



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1013324-0 A2



(22) Data do Depósito: 24/03/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 14/10/2010

(54) Título: "COMPOSIÇÃO CATALISADORA E PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO."

(51) Int. Cl.: B01J 31/14; B01J 31/18.

(30) Prioridade Unionista: 09/04/2009 EP 09005212.7.

(71) Depositante(es): LINDE AG; SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION.

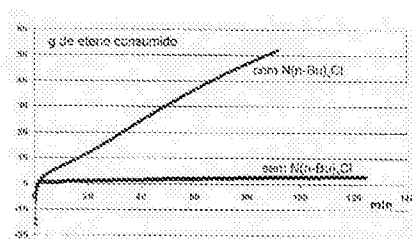
(72) Inventor(es): ANINA WÖHL; UWE ROSENTHAL; BERND H. MÜLLER; NORMEN PEULECKE; STEPHAN PEITZ; WOLFGANG MÜLLER; HEINZ BÖLT; ANDREAS MEISWINKEL; BASHKAR REDDY ALURI; MOHAMMED AL-HAZMI; MOHAMMED AL-MASNEED; KHALID AL-EIDAN; FUAD MOSA.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010001842 de 24/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/115520 de 14/10/2010

(85) Data da Fase Nacional: 05/10/2011

(57) Resumo: "COMPOSIÇÃO CATALISADORA E PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO" . A presente invenção refere-se a uma composição catalisadora para oligomerização de etileno, contendo um composto de cromo; um ligante de estrutura geral $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$, em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados entre halogênio, amino, trimetilsilila, C_1-C_{10} -alquila, arila e arila substituída; um modificador contendo halogeneto orgânico ou inorgânico; e um ativador ou cocatalisador; e um processo para oligomerização utilizando esse catalisador.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÃO CATALISADORA E PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO".

5 A presente invenção refere-se a processos existentes para a produção de alfa olefinas lineares (LAOs), incluindo 1-hexeno e 1-octeno de grau comonomérico, que baseiam-se na oligomerização de etileno. Estes processos têm em comum produzir oligômeros de etileno com comprimentos de cadeia 4, 6, 8, etc. Isto é devido a um mecanismo químico amplamente controlado por crescimento de cadeia competitivo e estágios de reação de deslocamento, levando a uma distribuição de produto tipo Schulz-Flory ou Poisson.

Do ponto de vista da comercialização, esta distribuição de produto constitui um grande problema para o produtor de faixa total de alfa olefinas. A razão é que cada segmento de mercado atendido tem comportamento muito diferente em termos de tamanho de mercado, crescimento, geografia, fragmentação, etc. É, portanto, muito difícil para o produtor a adaptação às demandas do mercado, pois parte do espectro do produto pode estar com demanda alta em um dado contexto econômico, ao mesmo tempo em que outras faixas de produto podem não ter mercado ou só atender a um nicho marginal. Atualmente, o produto LAO de maior valor é 1-hexeno de grau comonomérico para a indústria de polímeros.

Assim, a produção sistemática da LAO de máxima viabilidade econômica, isto é, 1-hexeno de grau comonomérico, parece ser altamente desejável. Para atender ao requisito de seletividade para teor alto de C_6 , novos processos foram desenvolvidos. Um processo comercial seletivo para C_6 foi comissionado por Chevron Phillips; ver para uma revisão completa J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, "Advances in selective ethylene trimerisation - a critical overview" (Avanços em trimerização seletiva de etileno - uma revisão crítica), Journal of Organometallic Chemistry 689 (2004) 3641-3668.

Além disso, WO 03/053891 A1 divulga sistemas catalíticos seletivos para trimerização de etileno baseados em cromo, tipicamente do tipo

$\text{CrCl}_2(\text{bis}-(2\text{-di-fenilfosfino-etil})\text{am\u00edna})/\text{MAO}(\text{metilaluminoxano})$. Foram tamb\u00e9m divulgadas varia\u00e7\u00f5es da estrutura de ligante (por exemplo, $\text{bis}(2\text{-di-etil-fosfino-etil})\text{-am\u00edna}$, pentametildietilenotriam\u00edna, etc.). Entretanto, todos estes complexos geram quantidades consider\u00e1veis de subprodutos n\u00e3o desejados como LAOs diferentes de 1-hexeno, bem como ceras e polietileno.

- Um grande conjunto de publica\u00e7\u00f5es cient\u00edficas e literatura de patentes descreve o uso de complexos organo-met\u00e1licos baseados em cromo com ligantes apresentando a estrutura b\u00e1sica PNP (por exemplo, ligantes $\text{bis}(\text{difenilfosfino})\text{am\u00edna}$), ver D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, C. Hu, U. Englert, J. T. Dixon, C. Grove, "Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerization of ethylene" (Novos complexos Cr-PNP como catalisadores para a trimeriza\u00e7\u00e3o de etileno), Chem. Commun., 2003, 334-335; K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F.M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, "Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands" (Catalisadores para trimeriza\u00e7\u00e3o de etileno altamente seletivos baseados em cromo com ligantes difosfino- amina volumosos), Chem. Commun., 2005, 620-621 ; M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, "Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands"(Catalisadores para trimeriza\u00e7\u00e3o e tetrameriza\u00e7\u00e3o de etileno com ligantes difosfino- amina polarmente substituídos), Chem. Commun., 2005, 622-624; D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis (Trimeriza\u00e7\u00e3o de etileno com complexos Cr-PNP e Cr-SNS: Efeito da estrutura do ligante, estado de oxida\u00e7\u00e3o do metal e papel do ativador na cat\u00e1lise", Organometallics 2006, 25, 3605-3610; A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Isolation of a Cationic Chromium(II) Species in a Catalytic System for Ethylene Tri- and Tetramerization" (Isolamento de uma esp\u00e9cie cati\u00f4nica de cromo (II) em um sistema catal\u00edtico para trimeriza\u00e7\u00e3o e tetrameriza\u00e7\u00e3o de etileno), Orga-

