo de inyección de gas (3) tienen un diámetro menor que el del o de los tubos (15) para inyectar líquido (12), y el extremo de salida abierto del tubo (13) del dispositivo de inyección de gas (3) está posicionado dentro del tubo de inyección de líquido de manera coaxial.

40 Preferentemente, el tubo de inyección de líquido (15) comprende un deflector.

Preferentemente, el extremo del tubo de inyección de líquido (15) presenta un estrechamiento del diámetro de salida.

45 Preferentemente, el reactor comprende además

- un recinto de reacción, de forma alargada a lo largo de un eje vertical, capaz de contener
- 50 - una fase líquida situada en una zona inferior que comprende, y preferiblemente consiste en, productos de reacción, carga olefínica gaseosa y disuelta, preferiblemente etileno disuelto y gaseoso, un sistema catalítico y un eventual disolvente, y una fase gaseosa situada en una zona superior por encima de la zona inferior que comprende carga olefínica gaseosa y preferiblemente etileno gaseoso, así como gases no condensables (en particular etano),
- 55 - un medio para introducir el sistema catalítico, estando situado dicho medio en la parte inferior del recinto de reacción,
- un circuito de recirculación que comprende un medio de extracción en la base (preferentemente en el fondo) del recinto de reacción para extraer una fracción líquida, un intercambiador térmico que permite el enfriamiento de dicho líquido, y un medio para introducir dicho líquido enfriado, estando situado dicho medio de introducción en la
- 60 - y eventualmente un circuito de reciclado de la fase gaseosa para reciclar al menos una fracción de la fase gaseosa hacia la zona inferior de la fase líquida, que comprende un medio de extracción situado en la zona superior del recinto de reacción para permitir la extracción de una fracción gaseosa a nivel de la fase gaseosa y un medio de

introducción situado en la zona inferior del recinto de reacción para permitir la introducción de dicha fracción de gas extraída en la fase líquida.

El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de oligomerización de una carga olefínica gaseosa mediante un reactor gas/líquido tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un líquido que comprende un sistema catalítico que comprende un catalizador metálico, al menos un activador y al menos un aditivo, y eventualmente un disolvente, y la carga olefínica gaseosa mediante un dispositivo de inyección de gas y un dispositivo de inyección de líquido, estando dispuestos dichos dispositivos de inyección de manera que la inyección del líquido conduce a una reducción por cizallamiento del tamaño de las burbujas de etileno gaseoso.

Preferiblemente, la carga olefínica gaseosa comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono.

Preferiblemente, la velocidad de inyección del líquido es mayor que la velocidad de inyección de la carga olefínica gaseosa de manera a promover el cizallamiento del tamaño de burbujas de olefinas gaseosas en burbujas gaseosas de tamaño más pequeño.

DEFINICIONES Y ABREVIATURAS

A lo largo de la descripción, los siguientes términos o abreviaturas tienen los siguientes significados. Se entiende por oligomerización de olefinas cualquier reacción de adición de una primera olefina a una segunda olefina, idéntica o diferente de la primera. La olefina así obtenida tiene la fórmula molecular C_nH_{2n} en la que n es igual o mayor que 4.

Se entiende por alfa-olefina lineal una olefina en la que el doble enlace se encuentra en la posición terminal de la cadena de alquilo lineal.

Se entiende por sistema catalítico una especie química que permite la implementación del catalizador. El sistema catalítico puede ser un precursor metálico que comprende uno o más átomos metálicos o una mezcla de compuestos que permite catalizar una reacción química, y más específicamente una reacción de oligomerización de olefinas. La mezcla de compuestos comprende al menos un precursor metálico. La mezcla de compuestos puede comprender además un agente activador. La mezcla de compuestos puede comprender un aditivo. El compuesto o la mezcla de compuestos puede estar eventualmente en presencia de un disolvente.

Se entiende por fase líquida la mezcla de todos los compuestos que se encuentran en estado físico líquido en las condiciones de temperatura y presión del recinto de reacción.

Se entiende por fase gaseosa la mezcla de todos los compuestos que se encuentran en estado físico de gas en las condiciones de temperatura y presión del recinto de reacción: en forma de burbujas presentes en el líquido, y también en la parte superior del reactor (parte superior gaseosa del reactor).

Se entiende por zona inferior del recinto de reacción la parte del recinto que comprende la fase líquida, la carga olefínica gaseosa, en particular etileno gaseoso, ventajosamente en forma de burbujas o disuelto, los productos de la reacción tales como la alfa-olefina lineal deseada (es decir, buteno-1, hexeno-1, octeno-1 o la mezcla de alfa-olefinas lineales), el sistema catalítico y eventualmente un disolvente. Preferiblemente, la zona inferior del recinto de reacción representa al menos la mitad, preferiblemente tres cuartas partes del volumen total del recinto de reacción.

Se entiende por zona superior del recinto de reacción la parte del recinto situada en la parte superior del recinto, es decir directamente encima de la zona inferior y constituida por la fase gaseosa que corresponde a la parte superior gaseosa.

Se entiende por gas no condensable una especie en forma física de gas que sólo se disuelve parcialmente en el líquido en las condiciones de temperatura y presión del recinto de reacción y que, en determinadas condiciones, puede acumularse en la capa superior gaseosa del reactor (por ejemplo aquí: etano).

Los términos reactor o dispositivo designan el conjunto de medios que permiten la realización del procedimiento de oligomerización según la invención, tales como en particular el recinto de reacción y el circuito de recirculación.

Se entiende por parte inferior del recinto de reacción la cuarta parte inferior del recinto de reacción, en la zona inferior que contiene la fase líquida.

Se entiende por parte superior del recinto de reacción la cuarta parte superior del recinto de reacción y que pertenece a la zona inferior que está destinada a contener la fase líquida.

La expresión tasa de saturación en carga olefínica gaseosa disuelta, en particular en etileno disuelto, designa la relación entre la cantidad de carga olefínica gaseosa disuelta, en particular en etileno disuelto, y la cantidad máxima

de carga olefínica gaseosa disuelta, en particular en etileno, que es posible disolver en el líquido en las condiciones de temperatura y presión consideradas.

5 Los diversos componentes del reactor se describirán con referencia a todas las figuras, conservando cada componente la misma referencia de una figura a otra.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 La figura 1 ilustra un reactor según la técnica anterior. Este reactor consta de un recinto de reacción 1 que comprende una zona inferior que comprende una fase líquida y una zona superior que comprende una fase gaseosa, un medio para introducir la carga olefínica gaseosa 2, en particular etileno gaseoso, por medio de un dispositivo de inyección de gas 3 en la fase líquida. La fase gaseosa en la parte superior del recinto de reacción 1 comprende un medio de purga 4. En el fondo del recinto de reacción 1 se ubica una tubería para extraer una fracción líquida 5. Dicha fracción 5 se divide en 2 flujos, un primer flujo principal 7 enviado a un intercambiador de calor 8 después introducido por medio de una tubería 9 en la fase líquida, y un segundo flujo 6 que corresponde al efluente enviado a una etapa ulterior. La línea 10 en el fondo del recinto de reacción permite la introducción del sistema catalítico.

20 La Figura 2 ilustra un reactor según la invención. Este reactor se diferencia del de la Figura 1 en que el flujo que sale del intercambiador de calor 8 se divide en dos flujos 9 y 11, y que el flujo 11 se envía a la zona de líquido del mismo recinto 1 a través de un dispositivo de inyección de líquido 12 dispuesto con el dispositivo de inyección de gas 3 de manera que la inyección del líquido puede conducir, por cizallamiento, a una reducción del tamaño de las burbujas de etileno durante la introducción del etileno gaseoso y del flujo 11.

25 La Figura 3A es una vista esquemática a lo largo del eje vertical del recinto (que puede estar por encima o por debajo) de una realización de los dispositivos de inyección de gas 3 y líquido 12 según la invención dispuestos en un recinto de reacción 1. El dispositivo de inyección de gas 3 y de líquido 12 tienen forma anular y están dispuestos de manera que los orificios de salida de gas, prolongados cada uno por un tubo 13 del dispositivo de inyección de gas 3, inyecten el gas hacia la pared exterior del recinto 1 y que la trayectoria de inyección de gas cruce perpendicularmente la trayectoria del orificio 14 de inyección de líquido de manera a conducir a un cizallamiento del gas con el fin de reducir el tamaño de las burbujas de gas inyectado.

35 La figura 3B es una vista esquemática de una sección a lo largo del eje vertical del dispositivo de inyección de la figura 3A. El dispositivo de inyección de líquido 12 es un anillo circular que tiene un diámetro mayor que el del dispositivo de inyección de gas 3, que a su vez tiene la forma de un anillo circular. El dispositivo de inyección de líquido 12 está ubicado en un plano diferente al del dispositivo de inyección de gas 3. En la figura 3B, el dispositivo de líquido 12 está en un plano inferior que el dispositivo de inyección de gas 3, y de manera que los orificios de inyección de gas 3 están posicionados en la trayectoria de los orificios 14 del dispositivo de inyección de líquido 12.