- nometallics 2006, 25, 715-718; T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium-Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic Intermediates" (Estudos mecanísticos da reação de trimerização de etileno com catalisadores de cromo difosfina: evidência experimental para um mecanismo envolvendo intermediários metalacíclicos), J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1304-1305; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "Ethylene Trimerization Catalysts Based on Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand Having ortho-Methoxyarila or ortho-Thiomethoxy Substituents: Well-Defined Catalyst Precursors and Investigations of the Mechanism" (Catalisadores para trimerização de etileno baseados em complexos de cromo com ligante de difosfina com ponte de nitrogênio tendo substituintes ortometoxiarila ou ortotiometóxi: precursores bem definidos de catalisador e investigação do mecanismo), Organometallics 2006, 25, 2743-2749; S. J. Schofer, M. D. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, "A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization: Synthetic and Structural Studies of Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyarila Substituents" (Um sistema cromo difosfina para trimerização catalítica de etileno: estudos sintéticos e estruturais de complexos de cromo com um ligante de difosfina com ponte de nitrogênio tendo substituintes ortometoxiarila), Organometallics 2006, 25, 2733-2742; P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitz-messer, J. E. Bercaw, "Nitrogen-Linked Diphosphine Ligands with Ethers Attached to Nitrogen for Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization" (Ligantes difosfina ligados a nitrogênio com éteres associados a nitrogênio para tri e tetramerização de etileno catalisadas por cromo), Organometallics 2006, 25, 5255-5260; Pedidos de patente Sasol WO 2004/056578, WO 2004/056479, EP 02 794 480.0, EP 02 794 479.2; S. Kuhlmann, C. Paetz, C. Haegeler, K. Blann, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor - Proof of concept and kinetic aspects", (Tetramerização de etileno catalisada por cromo em um

- reator de tubo contínuo –Prova de conceito e aspectos cinéticos) *J. Catal.* 2009, 262, 83-91 ou a estrutura SNS D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slavin, "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis" (Trimerização de etileno com complexos Cr-PNP e Cr-SNS: Efeito de estrutura de ligante, estado de oxidação do metal e papel de ativador na catálise), *Organometallics* 2006, 25, 3605-3610; A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "Role of the Metal Oxidation State in the SNS-Cr Catalyst for Ethylene Trimerization: Isolation of Di- and Trivalent Cationic Intermediates (Papel do estado de oxidação do metal no catalisador SNS-Cr para trimerização de etileno: isolamento de intermediários catiônicos di e trivalentes), *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9238-9247; C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, "The Question of the Cr- Oxidation State in the {Cr(SNS)} Catalyst for Selective Ethylene Trimerization: An Unanticipated Re-Oxidation Pathway" (A questão do estado de oxidação do cromo no catalisador {Cr(SNS)} para trimerização seletiva de etileno: uma via não antecipada de reoxidação), *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7050-7053 para ambos, trimerização e tetramerização de etileno.
- Quantidades em excesso de MAO são com o máximo de frequência usadas como ativador/cocatalisador. Isto fica especialmente evidente no recente estudo cinético de S. Kuhlmann, C. Paetz, C. Haegeler, K. Blann, R. Walsh, J. T. Dixon, J. Scholz, M. Haumann, P. Wasserscheid, "Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor - Proof of concept and kinetic aspects" (Tetramerização de etileno catalisada por cromo em um reator de tubo contínuo –Prova de conceito e aspectos cinéticos), *J. Catal.* 2009, 262, 83-91, em que uma relação entre Al- (na forma de MAO ou MAO modificada) e Cr de até 8100 mols/mol foi empregada. Embora as quantidades necessárias do precursor de cromo (por exemplo, acetilacetato de cromo) sejam notavelmente baixas devido às atividades de catalisador muito altas relatadas nestes estudos, esta alegada vantagem pode eventualmente ser prejudicial: concentrações muito baixas do compo-

nente ativo do catalisador tornam o sistema extremamente susceptível a pequenos traços de inibidores e venenos de catalisador que são inerentemente inevitáveis em um ambiente técnico. Podem ser impurezas em matéria-prima, solvente ou aditivos auxiliares (por exemplo, água, oxigênio, compostos de enxofre, produtos de corrosão, etc.). Para evitar envenenamento ou desativação de quantidades excessivas de um removedor, são necessários, por exemplo, MAO. Assim, custos aparentemente baixos para o componente ativo do catalisador estão sendo compensados em excesso pelo custo de quantidades elevadas de removedor/cocatalisador/ativador.

Embora a maioria dos estudos publicados se baseie em complexos Cr-PNP, alguns tratam de outros ligantes, por exemplo, de fórmula geral (R1)(R2)P-X-P(R3)(R4), em que X é um grupo ponte orgânico bivalente, ver WO 2005/039758 A1, "Catalytic Trimerization of Olefinic Monomers", (Trimerização catalítica de monômeros olefinicos) ou tratam de complexos inteiramente diferentes, como titanocenos, ver H. Hagen, W. P. Kretschmer, F. R. van Buren, B. Hessen, D. A. van Oeffelen, "Selective ethylene trimerization: A study into the mechanism and the reduction of PE formation" (Trimerização seletiva de etileno: um estudo do mecanismo e a redução de formação de PE), Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 248 (2006) 237-247. Em ambos os casos, o interesse principal é sempre a seletividade e minimização de formação de polietileno.

A abordagem mais avançada do problema foi recentemente divulgada em WO 2009/006979 A2, em que um sistema de catalisador para a trimerização seletiva de etileno foi descrito. Este sistema de catalisador compreende uma fonte de cromo, um ligante apresentando uma cadeia principal "PNPNH" e um cocatalisador/ativador. Em uma modalidade típica, a fonte de cromo é $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (THF = tetra-hidrofurano), o ligante PNPNH é $(\text{Ph})_2\text{P-N}(\text{i-Pr})\text{-P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{i-Pr})\text{-H}$ (Ph = grupo fenila, i-Pr = grupo isopropila) e o cocatalisador é tri-etil-alumínio (TEA). Usando este sistema de catalisador para a trimerização de etileno, foram obtidos rendimentos de C6 acima de 90% em peso com seletividades para 1-hexeno na fração C6 de mais de 99,5% em peso. Temperaturas de processo mais baixas, isto é, 40 – 50°C,

resultam em seletividades e rendimentos de 1-hexeno muito altas, ao passo que temperaturas mais altas (65 - 90°C) favorecem a formação de pequenas quantidades de C4-olefinas como principais subprodutos. A atividade catalítica também decresce em alguma extensão quando a temperatura de processo aumenta enquanto, simultaneamente, a seletividade para 1-hexeno permanece excepcionalmente alta.

Embora o sistema de catalisador de WO 2009/006979 A2 funcione muito bem em temperaturas de processo baixas (por exemplo, 40 - 50°C) e essas condições brandas possam ser vantajosas em alguns ambientes técnicos, poderia ser desejável em outros casos operar o processo em temperaturas mais altas.

Temperaturas mais altas permitiriam utilizar a entalpia de evaporação do solvente, ou de constituintes adequados do solvente, para resfriamento da massa em reação na reação exotérmica de trimerização de etileno. Este efeito de resfriamento é especialmente útil, pois a incorporação de superfícies de trocador de calor em contato com a massa em reação é menos vantajosa nestes processos devido ao fato de estas superfícies estarem sujeitas a efeitos de acumulação de resíduos causados por cera ou formação de polímeros em condições anormais.

Os catalisadores e processos para trimerização seletiva de etileno divulgados até agora na literatura científica e de patentes têm geralmente de enfrentar os seguintes desafios:

- Baixas seletividades em relação ao produto desejado 1-hexeno (subprodutos não desejados a partir de cursos secundários de reação).
- Limitação na pureza dos produtos, isto é, seletividades dentro da fração C6 (isomerização, formação de olefina ramificada, etc.).
- Formação de cera, isto é, formação de produtos pesados de cadeias longas com alto número de carbonos.
- Formação de polímero (polietileno, PE ramificado e/ou reticulado); isto acarreta considerável perda de rendimento de produto e deposição de resíduos no equipamento.
- Baixa velocidade de transformação/atividade de catalisador,

resultando em alto custo por kg de produto.

- Alto custo de catalisador ou ligante.
- Síntese difícil de ligante, resultando em disponibilidade deficiente e alto custo de catalisador.

5 - Susceptibilidade do desempenho do catalisador, em termos tanto de atividade como de seletividade, a traços de impurezas (perdas de catalisador/-envenenamento).

10 - Dificuldade de manuseio de componentes de catalisador em um ambiente técnico (complexidade em síntese de catalisador, pré-mistura, inertização, recuperação de catalisador ou ligante).

- Condições de reação severas, isto é, altas temperaturas e pressões, resultando em alto custo de investimento, manutenção, e energia.

- Alto custo e/ou consumo de cocatalisador/ativador.

15 - Susceptibilidade a qualidades variáveis de cocatalisador; frequentes quando quantidades maiores de compostos relativamente mal definidos devem ser usadas como ativadores (por exemplo, certas variedades de MAO-).

20 - Janela de operabilidade do sistema de catalisador muito estreita ou inadequada, em termos de condições de processo, como temperatura, pressão, tempo de residência, concentração de catalisador e similares.