40 La figura 3C es una vista esquemática de una sección a lo largo del eje vertical de los dispositivos de inyección según la figura 3A que ilustra el efecto de cizallamiento del flujo de gas inyectado por el dispositivo de inyección de gas 3 por el flujo de líquido inyectado por el dispositivo de inyección de líquido 12.

45 La Figura 4 es una vista esquemática de una sección según el eje vertical que ilustra una variante de la disposición de los dispositivos de inyección de gas 3 y de líquido 12. En esta variante, el orificio de inyección de gas se prolonga mediante un tubo 13, al igual que el orificio de inyección de líquido 14 se prolonga mediante un tubo 15. El tubo 13 de inyección de gas tiene una curvatura de 90° y el extremo abierto del tubo 13 está posicionado concéntricamente dentro del tubo 15 prolongando el orificio 14 de inyección del dispositivo de inyección de líquido 12. El extremo abierto del tubo 13 de inyección de gas, en el que se encuentra la salida de gas, está posicionado en el centro del tubo de inyección de líquido. Así, los flujos de inyección de gas y líquido se orientan en la misma dirección, y el cizallamiento del gas por el líquido se obtiene mediante el recubrimiento y desprendimiento del gas por el líquido.

55 La Figura 5A ilustra una variación de la realización de la figura 4 que consiste en posicionar un deflector 16 en el extremo del tubo de inyección de líquido 15. La obstrucción del flujo gas-líquido en la salida del dispositivo arrastrado por el deflector permite mejorar el cizallamiento de las burbujas de gas generando turbulencia adicional que mejora la ruptura de las burbujas de gas en burbujas gaseosas de tamaño más pequeño.

60 La Figura 5B ilustra una variación de la realización de la figura 4 que consiste en un estrechamiento 17 en el extremo del tubo de inyección de líquido 15. Este estrechamiento provoca la aceleración de la mezcla gas-líquido durante la inyección de dicha mezcla, lo que aumenta el cizallamiento y favorecer así la ruptura de las burbujas de gas en burbujas de gas de tamaño más pequeño.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

65

Se precisa que, a lo largo de esta descripción, la expresión "comprendido o comprendida entre... y ..." debes entenderse como incluyendo los límites mencionados.

En el sentido de la presente invención, las diversas realizaciones presentadas podrán ser utilizadas solas o en combinación las unas con las otras, sin limitación de combinación.

En el sentido de la presente invención, los diferentes intervalos de parámetros para una etapa dada, tales como los intervalos de presión y los intervalos de temperatura, se pueden usar solos o en combinación. Por ejemplo, en el sentido de la presente invención, se puede combinar un intervalo de valores de presión preferido con un intervalo de valores de temperatura más preferido.

En el resto de la descripción y en las reivindicaciones se definen las posiciones ("fondo", "vértice", "por encima", "por debajo", "horizontal", "vertical", "mitad inferior", etc.) de los distintos elementos con respecto a la columna en posición de funcionamiento.

La presente invención se refiere a un procedimiento que utiliza un reactor gas/líquido para la oligomerización de una carga olefínica gaseosa que comprende un dispositivo de inyección de gas y un dispositivo de inyección de líquido, estando dispuestos dichos dispositivos de inyección de tal manera que la inyección del líquido puede conducir a una reducción por cizallamiento del tamaño de las burbujas de la carga olefínica gaseosa durante la inyección de dicha carga.

En el sentido de la presente invención, el dispositivo de inyección de gas está destinado a inyectar en un reactor de oligomerización una carga olefínica en estado gaseoso. Ventajosamente, el reactor según la invención permite mejorar la disolución de las olefinas gaseosas en la fase líquida que contiene el sistema catalítico, y reducir la velocidad de ascenso de las olefinas gaseosas en la fase líquida, lo que reduce sinérgicamente el fenómeno de ruptura. En efecto, cuanto más pequeñas sean las burbujas de olefina gaseosa inyectadas, menor será su velocidad de ascenso en la fase líquida.

Así, ventajosamente, el índice de saturación de olefinas gaseosas disueltas, preferiblemente de etileno gaseoso disuelto, en la fase líquida es mayor que 70,0 %, preferiblemente entre 70,0 y 100 %, preferiblemente entre 80,0 y 100 %, preferiblemente entre 80,0 y 99,0 %, preferiblemente entre 85,0 y 99,0 %, y aún más preferiblemente entre 90,0 y 98,0 %.

La tasa de saturación de olefinas gaseosas disueltas, preferiblemente etileno gaseoso disuelto, se puede medir mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica y, por ejemplo, mediante análisis cromatográfico de fase gaseosa (comúnmente denominado GC) de una fracción de la fase líquida extraída del recinto de reacción.

Otra ventaja de la presente invención es mejorar la conversión de la carga olefínica, en particular de etileno, y/o la selectividad de olefinas, en particular de alfa olefinas, así como la productividad volumétrica del procedimiento de oligomerización.

Así, otra ventaja del reactor según la invención es permitir reducir el volumen de reacción y por lo tanto las dimensiones del reactor con rendimientos idénticos con respecto a un reactor según la técnica anterior.

REACTOR

El procedimiento de la presente invención se refiere a un reactor gas/líquido para la oligomerización de una carga olefínica gaseosa que comprende un dispositivo de inyección de gas y un dispositivo de inyección de líquido, estando dispuestos dichos dispositivos de inyección de tal manera que la inyección del líquido puede conducir a una reducción por cizallamiento del tamaño de las burbujas durante la inyección de la carga olefínica gaseosa.

El efecto de cizallamiento del flujo de gas por el flujo de líquido permite romper las burbujas de gas, y así reducir su tamaño y por lo tanto mejorar su disolución en la fase líquida. Así, la disposición de los dispositivos de inyección de gas y líquido según la invención permite reducir el tamaño de las burbujas de gas, preferentemente de etileno gaseoso, acelerar la disolución del gas, preferentemente de etileno gaseoso, en la fase líquida.

Preferiblemente, el reactor gas/líquido de oligomerización es un reactor gas/líquido de dimerización, trimerización o tetramerización de etileno.

El dispositivo de inyección de gas 3 comprende al menos un orificio de inyección de gas y el dispositivo de inyección de líquido (12) comprende al menos un orificio de inyección de líquido, estando cada orificio de inyección de gas ubicado a proximidad de un orificio del dispositivo de inyección de líquido 11 y posicionado de manera que la trayectoria de inyección de gas esté en el plano de la trayectoria de inyección de líquido. La inyección del líquido puede entonces provocar el cizallamiento del gas inyectado y conducir a la reducción del tamaño de las burbujas de gas permitiendo mejorar la disolución del gas en la fase líquida a través de un aumento de la interfaz entre el gas y el líquido.

Se entiende que, en el sentido de la presente invención, los dispositivos de inyección de gas y de líquido pueden comprender una pluralidad de orificios de inyección de gas y de líquido respectivamente en función de las dimensiones del reactor.

Ventajosamente, el reactor según la invención, con la disposición particular de los dispositivos de inyección de gas y de líquido, permite reducir el tamaño de las burbujas de gas inyectadas en al menos un 20 % con respecto al tamaño de las burbujas de gas inyectadas sin cizallamiento. Preferiblemente, el porcentaje de reducción del tamaño de las burbujas de gas por cizallamiento es al menos de 25 % con respecto al tamaño de las burbujas de gas inyectadas sin cizallamiento, preferiblemente al menos 30 %, preferiblemente al menos 35 % y más preferiblemente al menos 40 %.

Ventajosamente, la ruptura de una burbuja de gas en dos más pequeñas del mismo tamaño genera un aumento de la superficie de intercambio entre el gas y el líquido de 26 %, una ruptura de una burbuja de gas en 4 burbujas más pequeñas del mismo tamaño genera un aumento de 59 %, una ruptura de una burbuja de gas en 6 burbujas más pequeñas del mismo tamaño genera un aumento de 82 %. Así, un reactor según la invención facilita, y por lo tanto mejora, significativamente la absorción de gas en la fase líquida, lo que permite aumentar la saturación de olefinas gaseosas en la fase líquida y limitar el fenómeno de ruptura.

Preferentemente, el dispositivo de inyección de gas 3 se selecciona entre una tubería, una red de tuberías, un distribuidor multitubular, una placa perforada, un tubo cilíndrico, un tubo concéntrico, o cualquier otro medio conocido por el experto en la técnica.

Se entiende por orificio de inyección un agujero redondo, un agujero ovalado, una ranura o cualquier otra forma que permita la inyección de líquido o de gas en el reactor.

Preferiblemente, los orificios de inyección de gas son circulares, es decir, orificios redondos. Preferiblemente, los orificios de inyección de gas tienen un diámetro comprendido entre 1,0 y 20,0 mm, preferiblemente entre 3,0 y 15,0 mm, para formar burbujas de etileno en el líquido de dimensión milimétrica.