25 É um objetivo da invenção prover uma composição catalisadora e um processo para oligomerização de etileno que supere as desvantagens da arte anterior e crie um sistema de catalisador de trimerização de etileno inteiramente novo de seletividade sem precedente e com atividade/frequência de turnover suficientemente altas para um processo técnico. Além disso, a invenção tem o objetivo de melhorar a flexibilidade do sistema de catalisador em termos de condições de fronteira impostas por considerações da engenharia química.

30 O primeiro objetivo é alcançado por uma composição catalisadora contendo:

- (a) um composto de cromo;
- (b) um ligante de estrutura geral $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$,

em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados entre halogênio, amino, trimetilsilila, C_1 - C_{10} -alquila, C_1 - C_{10} -alquila substituída, arila e arila substituída, ou qualquer derivado cíclico do ligante, em que pelo menos um dos átomos P ou N da unidade PNPNH possa ser também um componente de um sistema de anel, o sistema de anel sendo formado a partir de um ou mais compostos constituintes do ligante por substituição;

(c) um modificador contendo halogeneto orgânico ou inorgânico;

e

(d) um ativador ou cocatalisador.

Como deve ser entendido, qualquer derivado cíclico do ligante pode ser utilizado, em que pelo menos um dos átomos P ou N da unidade PNPNH é um componente do anel, o anel sendo formado por um ou mais constituintes do ligante por substituição, isto é, eliminando formalmente por compostos constituintes dos dois grupos completos R_1 - R_5 (como definido) ou H, um átomo de cada um de dois grupos R_1 - R_5 (como definido) ou um grupo completo R_1 - R_5 (como definido) ou H e um átomo de outro grupo R_1 - R_5 (como definido), e juntando os sítios com valência insaturada, assim, formalmente criados por uma ligação covalente por composto constituinte para fornecer a mesma valência como inicialmente presente em um dado sítio.

Preferivelmente, o composto de cromo é selecionado entre sais orgânicos e inorgânicos, complexos de coordenação e complexos organometálicos de Cr(II) ou Cr(III), preferivelmente $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetato de Cr(III), octanoato de Cr(III), hexacarbonil-cromo, 2-etil-hexanoato de Cr(III), benzeno(tricarbonil)-cromo ou cloreto de Cr(III).

Se um composto de cromo contendo halogênio é selecionado, esse composto não pode agir como composto de cromo e modificador contendo halogênio, já que esse composto pode somente prover uma interação intramolecular, enquanto um modificador é projetado para prover uma interação molecular. Assim, o composto de cromo e o modificador têm de ser compostos diferentes.

Ainda mais preferivelmente o modificador é selecionado entre

sais de amônio ou fosfônio do tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ ou $[ER_4]X$ com $E=N$ ou P , $X=Cl$, Br ou I e R =alquila, cicloalquila, acila, arila, alquenila, alquinila ou as correspondentes di-, tri- ou multiunidades em ponte; HX ; ou RX ; preferivelmente cloreto de tetrafenilfosfônio, cloreto de tetraetilamônio mono-hidratado, cloreto de tetraetilamônio, cloridrato de isopropilamina, cloridrato de trietilamina, cloreto de tetrapropilamônio, cloreto de tetra-n-butilamônio, brometo de tetraetilamônio, cloridrato de p-toluidina, cloreto de dimetildiestearilamônio, cloreto de (tri-n-butil)-n-tetradecilfosfônio, cloreto de benzoila e cloreto de acetila.

Em geral, qualquer composto que possa liberar um halogeneto é um modificador adequado.

O modificador pode também ser selecionado entre sais de amônio ou fosfônio baseados em aminas não cíclicas e cíclicas, como piperidina. O termo "di-, tri- ou multiunidades em ponte" deve ser entendido como incluindo, por exemplo, N,N,N',N' -tetrametiletilenodiamina ou etilenobis(difenilfosfino), bem como, para tri- ou multiunidades, compostos, de acordo com o tipo $Y(HER)_n$ e $Y(ER_2)_n$, com $E=N$ ou P , $n \geq 2$ e Y = qualquer unidade (alquila ramificada, cicloalquila, arila, etc.) que liga em ponte os substituintes $-EHR$ ou $-ER_2$.

Em outras palavras, a combinação da fonte de cromo e do modificador pode resultar em complexos de cromato de amônio e fosfônio do tipo $[A][CrX_4]$, $[A]_2[CrX_5]$ e $[A]_3[CrX_6]$ com $[A]=[H_4E]^+$, $[H_3ER]^+$, $[H_2ER_2]^+$, $[HER_3]^+$, $[ER_4]^+$, com E , X e R como definido acima.

Além disso, a combinação da fonte de cromo e do modificador pode resultar em misturas dos componentes:

- sais de Cr e $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$, $[ER_4]X$,
- sais de Cr e ácido halogenídrico anidro, especialmente ácido clorídrico, com H_3E , H_2ER , HER_2 ou R_3E ,
- sais de Cr e RX , por exemplo, cloreto de benzoila, com H_3E , H_2ER , HER_2 ou R_3E .

Em uma alternativa, a invenção prevê uma composição catalisadora contendo:

(a') um composto de cromo contendo halogeneto;

(b) um ligante de estrutura geral $R_1 R_2 P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$,

em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados entre halogênio, amino, trimetilsilila, C_1 - C_{10} alquila, arila e arila substituída;

(c') um modificador contendo um grupo amina livre; e

(d) um ativador ou cocatalisador.

Preferivelmente, o modificador contendo um grupo amina livre é selecionado entre amina alifática primária, secundária, ou terciária, ou amina aromática. Uma amina alifática preferida é a isopropilamina.

O ativador ou cocatalisador é selecionado entre trimetil alumínio, trietil alumínio, tri-isopropil alumínio, tri-isobutil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio, metil aluminoxano (MAO) ou misturas dos mesmos.

Em uma modalidade, a razão molar de ligante/Cr é de 0,5 a 50, preferivelmente 0,8 a 2,0.

A razão molar Al/Cr é preferivelmente de 1:1 a 1000:1, preferivelmente 10:1 a 200:1.

A razão molar modificador/Cr é preferivelmente de 0,01 a 100, preferivelmente de 1 a 20.

Em outra modalidade, a razão molar de Cr/halogeneto é de 1:1 e 1:20.

Como é óbvio para alguém versado na técnica, os componentes para preparação da composição catalisadora são mais ou menos considerados como materiais de partida, mas podem ser convertidos quando os componentes são misturados para formar a composição catalisadora. Neste aspecto, a composição catalisadora, de acordo com a presente invenção, pode também ser ilustrada como podendo ser obtida pela combinação de pelo menos os componentes (a), (b), (c) e (d), de acordo com a primeira modalidade, e combinando pelo menos os componentes (a'), (b), (c') e (d), de acordo com a segunda modalidade.

O segundo objetivo é alcançado por um processo para oligome-

rização de etileno, compreendendo submeter a composição catalisadora, de acordo com a invenção, a uma fase gasosa de etileno em um reator e realizar uma oligomerização. Preferivelmente, a oligomerização é realizada em uma pressão de 0,1 a 20 MPa (1 a 200 bar), preferivelmente 1 a 5 MPa (10 a 50 bar).

É também preferível que a oligomerização seja realizada em uma temperatura de 10 a 200°C, preferivelmente 20 a 100°C.

Finalmente, o tempo médio de residência é preferivelmente de 10 minutos a 20 horas, preferivelmente 1 a 4 horas.

Surpreendentemente, foi verificado em uma primeira modalidade que modificadores que introduzem um halogeneto orgânico ou inorgânico no sistema de catalisador são capazes de melhorar muito o desempenho global das composições catalisadoras. Isto é provavelmente conseguido pela formação de centros catalíticos inteiramente novos por meio da reação dos catalisadores Cr-ligante PNPNH/ativador com os modificadores contendo halogeneto.

Em uma modalidade alternativa da invenção, uma fonte de cromo contendo halogeneto, por exemplo, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ou CrCl_3 , pode ser combinada com uma amina livre, preferivelmente uma amina alifática, por exemplo, isopropilamina. Esta combinação constitui um componente cloreto de alquil amônio "in-situ" e é, portanto, mais ou menos equivalente a uma composição catalisadora da primeira modalidade.

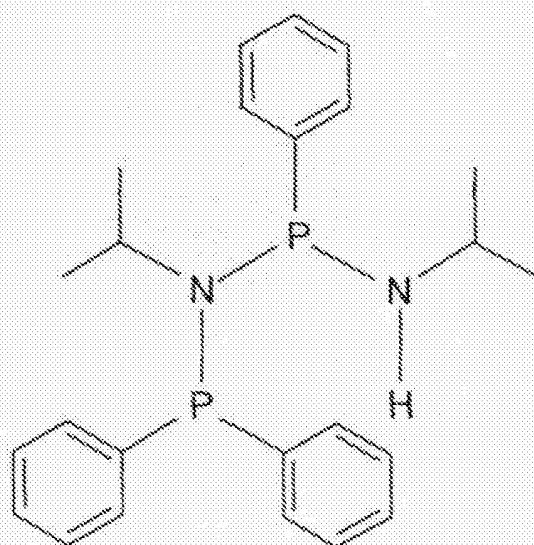
Além de melhorar a janela de operabilidade em termos de condições de processo, a invenção também provê mais flexibilidade com relação à atividade do sistema de catalisador, afetando, assim, a produtividade do processo como desejado. Enquanto mantém altos níveis de seletividade para 1-hexeno, a produtividade do processo pode ser melhorada sempre que as taxas de remoção de calor e de mistura do processo técnico permitam. Reciprocamente, se a remoção de calor for crítica, a atividade geral do sistema catalítico pode ser ajustada de modo a evitar condições potenciais de descontrole.

Processos da técnica anterior fazem isso simplesmente reduzindo

do as concentrações totais de catalisador a níveis extremamente baixos. Isto, entretanto, exige a adição de quantidades copiosas de cocatalisador/ativador (por exemplo, MAO), já que o ativador também age como um eliminador de quantidades traços de venenos de catalisador ou impurezas desativadoras, que são quase inevitavelmente abundantes em processos técnicos reais.