Preferiblemente, los orificios de inyección de líquido tienen un diámetro comprendido entre 1,0 y 15,0 mm, preferiblemente entre 3,0 y 20,0 mm.

Preferiblemente, los orificios de inyección de líquido son circulares, es decir, orificios redondos. Preferiblemente, los orificios de inyección de gas y de líquido son circulares y los orificios de inyección de líquido tienen un diámetro mayor o igual al diámetro de los orificios de inyección de gas. Preferiblemente, la relación entre el diámetro de un orificio de inyección de gas y el diámetro del orificio de inyección de líquido dispuesto a proximidad de dicho orificio de inyección de gas está comprendido entre 0,1 y 1,0, preferiblemente entre 0,4 y 0,8.

En una realización preferida, los orificios de los dispositivos de inyección de gas y/o de líquido se prolongan mediante un tubo. Preferentemente, los orificios de los dispositivos de inyección de gas y de líquido se prolongan mediante un tubo, y los tubos de inyección de gas 13 del dispositivo de inyección de gas tienen un diámetro menor que el de los tubos de inyección de líquido 15, estando preferentemente el extremo de salida abierto de cada tubo 13 de inyección de gas posicionado dentro de un tubo de inyección de líquido de manera coaxial. El orificio de salida del tubo de inyección de gas está dirigido hacia el orificio de salida del tubo de inyección de líquido.

Preferentemente, el tubo de inyección de líquido 15 comprende un deflector como medio de obturación parcial del tubo, preferentemente una placa circular o cuadrada, perforada o no, como se ilustra en la figura 5A. Ventajosamente, el deflector permite mejorar el efecto de cizallamiento de las burbujas de gas por el líquido.

Preferiblemente, el extremo de salida del tubo de inyección de líquido tiene un estrechamiento del diámetro de salida, como se muestra en la figura 5B. Dicho estrechamiento provoca la aceleración de la mezcla gas-líquido lo que permite aumentar las fuerzas de cizallamiento y mejora aún más la ruptura de las burbujas de gas en burbujas de gas más pequeñas.

En una realización muy preferida, el tubo tiene un estrechamiento del diámetro de salida y un deflector.

Preferentemente, los dispositivos de inyección de gas, preferentemente de etileno gaseoso, y del líquido se colocan en el recinto de reacción, preferentemente en la parte inferior.

Ventajosamente, un orificio de inyección de gas y un orificio de inyección de líquido están posicionados uno frente al otro según un ángulo comprendido entre 0° y 180°. Cuando los orificios de los dispositivos de inyección de gas y de líquido se prolongan mediante un tubo, los orificios de inyección de gas y de líquido corresponden a los orificios de salida del o los tubos de inyección de gas y de líquido. Un ángulo de 0° significa que el gas y el líquido se inyectan a través de los respectivos orificios de inyección en el mismo eje de trayectoria y en la misma dirección, como se muestra en la figura 4. Preferentemente, el ángulo formado por las trayectorias está comprendido entre 0° y 120°.

preferentemente entre 30° y 120°, preferentemente entre 45° y 90°. De manera muy preferible, el ángulo formado por las trayectorias está comprendido entre 0° y 90°. Preferentemente, el ángulo formado por las trayectorias es igual a 0°, 30°, 45°, 90°, 120° o 180°.

En una realización particular, el dispositivo de inyección de gas es un tubo cilíndrico que tiene forma de anillo circular, por ejemplo redondo u ovalado, y que tiene orificios de inyección. Ventajosamente, el dispositivo de inyección de líquido es también un tubo cilíndrico que tiene una forma de anillo sustancialmente circular, por ejemplo redondo u ovalado, y que tiene orificios de inyección. De acuerdo con la invención, dicho dispositivo de inyección de líquido está posicionado a proximidad de dicho dispositivo de inyección de gas y de tal manera que uno (o cada) orificio de inyección de gas está posicionado a proximidad de un orificio del dispositivo de inyección de líquido 11 de tal manera que la trayectoria de inyección de líquido está en el mismo plano que la trayectoria de inyección de gas para provocar el cizallamiento de dicho gas.

De manera muy ventajosa, el dispositivo de inyección de gas está en forma de anillo, preferiblemente circular, y tiene un diámetro mayor o menor que el del dispositivo de inyección de líquido en forma de anillo, preferiblemente circular. Cuando el diámetro del dispositivo de inyección de gas es menor que el del dispositivo de inyección de líquido, el dispositivo de inyección de gas se posiciona dentro del dispositivo de inyección de líquido en un plano diferente, es decir, superior o inferior, como se muestra en la figura 3A. Por el contrario, cuando el diámetro del dispositivo de inyección de gas es mayor que el del dispositivo de inyección de líquido, el dispositivo de inyección de gas se posiciona fuera del dispositivo de inyección de líquido en un plano diferente, es decir, superior o inferior.

En una realización particular, una cadena de varios dispositivos de inyección de líquido y gas en forma de anillo circular de diámetros decrecientes se alternan desde la periferia hacia el centro representado por el eje central del dispositivo de mayor diámetro. Dichos dispositivos están posicionados los unos con respecto a los otros de tal manera que un orificio de inyección de gas de un dispositivo de inyección de gas está posicionado a proximidad de un orificio del dispositivo de inyección de líquido adyacente de tal manera que la trayectoria de inyección de líquido está en el mismo plano que la trayectoria de inyección de gas para provocar el cizallamiento de dicho gas.

En particular, el reactor de gas/líquido puede comprender además:

- un recinto de reacción 1, de forma alargada a lo largo del eje vertical central, capaz de contener una fase líquida situada en una zona inferior que comprende, y preferentemente consiste en, los productos de reacción, la carga olefínica gaseosa y disuelta, preferentemente etileno disuelto y gaseoso, un sistema catalítico y un disolvente opcional, y una fase gaseosa situada en una zona superior por encima de la zona inferior que comprende etileno gaseoso, así como gases no condensables (en particular etano),
- un medio para introducir el sistema catalítico, estando opcionalmente situado dicho medio en la parte inferior del recinto de reacción,
- un circuito de recirculación que comprende un medio de extracción en la base (preferentemente en el fondo) del recinto de reacción para extraer una fracción líquida, un intercambiador térmico que permite el enfriamiento de dicho líquido, y un medio para introducir dicho líquido enfriado, estando situado dicho medio de introducción en la parte superior de la zona inferior del recinto de reacción,
- y eventualmente un circuito de reciclado de la fase gaseosa para reciclar al menos una fracción de la fase gaseosa hacia la zona inferior de la fase líquida, que comprende un medio de extracción situado en la zona superior del recinto de reacción para permitir la extracción de una fracción gaseosa a nivel de la fase gaseosa y un medio de introducción situado en la zona inferior del recinto de reacción para permitir la introducción de dicha fracción de gas extraída en la fase líquida.

Preferiblemente, el recinto de reacción 1 es cilíndrico. En el caso de un recinto cilíndrico, el diámetro D es el diámetro del cilindro. Esta geometría permite, en particular, limitar la presencia de volúmenes "muertos" en la columna.

PROCEDIMIENTO DE OLIGOMERIZACIÓN

El objeto de la invención se refiere a un procedimiento de oligomerización de una carga olefínica gaseosa, preferentemente etileno gaseoso, que implementa un reactor gas/líquido según la invención tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un líquido con la carga olefínica gaseosa, preferentemente etileno gaseoso, mediante un dispositivo de inyección de gas y un dispositivo de inyección de líquido, estando dispuestos dichos dispositivos de inyección de manera que la inyección del líquido provoque una reducción por cizallamiento del tamaño de las burbujas de etileno gaseoso.

En un fluido en movimiento, cualquier diferencia de velocidad dentro del fluido provoca tensiones de cizallamiento: las partículas fluidicas que van más rápido son ralentizadas por aquellas que van más lento. La puesta en contacto de una fase gaseosa con una fase líquida que tiene una velocidad de inyección mayor que la del gas genera tensiones

de cizallamiento en la interfaz gas/líquido que provoca la ruptura de las burbujas de gas. El cizallamiento es un resultado de la turbulencia y puede medirse indirectamente mediante medidas de fluctuación de velocidad de cada fase o calcularse mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica.

- 5 Preferiblemente, la velocidad de inyección del líquido es mayor que la velocidad de inyección de la carga olefínica gaseosa de manera a promover el cizallamiento de las burbujas de gas y la reducción del tamaño de burbujas de olefinas gaseosas en burbujas gaseosas de tamaño más pequeño.

- 10 Preferiblemente, la velocidad de inyección de líquido está comprendida entre 0,1 y 20 m/s (metro/segundo) para el líquido, la velocidad de inyección de gas está comprendida entre 1,0 y 10 m/s. El procedimiento de oligomerización de una carga olefínica gaseosa que implementa el reactor según la invención permite producir alfa-olefinas lineales poniendo en contacto dicha carga olefínica con un sistema catalítico, eventualmente en presencia de un disolvente. La carga olefínica gaseosa comprende preferiblemente entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono. Preferiblemente, la carga olefínica se selecciona entre buteno, más particularmente isobuteno o buteno-1, propileno y etileno, solos o en mezcla.