A invenção evita estas desvantagens e restrições provendo uma ampla faixa de flexibilidade em termos de composição catalisadora que, por sua vez, controla a produtividade do processo, a liberação térmica e a seletividade em qualquer nível de temperatura de processo desejado dentro do escopo definido pelas propriedades químicas do sistema. Esta flexibilidade é alcançada em níveis de concentração de catalisador, que podem facilmente ser manipulados e controlados em um ambiente técnico.

O catalisador ativo é preparado combinando a fonte de cromo com o ligante em um solvente adequado, preferencialmente tolueno, 1-hexeno ou ciclo-hexano, de modo que a concentração de cromo seja de 0,001 a 100 mmol/l, preferencialmente entre 0,1 e 10 mmols/l e a razão de ligante/Cr seja de 0,5 a 50 mols/mol, preferencialmente entre 0,8 e 2,0 mols/mol. Um exemplo para uma estrutura preferida do ligante é mostrado abaixo e é doravante referido como ligante PNPNH.



O cocatalisador, de preferência trietilalumínio ou qualquer mistu-

ra de trietilalumínio e MAO, é adicionado como uma solução em tolueno, de modo a resultar em uma razão Al/Cr entre 1 e 1000 mols/mol. A razão Al/Cr preferida é 10 a 200 mols/mol.

5 O modificador é adicionado de modo a resultar em uma razão modificador/Cr de 0,01 a 100 mols/mol, preferencialmente de 1 a 20 mols/mol.

O solvente tolueno pode ser substituído por outros solventes ou misturas de solventes como hidrocarbonetos aromáticos diferentes de tolueno (benzeno, etilbenzeno, cumeno, xilenos, mesitileno etc.), hidrocarbonetos
10 alifáticos (tanto os de cadeia reta quanto os cíclicos, por exemplo, hexano, octano, ciclo- hexano), olefinas de cadeia reta como hexeno, hepteno, octeno etc., ou outros como, por exemplo, dietiléter ou tetra-hidrofurano. O mais preferido é 1 -hexeno, porque este é também o produto do processo e, usando-o como solvente, é vantajoso porque isto simplifica grandemente as
15 unidades de separação do processo. Além disso, a solubilidade do eteno em 1-hexeno é ainda maior do que em tolueno.

A solução de catalisador é, então, submetida a uma fase gasosa de eteno seco em pressões entre 0,1 e 20 MPa (1 e 200 bar), preferencialmente 1 e 8 MPa (10 e 80 bar) em um reator de pressão adequado. O reator
20 pode ser de qualquer tipo adequado para prover contato suficiente entre as fases líquida e gasosa, como reatores de coluna de bolhas, reatores de tanque agitado, reatores de fluxo com injeção de etileno fixa ou distribuída e similares. A tarefa principal da configuração de reator selecionada é assegurar uma transferência de massa de gás para líquido suficientemente rápida,
25 de modo a evitar limitações de transferência de fase, especialmente em altas taxas de conversão alcançadas por composições catalisadoras altamente ativas.

Temperaturas de reação preferidas ficam entre 10 e 200°C, o regime de temperatura mais preferido sendo de 20 a 100°C. Tempos médios
30 de residência e distribuições de tempos de residência (no caso de um processo contínuo) são escolhidos de modo a se obter conversão suficiente em altas seletividades. Tempos médios de residência típicos ficam entre 10 mi-

nutos e 20 horas (dependendo da temperatura e pressão). A faixa preferida é de 1 a 4 horas.

Para resumir, a presente invenção provê as seguintes vantagens: produção de 1-hexeno com altas taxas de turnover e seletividade; reprodutibilidade alta, isto é, sistema de catalisador estável contra interferência de impurezas e flutuações nas condições de processo; produção seletiva de 1-hexeno; nenhum subproduto indesejado; cocatalisadores onerosos como MAO totalmente ou em grande proporção substituídos por substâncias mais baratas, preferivelmente por trietil alumínio; cocatalisadores sujeitos a instabilidades de qualidade, devido a sua definição relativamente pura de estrutura química (MAO), parcial ou totalmente substituídos por espécies químicas bem definidas (trietil alumínio); nenhuma distribuição LAO larga de produto; muito boa supressão de formação de polímero; condições de reação brandas, consequentemente com baixos custos de investimento para planta em escala técnica, e baixos custos de energia e operação; projeto de processo relativamente simples e direto; seletividades C6 muito altas levando a altas purezas de produto sem etapas adicionais de purificação no sistema de separação; fontes de cromo prontamente disponíveis e baratas; sistema de catalisador que pode facilmente ser ajustado finamente de modo a atender as condições limites definidas pelo ambiente técnico; larga variabilidade de possíveis condições de operação; fácil otimização de atividade e seletividade, de acordo com necessidades variáveis; e preparação simples e econômica de catalisador.

A presente invenção objetiva principalmente a melhoria da atividade de catalisador enquanto, simultaneamente, mantém as altas seletividades/rendimentos conhecidos da técnica anterior. Além disso, foi, preferivelmente, descoberto que o comportamento de muitos precursores de Cr que são prontamente disponíveis e baratos pode ser melhorado quando é adicionado o modificador. Isto é especialmente verdadeiro para $\text{Cr}(\text{acac})_3$. O uso de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ com o ligante forma uma solução física real (sem gradientes de concentração) com um tempo de vida de prateleira virtualmente ilimitado.