- 20 Todos los sistemas catalíticos conocidos por el experto en la técnica y susceptibles de ser utilizados en los procedimientos de dimerización, trimerización, tetramerización y más generalmente en los procedimientos de oligomerización según la invención, forman parte del campo de la invención.

Dichos sistemas catalíticos así como su implementación se describen en particular en las solicitudes FR2984311, FR2552079, FR3019064, FR3023183, FR3042989 o incluso en la solicitud FR3045414.

Preferentemente, los sistemas catalíticos comprenden, preferentemente consisten en:

- 25 - un precursor metálico preferiblemente a base de níquel, de titanio o de cromo,
- opcionalmente un agente activador,
30 - opcionalmente un aditivo, y
- opcionalmente un disolvente.

Precursor metálico

- 35 El precursor metálico utilizado en el sistema catalítico se selecciona entre los compuestos a base de níquel, de titanio o de cromo.

- 40 En una realización, el precursor metálico es a base de níquel y preferiblemente comprende níquel de grado de oxidación (+II). Preferentemente, el precursor de níquel se selecciona entre carboxilatos de níquel(II) tales como, por ejemplo, 2-etilhexanoato de níquel, fenatos de níquel(II), naftenatos de níquel(II), acetato de níquel(II), trifluoroacetato de níquel(II), triflato de níquel(II), acetilacetato de níquel(II), hexafluoroacetilacetato de níquel(II), cloruro de π -alilníquel(II), bromuro de π -alilníquel(II), dímero de cloruro de metalilníquel(II), hexafluorofosfato de η^3 -alilníquel(II), hexafluorofosfato de η^3 -metalilníquel(II) y 1,5-ciclooctadienilo de níquel(II), en su forma hidratada o no, tomados solos o en mezcla.

En una segunda realización, el precursor metálico es a base de titanio y preferiblemente comprende un compuesto ariloxi o alcoxi de titanio.

- 50 El compuesto alcoxi de titanio responde ventajosamente a la fórmula general $[Ti(OR)_4]$ en la que R es un radical alquilo lineal o ramificado. Entre los radicales alcoxi preferidos, se pueden mencionar a modo de ejemplo no limitativo: tetraetoxi, tetraisopropoxi, tetra-n-butoxi y tetra-2-etilhexiloxi.

- 55 El compuesto ariloxi de titanio responde ventajosamente a la fórmula general $[Ti(OR')_4]$ en la que R' es un radical arilo sustituido o no por grupos alquilo o arilo. El radical R' puede contener sustituyentes a base de heteroátomo. Los radicales ariloxi preferidos se seleccionan de fenoxi, 2-metilfenoxi, 2,6-dimetilfenoxi, 2,4,6-trimetilfenoxi, 4-metilfenoxi, 2-fenilfenoxi, 2,6-difenilfenoxi, 2,4,6-trifenilfenoxi, 4-fenilfenoxi, 2-terc-butil-6-fenilfenoxi, 2,4-diterc-butil-6-fenilfenoxi, 2,6-diisopropilfenoxi, 2,6-diterc-butilfenoxi, 4-metil-2,6-diterc-butilfenoxi, 2,6-dicloro-4-terc-butilfenoxi y 2,6-dibromo-4-terc-butilfenoxi, el radical bifenoxi, binaftoxi, 1,8-naftalenodioxo.

- 60 Según una tercera realización, el precursor metálico es a base de cromo y comprende preferiblemente una sal de cromo (II), una sal de cromo (III), o una sal con un grado de oxidación diferente que puede comprender uno o más aniones idénticos o diferentes, tales como por ejemplo halogenuros, carboxilatos, acetilacetatos, aniones alcoxi o ariloxi. Preferiblemente, el precursor a base de cromo se selecciona entre $CrCl_3$, $CrCl_3(\text{tetrahidrofurano})_3$, $Cr(\text{acetilacetato})_3$, $Cr(\text{naftenato})_3$, $Cr(2\text{-etilhexanoato})_3$, $Cr(\text{acetato})_3$.

La concentración de níquel, titanio o cromo está comprendida entre 0,001 y 300,0 ppm en masa de metal atómico con respecto a la masa de reacción, preferiblemente entre 0,002 y 100,0 ppm, preferentemente entre 0,003 y 50,0 ppm, más preferentemente entre 0,05 y 20,0 ppm y aún más preferentemente entre 0,1 y 10,0 ppm en masa de metal atómico con respecto a la masa de reacción.

Agente activador

Opcionalmente, sea cual sea el precursor metálico, el sistema catalítico comprende uno o más agentes activadores seleccionados entre los compuestos a base de aluminio tales como dicloruro de metilaluminio (MeAlCl_2), dicloroetilaluminio (EtAlCl_2), sesquicloruro de etilaluminio ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$), clorodietilaluminio (Et_2AlCl), clorodisobutilaluminio ($i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$), trietilaluminio (AlEt_3), tripropilaluminio ($\text{Al}(\text{n-Pr})_3$), triisobutilaluminio ($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$), dietiletoxialuminio (Et_2AlOEt), metilaluminoxano (MAO), etilaluminoxano y metilaluminoxanos modificados (MMAO).

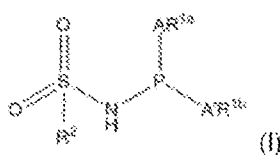
Aditivo

Opcionalmente, el sistema catalítico incluye uno o más aditivos.

El aditivo se selecciona entre compuestos de fósforo monodentados, compuestos de fósforo bidentados, compuestos de fósforo tridentados, compuestos olefínicos, compuestos aromáticos, compuestos de nitrógeno, bipyridinas, diiminas, éteres monodentados, éteres bidentados, tioéteres monodentados, tioéteres bidentados, carbenos monodentados o bidentados, ligandos mixtos tales como fosfinopiridinas, iminopiridinas, bis(imino)piridinas.

Cuando el sistema catalítico es a base de níquel, el aditivo se selecciona entre,

- los compuestos de tipo con nitrógeno, tales como trimetilamina, trietilamina, pirrol, 2,5-dimetilpirrol, piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2-metoxipiridina, 3-metoxipiridina, 4-metoxipiridina, 2-fluoropiridina, 3-fluoropiridina, 3-trifluorometilpiridina, 2-fenilpiridina, 3-fenilpiridina, 2-bencilpiridina, 3,5-dimetilpiridina, 2,6-diterbutilpiridina y 2,6-difenilpiridina, quinolina, 1,10-fenantrolina, N-metilpirrol, N-butilpirrol, N-metilimidazol, N-butimidazol, 2,2'-bipiridina, N,N'-dimetil-etano-1,2-diimina, N,N'-di-t-butil-etano-1,2-diimina, N,N'-di-t-butil-butano-2,3-diimina, N,N'-difenil-etano-1,2-diimina, N,N'-bis-(dimetil-2,6-fenil)-etano-1,2-diimina, N,N'-bis-(diisopropil-2,6-fenil)-etano-1,2-diimina, N,N'-difenil-butano-2,3-diimina, N,N'-bis-(dimetil-2,6-fenil)-butano-2,3-diimina, N,N'-bis-(diisopropil-2,6-fenil)-butano-2,3-diimina, o
- los compuestos de fosfina seleccionados independientemente entre tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclopentilfosfina, triciclohexilfosfina, trifenilfosfina, tris(o-tolil)fosfina, bis(difenilfosfino)etano, óxido de trioctilfosfina, óxido de trifenilfosfina, trifenilfosfito o
- los compuestos que corresponden a la fórmula general (I) o a uno de los tautómeros de dicho compuesto:



en la que

- A y A', idénticos o diferentes, son independientemente un oxígeno o un enlace sencillo entre el átomo de fósforo y un átomo de carbono,
- los grupos R^{1a} y R^{1b} se seleccionan independientemente entre los grupos metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pentilo, ciclohexilo, adamantilo, sustituidos o no, que tienen o no heteroelementos; los grupos fenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, mesitilo, 3,5-dimetilfenilo, 4-n-butilfenilo, 2-metilfenilo, 4-metoxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 2-isopropoxifenilo, 4-metoxi-3,5-dimetilfenilo, 3,5-diterbutil-4-metoxifenilo, 4-clorofenilo, 3,5-di(trifluorometil)fenilo, bencilo, naftilo, bisnaftilo, piridilo, bisfenilo, furanilo, tiofenilo,
- el grupo R^2 se selecciona independientemente entre los grupos metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pentilo, ciclohexilo, adamantilo, sustituidos o no, que tienen o no heteroelementos; los grupos fenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, mesitilo, 3,5-dimetilfenilo, 4-n-butilfenilo, 4-metoxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 2-isopropoxifenilo, 4-metoxi-3,5-dimetilfenilo, 3,5-diterbutil-4-metoxifenilo, 4-clorofenilo, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, bencilo, naftilo, bisnaftilo, piridilo, bisfenilo, furanilo, tiofenilo,

Cuando el sistema catalítico es a base de titanio, el aditivo se selecciona entre éter dietílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, éter difenílico, 2-metoxi-2-metilpropano, 2-metoxi-2-metilbutano, dimetoxi-2,2-propano, di(2-etilhexiloxy)-2,2-propano, 2,5-dihidrofurano, tetrahidrofurano, 2-metoxitetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano, 2,3-dihidropirano, tetrahidropirano, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, dimetoxietano, di(2-metoxietil)éter, benzofurano, glima y diglima tomados solos o en mezcla.

Cuando el sistema catalítico es a base de cromo, el aditivo se selecciona entre,

- los compuestos de tipo con nitrógeno, tales como trimetilamina, trietilamina, pirrol, 2,5-dimetilpirrol, piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2-metoxipiridina, 3-metoxipiridina, 4-metoxipiridina, 2-fluoropiridina, 3-fluoropiridina, 3-trifluorometilpiridina, 2-fenilpiridina, 3-fenilpiridina, 2-bencilpiridina, 3,5-dimetilpiridina, 2,6-diterbutilpiridina y 2,6-difenilpiridina, quinolina, 1,10-fenantrolina, N-metilpirrol, N-butilpirrol, N-metilimidazol, N-butilimidazol, 2,2'-bipiridina, N,N'-dimetil-etano-1,2-diimina, N,N'-di-t-butil-etano-1,2-diimina, N,N'-di-t-butil-butano-2,3-diimina, N,N'-difetil-etano-1,2-diimina, N,N'-bis-(dimetil-2,6-fenil)-etano-1,2-diimina, N,N'-bis-(diisopropil-2,6-fenil)-etano-1,2-diimina, N,N'-difetil-butano-2,3-diimina, N,N'-bis-(dimetil-2,6-fenil)-butano-2,3-diimina, N,N'-bis-(diisopropil-2,6-fenil)-butano-2,3-diimina, o

- los compuestos ariloxi de fórmula general $[M(R^3O)_{2-n}X_n]_y$ en la que

* M se selecciona entre magnesio, calcio, estroncio y bario, preferiblemente magnesio,

* R^3 es un radical arilo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, X es un halógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono,

* n es un número entero que puede tomar los valores 0 o 1, y

* y es un número entero comprendido entre 1 y 10, preferiblemente y es igual a 1, 2, 3 o 4.

Preferiblemente, el radical ariloxi R^3O se selecciona entre 4-fenilfenoxi, 2-fenilfenoxi, 2,6-difenilfenoxi, 2,4,6-trifenilfenoxi, 2,3,5,6-tetrafenilfenoxi, 2-terc-butil-6-fenilfenoxi, 2,4-diterc-butil-6-fenilfenoxi, 2,6-diisopropilfenoxi, 2,6-dimetilfenoxi, 2,6-diterc-butilfenoxi, 4-metil-2,6-diterc-butilfenoxi, 2,6-dicloro-4-terc-butilfenoxi y 2,6-dibromo-4-terc-butilfenoxi. Los dos radicales ariloxi pueden ser portados por la misma molécula, como por ejemplo el radical bifenoxi, binaftoxi o 1,8-naftalenodioxo, preferentemente, el radical ariloxi R^3O es 2,6-difenilfenoxi, 2-terc-butil-6-fenilfenoxi o 2,4-diterc-butil-6-fenilfenoxi.

Disolvente

En otra realización según la invención, el sistema catalítico comprende opcionalmente uno o más disolventes.

En una realización, se puede utilizar un disolvente o una mezcla de disolventes durante la reacción de oligomerización.

El o los disolventes se seleccionan ventajosamente entre éteres, alcoholes, disolventes halogenados e hidrocarburos, saturados o insaturados, cíclicos o no, aromáticos o no, que comprenden entre 1 y 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 15 átomos de carbono, preferentemente entre 4 y 12 átomos de carbono, y aún más preferentemente entre 4 y 8 átomos de carbono.

Preferiblemente, el disolvente se selecciona entre pentano, hexano, ciclohexano, metilciclohexano, heptano, butano o isobutano, cicloocta-1,5-dieno, benceno, tolueno, orto-xileno, mesitileno, etilbenceno, éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, diclorometano, dicloroetano, tetracloroetano, hexacloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, buteno, hexeno y octeno, puros o en mezcla.

Preferiblemente, el disolvente se puede seleccionar ventajosamente entre los productos de la reacción de oligomerización. Preferentemente, el disolvente utilizado es el ciclohexano.

Preferiblemente, cuando se implementa un disolvente en el procedimiento de oligomerización, la tasa másica de disolvente introducido en el reactor implementado en el procedimiento según la invención está comprendida entre 0,2 y 10,0, preferiblemente entre 0,5 y 5,0, y más preferiblemente entre 1,0 y 4,0. La tasa de disolvente es la relación de caudal total de disolvente inyectado sobre el caudal total de etileno gaseoso inyectado en el procedimiento.

Preferentemente, las alfa-olefinas lineales obtenidas comprenden de 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, y preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente, las olefinas son alfa-olefinas lineales, seleccionadas entre but-1-eno, hex-1-eno u oct-1-eno.

Ventajosamente, el procedimiento de oligomerización se realiza a una presión comprendida entre 0,1 y 10,0 MPa, preferiblemente entre 0,2 y 9,0 MPa y preferentemente entre 0,3 y 8,0 MPa, a una temperatura comprendida entre 30 y 200 °C, preferiblemente entre 35 y 150 °C, y más preferiblemente entre 45 y 140 °C.

5 Preferiblemente, la concentración en catalizador en el sistema catalítico está comprendida entre 0,001 y 300,0 ppm en masa de metal atómico con respecto a la masa de reacción, preferiblemente entre 0,002 y 100,0 ppm, preferentemente entre 0,003 y 50,0 ppm, más preferentemente entre 0,05 y 20,0 ppm y aún más preferentemente entre 0,1 y 10,0 ppm en masa de metal atómico con respecto a la masa de reacción.

10 Según una realización, el procedimiento de oligomerización se lleva a cabo por lotes. El sistema catalítico, constituido como se ha descrito anteriormente, se introduce en un reactor según la invención, ventajosamente equipado con calefacción y refrigeración, después se presuriza con etileno a la presión deseada, y se ajusta la temperatura al valor deseado. La presión se mantiene constante en el reactor mediante la introducción de la carga olefínica gaseosa hasta que el volumen total de líquido producido represente, por ejemplo, de 1 a 1000 veces el volumen de la disolución catalítica introducida previamente. Se destruye entonces el catalizador mediante cualquier medio habitual conocido por los expertos en la técnica, y después se extraen y separan los productos de reacción y el disolvente.

Según otra realización, el procedimiento de oligomerización se lleva a cabo de forma continua. El sistema catalítico, constituido como se ha descrito anteriormente, se inyecta al mismo tiempo que la carga olefínica gaseosa, preferiblemente etileno, en un reactor según la invención, y se mantiene a la temperatura deseada. Los componentes del sistema catalítico también pueden inyectarse por separado en el medio de reacción. La carga olefínica gaseosa, preferiblemente etileno gaseoso, se introduce a través de una válvula de entrada controlada por presión, que la mantiene constante en el reactor. La mezcla de reacción se retira mediante una válvula controlada por el nivel del líquido para mantenerlo constante. El catalizador se destruye de forma continua por cualquier medio habitual conocido por el experto en la técnica, y después se separan los productos resultantes de la reacción así como el disolvente, por ejemplo por destilación. El etileno que no se ha transformado puede reciclarse en el reactor. Los residuos de catalizador incluidos en una fracción pesada pueden incinerarse.

EJEMPLOS

30 Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1 (comparativo):

35 El procedimiento de oligomerización de etileno se lleva a cabo en un reactor de tipo columna de burbujeo. El reactor funciona a una presión de 5,0 MPa y una temperatura de 120 °C. El volumen de reacción está compuesto, de acuerdo con la figura 1, de dos zonas A y B, de una columna de 2,97 m de diámetro y 6,0 m de altura de líquido, y de un circuito de recirculación que tiene un volumen total de 5,0 m³.

40 La columna está equipada con un dispositivo de inyección de etileno gaseoso, ubicado a 1,0 m del fondo de la columna.

El sistema catalítico introducido en el recinto de reacción es un sistema catalítico a base de cromo con un contenido de cromo de 5,2 ppm, tal como se describe en la patente FR3019064, en presencia de ciclohexano como disolvente.

45 El caudal de purga es igual a 0,0045 kg/s.

La productividad volumétrica de este reactor es de 0,13 toneladas de hexeno-1 producidas por hora y por m³ de volumen de reacción.

50 Los rendimientos de este reactor permiten obtener una saturación de etileno disuelto de 52,6 %.

La producción de hexeno-1 es de 6,25 toneladas/hora, la selectividad en hexeno-1 es de 80,5 % en peso, y el tiempo de estancia en el reactor es de 78,5 minutos, para una tasa másica de disolvente de 1,0. Dicha tasa másica de disolvente se calcula como la relación másica del caudal de disolvente inyectado sobre el caudal de etileno gaseoso inyectado.