Outras vantagens e características da presente invenção são, agora, ilustradas na seguinte seção de exemplos com referência aos desenhos anexos em que as figuras 1-7 ilustram o consumo de etileno com o tempo para experimentos, de acordo com os exemplos 3 a 9.

5 Exemplo 1: Trimerização de etileno usando o sistema catalisador $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{PNPNH}/\text{TEA}/\text{PPh}_4\text{Cl}$ e $[\text{NEt}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Um reator de pressão de 300 ml, equipado com tubo de imersão, termopar, agitador por gás de arraste (gas entrainment stirrer), serpentina de resfriamento, unidades de controle para temperatura, pressão, e velocidade
10 do agitador (todos ligados a um sistema de aquisição de dados) foi inertizado com argônio seco. O suprimento de eteno isobárico foi mantido por um cilindro de gás de alumínio pressurizado em equilíbrio para monitorar o consumo de eteno ao longo do tempo por meio de um sistema de aquisição de dados computadorizado.

15 Antes da realização do experimento, o reator foi aquecido a 100°C em pressão reduzida por várias horas para eliminar traços de água, oxigênio e impurezas oxigenadas.

Para a preparação do catalisador, quantidades adequadas do ligante PNPNH (61,4 mg $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{iPr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{iPr})-\text{H}$, Ph = fenila, iPr = isopropila), precursor de cromo ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 37,5 mg) e o cloreto de tetrafenilfosfônio modificador ($\text{P}(\text{Ph})_4\text{Cl}$, 37,7 mg) foram pesados e carregados a um
20 tubo Schlenk em atmosfera inerte. Um volume de 100 ml de tolueno anidro foi adicionado e a solução foi agitada por meio de um agitador magnético. Após a dissolução do composto de Cr e do ligante, a quantidade requerida de 1,9 mol/l de solução de TEA em tolueno (3,7 ml) foi adicionado. A solu-
25 ção foi imediatamente transferida para o reator e a reação foi iniciada.

Os volumes e as massas escolhidos correspondem a uma concentração de cromo de 1 mmol/l a uma razão de ligante para cromo de 1,5 mol/mol, uma razão de Al/Cr de 70 mols/mol e uma razão de $\text{P}(\text{Ph})_4\text{Cl}/\text{Cr}$ de
30 1,0 mol/mol.

Seguindo este procedimento, uma série de reações de trimerização foi realizada com variação de pressão e temperatura. Além disso, o

modificador $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ foi substituído por cloreto de tetraetilamônio monohidratado $[\text{NEt}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18,5 mg) para uma segunda série experimental.

- Após o tempo de residência, a reação na fase líquida foi extinta transferindo o estoque líquido por meio da pressão de etileno para um vaso de líquido cheio com aproximadamente 100 ml de água. O balanço de massa do experimento foi determinado via quantificação e análise GC-FID dos produtos líquido e gasoso separadamente, seguido pela comparação com os dados de consumo de eteno.

Com base nos dados medidos, os rendimentos e seletividades globais foram determinados. Surpreendentemente, um rendimento muito alto de 1-hexeno é observado, com somente quantidades traços de 1-buteno, 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno. Em experimentos repetitivos em condições limpas e bem definidas, não foi observada a formação discernível de polímero. Os resultados são resumidos na Tabela 1.

15 Tabela 1:

Resultados de experimentos de trimerização de etileno usando o sistema de catalisador $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{PNPNH}/\text{TEA}/[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ e $[\text{NEt}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Temp. °C	Pressão MPa (bar)	Tempo de resid. (min)	Modificador/ Mol/Mol Cr	Pro- duto (g)	Rend. C4 % em peso	Rend. C6 % em peso	Rend. C10 % em peso	1-C6 em % em peso de C6
80	3 (30)	120	0	17,0	4,8	87,2	3,6	98,0
65	3 (30)	120	0	40,4	4,5	91,1	3,3	99,4
80	3 (30)	120	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=1$	36,5	4,5	88,0	1,2	97,9
80	5 (50)	60	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=1$	41,0	7,5	88,3	1,1	97,7
65	5 (50)	90	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=1$	53,7	4,8	90,3	3,0	98,5
65	3 (30)	120	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=1$	42,9	4,4	90,2	3,9	98,3
50 ¹	3 (30)	120	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=1$	55,4	1,7	94,0	4,0	99,4
80 ²	5 (50)	90	$[\text{NEt}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=1$	50,3	4,6	88,1	3,6	98,0
65	3 (30)	90	$[\text{NEt}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=1$	48,9	4,3	92,0	0,2	99,2
80	5 (50)	90	$[\text{NEt}_4]\text{Cl}/\text{Cr}=5$	42,6	5,4	88,0	3,8	98,5

¹ligante/Cr = 1,75, Al/Cr=25

² modificador foi adicionado a TEA primeiro

Exemplo 2: Trimerização de etileno com $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNPNH}/\text{Modificador}/\text{TEA}$

Seguindo o procedimento experimental descrito no exemplo 1, o catalisador foi preparado a partir de 72 mg de ligante PNPNH, 0,1 mmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,3 mmol dos vários modificadores contendo halogeneto e 1,3 ml de uma solução a 1,9 M de TEA em tolueno. O teste catalítico foi, então, realizado a 50°C e 3 MPa (30 bar). Os resultados são mostrados na tabela 2 em comparação com um experimento sem modificador e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ como fonte de cromo.