Ejemplo 2 (según la invención):

60 El procedimiento de oligomerización de etileno se lleva a cabo en un reactor gas/líquido del tipo columna de burbujas. El reactor funciona a una presión de 5,0 MPa y una temperatura de 120 °C. El volumen de reacción está compuesto, de acuerdo con la figura 2, de dos zonas A y B, de una columna de 2,97 m de diámetro y 6,0 m de altura de líquido, y de un circuito de recirculación que tiene un volumen total de 5,0 m³.

La columna está equipada, según la invención, con un dispositivo de inyección de etileno gaseoso y un dispositivo de inyección de productos líquidos, lo que permite reducir el tamaño inicial de las burbujas de etileno en un factor de 5. Estos distribuidores están situados a 1,0 m del fondo de la columna.

- 5 El sistema catalítico introducido en el recinto de reacción es un sistema catalítico a base de cromo con un contenido de cromo de 3,0 ppm, tal como se describe en la patente FR3019064, en presencia de ciclohexano como disolvente.

El caudal de purga es igual a 0,0045 kg/s.

- 10 La productividad volumétrica de este reactor es la misma que en el ejemplo anterior.

Los rendimientos de este reactor permiten obtener una saturación de etileno disuelto de 90,5 %.

- 15 La producción de hexeno-1 es de 6,25 toneladas/hora, la selectividad en hexeno-1 es de 83,3 % en peso, y el tiempo de estancia en el reactor es de 69,8 minutos, para una tasa másica de disolvente de 1,0. Dicha tasa de disolvente se calcula como la relación másica del caudal de disolvente inyectado sobre el caudal de etileno gaseoso inyectado.

- 20 El dispositivo según la invención permite así mejorar la saturación de etileno en un 37,9 %, y por lo tanto la selectividad en alfa-olefina en un 2,8 %, reduciendo el consumo catalítico (72 % sobre la concentración catalítica) y por lo tanto el coste de explotación del procedimiento, con respecto al caso según la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de oligomerización de una carga olefínica gaseosa que comprende poner en contacto un líquido que comprende un sistema catalítico que comprende un catalizador metálico, al menos un activador y al menos un aditivo, y eventualmente un disolvente, y la carga olefínica gaseosa por medio de un dispositivo de inyección de gas y un dispositivo de inyección de líquido, estando dispuestos dichos dispositivos de inyección de tal manera que la inyección del líquido provoca una reducción por cizallamiento del tamaño de las burbujas de etileno gaseoso, implementando dicho procedimiento un reactor gas/líquido para oligomerizar una carga olefínica gaseosa que comprende un dispositivo de inyección de gas (3) que comprende al menos un orificio de inyección de gas y un dispositivo de inyección de líquido (12) que comprende al menos un orificio de inyección de líquido, estando cada orificio de inyección de gas situado a proximidad de un orificio del dispositivo de inyección de líquido (11) y posicionado de tal manera que la trayectoria de inyección de gas se encuentra en el plano de la trayectoria de inyección de líquido, estando dispuestos dichos dispositivos de inyección de manera que la inyección del líquido pueda provocar una reducción por cizallamiento del tamaño de las burbujas durante la inyección de la carga olefínica gaseosa.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los orificios de inyección del líquido y los orificios de inyección de gas tienen formas circulares, y en el que los orificios de inyección de líquido tienen un diámetro mayor o igual al diámetro de los orificios de inyección de gas.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un orificio de inyección de gas y al menos un orificio de inyección de líquido están posicionados uno frente al otro según un ángulo comprendido entre 0° y 180°.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los dispositivos de inyección de gas y de inyección de líquido se eligen entre una tubería, una red de tuberías, un distribuidor multitubular, una placa perforada, un tubo cilíndrico, un tubo concéntrico.
5. Procedimiento según la reivindicación anterior en el que el dispositivo de inyección de gas es un tubo cilíndrico que tiene una forma de anillo circular que tiene orificios de inyección, y el dispositivo de inyección de líquido es un tubo cilíndrico que tiene una forma de anillo circular que tiene orificios de inyección.
6. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el dispositivo de inyección de gas en forma de anillo circular tiene un diámetro menor que el dispositivo de inyección de líquido en forma de anillo circular, y en el que dicho dispositivo de inyección de gas está posicionado dentro del dispositivo de inyección de líquido en un plano diferente.
7. Procedimiento según la reivindicación anterior en el que se alternan desde la periferia hacia el centro representado por el eje central del dispositivo de mayor diámetro una cadena de varios dispositivos de inyección de líquido y gas en forma de anillo circular de diámetros decrecientes, estando dichos dispositivos posicionados de manera que un orificio de inyección de gas de un dispositivo de inyección de gas esté posicionado a proximidad de un orificio del dispositivo de inyección de líquido adyacente de manera que la trayectoria de inyección de líquido esté en el mismo plano que la trayectoria de inyección de gas a fin de provocar un cizallamiento de dicho gas.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los orificios de los dispositivos de inyección de gas y de líquido se prolongan cada uno mediante un tubo (13, 15).
9. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el o los tubos (13) del dispositivo de inyección de gas (3) tienen un diámetro menor que el del o de los tubos (15) para inyectar líquido (12), y el extremo de salida abierto del tubo (13) del dispositivo de inyección de gas (3) está posicionado dentro del tubo de inyección de líquido de manera coaxial.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tubo de inyección de líquido (15) comprende un deflector.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el extremo del tubo de inyección de líquido (15) tiene un estrechamiento del diámetro de salida.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
 - un recinto de reacción, de forma alargada a lo largo de un eje vertical, capaz de contener una fase líquida situada en una zona inferior que comprende, y preferiblemente consiste en, productos de reacción, carga olefínica gaseosa y disuelta, preferiblemente etileno disuelto y gaseoso, un sistema catalítico y un eventual disolvente, y una fase gaseosa situada en una zona superior por encima de la zona inferior que comprende carga olefínica gaseosa y preferiblemente etileno gaseoso, así como gases no condensables (en particular etano),

- un medio para introducir el sistema catalítico, estando situado dicho medio en la parte inferior del recinto de reacción,
- 5 - un circuito de recirculación que comprende un medio de extracción en la base (preferentemente en el fondo) del recinto de reacción para extraer una fracción líquida, un intercambiador térmico que permite el enfriamiento de dicho líquido, y un medio para introducir dicho líquido enfriado, estando situado dicho medio de introducción en la parte superior de la zona inferior del recinto de reacción,
- 10 - y eventualmente un circuito de reciclado de la fase gaseosa para reciclar al menos una fracción de la fase gaseosa hacia la zona inferior de la fase líquida, que comprende un medio de extracción situado en la zona superior del recinto de reacción para permitir la extracción de una fracción gaseosa a nivel de la fase gaseosa y un medio de introducción situado en la zona inferior del recinto de reacción para permitir la introducción de dicha fracción de gas extraída en la fase líquida.
- 15 13. Procedimiento de oligomerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga olefínica gaseosa tiene entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono.
- 20 14. Procedimiento de oligomerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad de inyección del líquido es mayor que la velocidad de inyección de la carga olefínica gaseosa de manera a promover el cizallamiento del tamaño de burbujas de olefinas gaseosas en burbujas gaseosas de tamaño más pequeño.

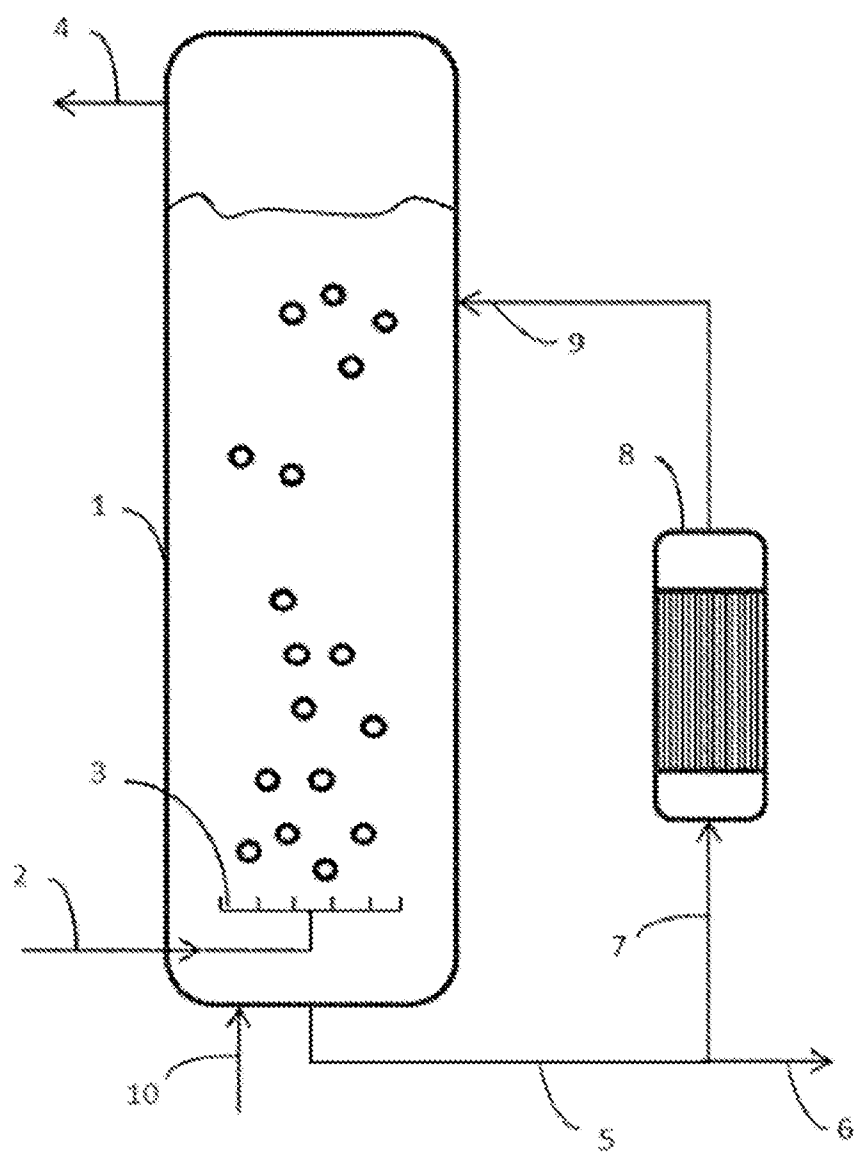


Figura 1

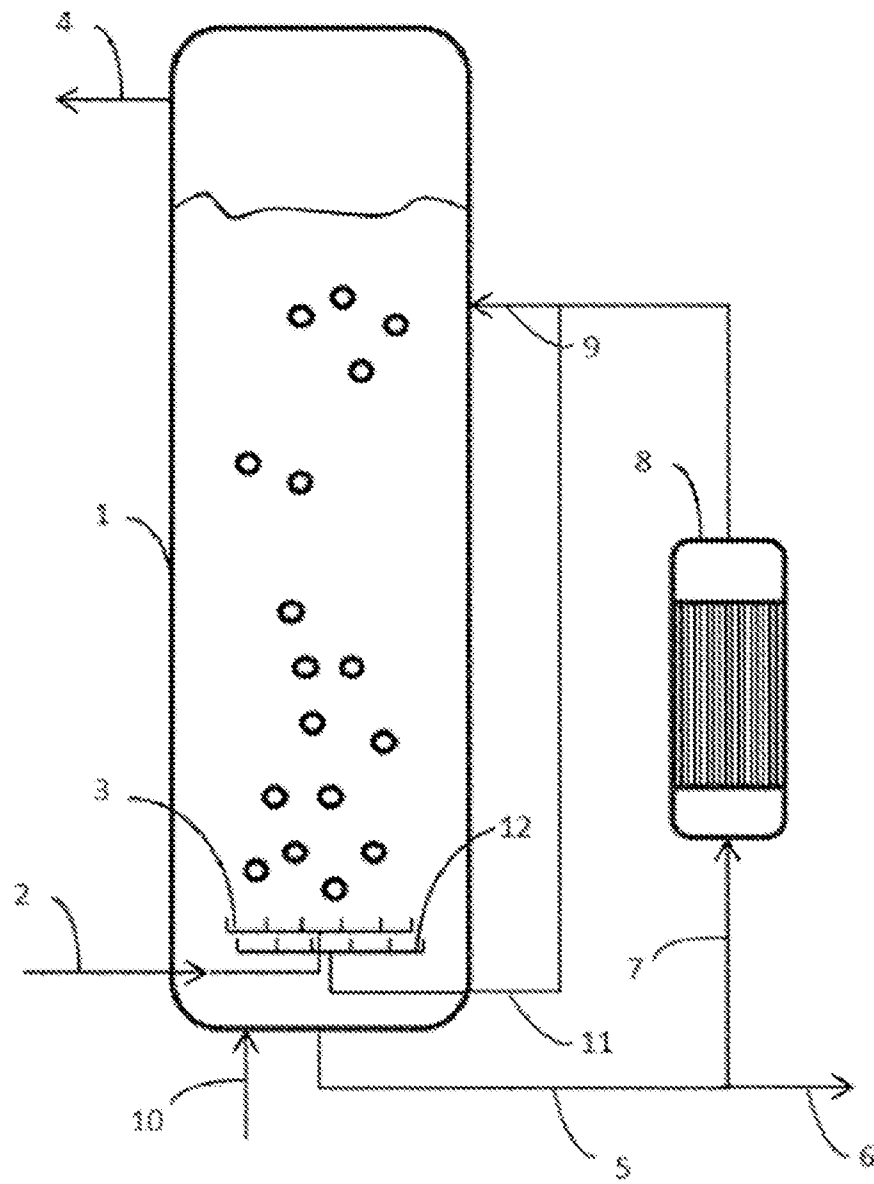


Figura 2

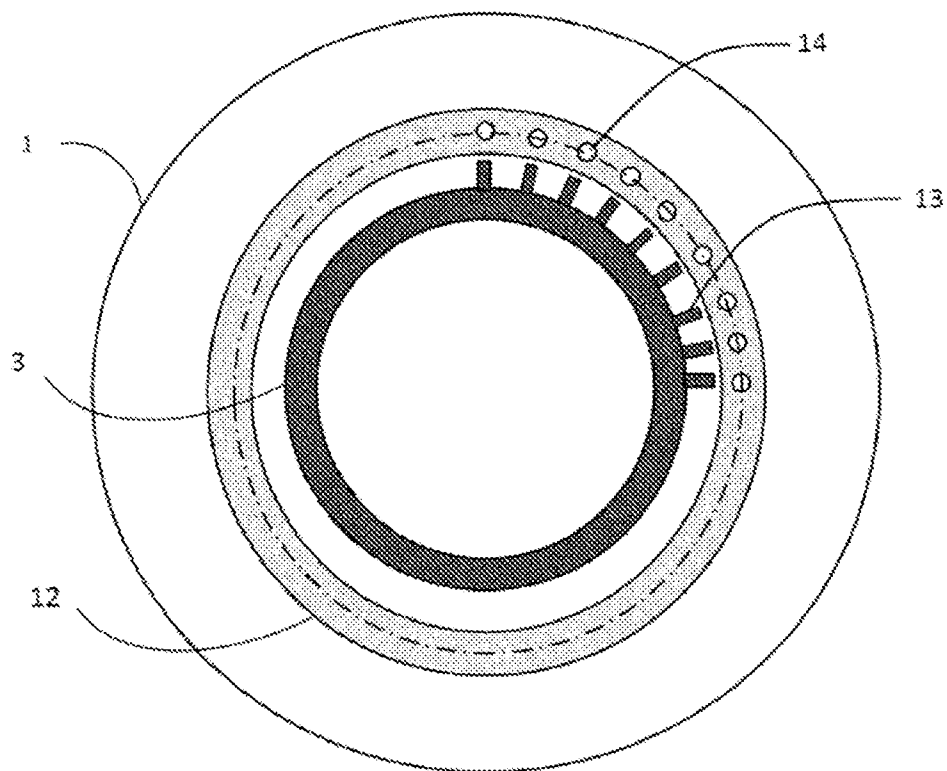


Figura 3A

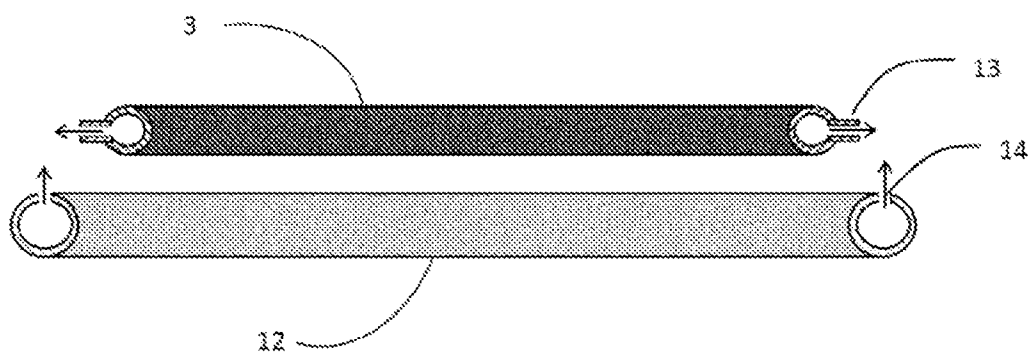


Figura 3B

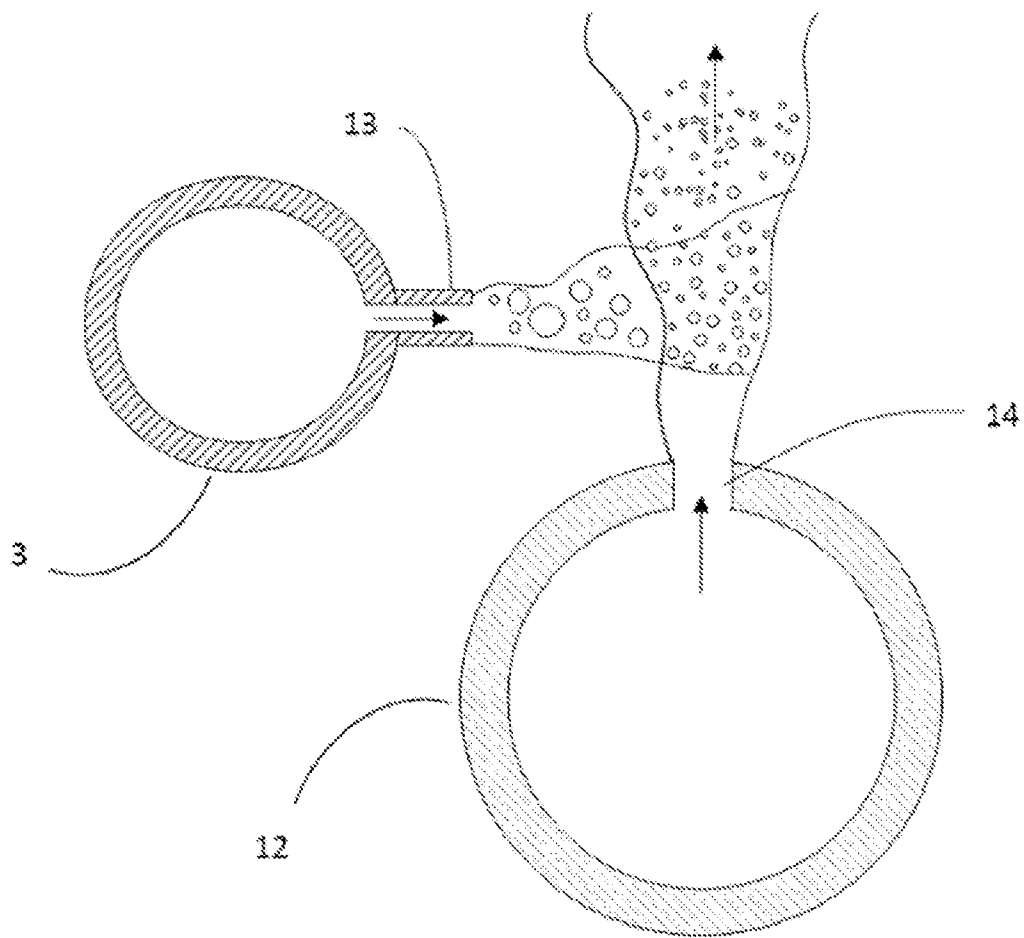


Figura 3C

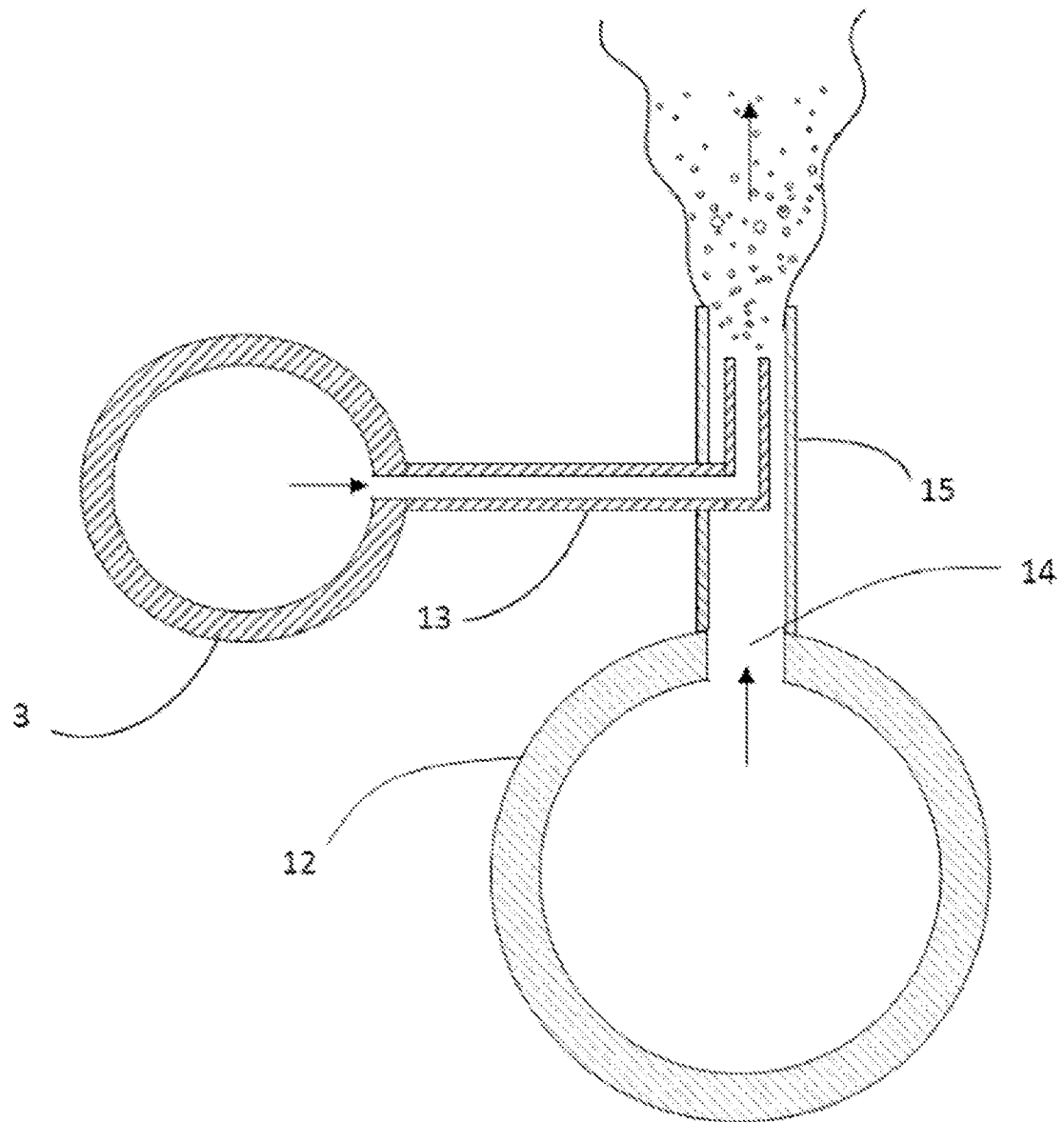


Figura 4

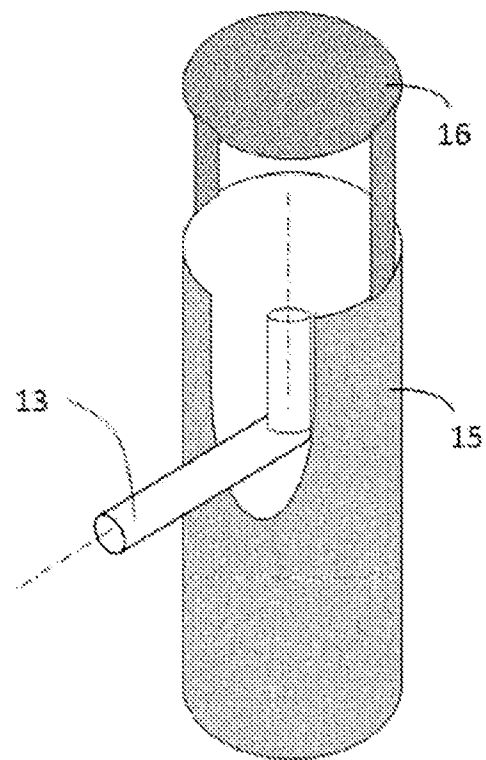


Figura 5A

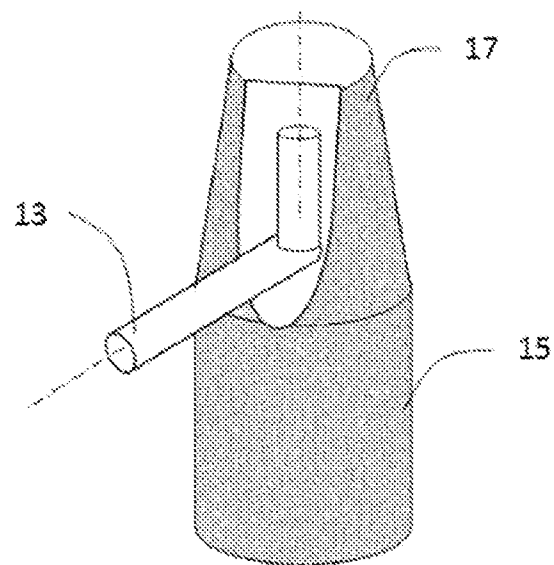


Figura 5B