Tabela 2:

10 Resultados dos experimentos de trimerização de etileno usando $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNPNH}/\text{TEA}/\text{Modificador}$.

Temp. °C	Pres- são MPa (bar)	Tem- po de resid. (min)	Modificador	Produto (g)	Rend. C4 % em peso	Rend. C6 % em peso	Rend. C10 % em peso	1-C6 em % em peso de C6
50 ¹	3 (30)	120	-	55,2	2,0	92,7	5,0	99,5
50	3 (30)	40	$[\text{PPh}_3]\text{Cl}$	87,8	1,2	93,0	5,3	99,5
50	3 (30)	40	$[\text{PPh}_3]\text{Br}$	70,4	0,9	95,0	3,6	99,6
50	3 (30)	40	$[\text{PPh}_3]\text{I}$	15,2	1,4	96,2	1,7	99,0
50	3 (30)	60	$[\text{P}(\text{nBu})_3(\text{tetradecil})]\text{Cl}$	86,2	1,6	92,8	5,1	99,0
50	3 (30)	60	$[\text{NPr}_4]\text{Cl}$	58,3	2,2	91,7	5,5	99,2
50	3 (30)	60	$[\text{NEt}_4]\text{Br}$	60,3	1,1	94,8	3,6	99,1
50	3 (30)	60	$[\text{P}(\text{NBu})_4]\text{Br}$	56,9	1,2	93,9	4,1	99,1
50	3 (30)	60	$[\text{N}(\text{NBu})_4]\text{Br}$	64,5	1,2	93,8	4,0	99,1

¹ $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ como fonte de cromo

Exemplo 3: Trimerização de etileno usando o sistema de catalisador $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNPNH}/\text{TEA}/[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{Cl}$

15 Este exemplo mostra como o desempenho global do sistema de catalisador de acetilacetato de $\text{Cr}(\text{III})/\text{PNPNH}/\text{TEA}$ – pode ser grandemente melhorado pelo modificador cloreto de tetra-n- butilamônio. O uso de acetilacetato de $\text{Cr}(\text{III})$ (abreviatura $\text{Cr}(\text{acac})_3$) é especialmente atraente devido a sua disponibilidade e baixo preço. Além disso, esta fonte de cromo é prontamente solúvel em tolueno, evitando, assim, a necessidade de manipu-

20

lar lamas de precursor durante a preparação do catalisador.

Seguindo o procedimento experimental descrito no exemplo 1, o catalisador foi preparado a partir de 69 mg de ligante PNPNH, 0,1 mmol $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,3 mmol de $[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{Cl}$ e 3 ml de uma solução a 1,9 M de TEA em tolueno. O teste catalítico foi, então, realizado a 55°C e 3 MPa (30 bar). O resultado é mostrado na figura 1 em comparação com um experimento de controle sem o modificador. A análise por GC mostra que a curva de consumo de eteno na figura 1 pode ser diretamente convertida em produção de 1-hexeno, já que as limitações cinéticas da transferência de fase foram cuidadosamente controladas e seletividades muito altas para C6 (> 92% em peso) e seletividades para 1-hexeno dentro da fração total de C6 acima de 98% em peso foram alcançadas.

Exemplo 4: Influência dos modificadores $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$, $[\text{HN}(\text{Et})_3]\text{Cl}$ e $[\text{N}(\text{nBu})_4]\text{Cl}$ em ciclo-hexano

Este exemplo mostra como 1-hexeno pode ser produzido com altas atividades e seletividades em ciclo-hexano como solvente usando os modificadores cloridrato de isopropilamina, cloridrato de trietilamina e cloreto de tetra-n-butilamônio. Novamente, os testes catalíticos foram realizados seguindo o procedimento experimental do exemplo 1 com a exceção de que o solvente tolueno foi substituído por ciclo-hexano seco. O catalisador foi preparado a partir de 69 mg de ligante PNPNH, 0,1 mmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,3 mmol do modificador e 3 ml de solução TEA a 1,3 M em heptano. As condições experimentais foram escolhidas como $T = 55^\circ\text{C}$ e $p = 3 \text{ MPa}$ (30 bar).

A análise GC indica seletividades para C6 > 92% em peso e seletividades para 1-hexeno dentro da fração total de C6 acima de 98% em peso. A figura 2 mostra que a atividade catalítica pode vantajosamente ser ajustada a níveis desejados, simplesmente por uma escolha adequada do modificador.

Exemplo 5: Influência do modificador $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ em tolueno

Como uma alternativa ao exemplo 4, 1-hexeno pode também ser produzido com alta seletividade por um catalisador altamente ativo na presença de cloridrato de isopropilamina, usando tolueno como solvente. Para

este experimento, 69 mg do ligante PNPNH, 0,1 mmol de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 0,1 mmol de $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ e 1,5 ml de uma solução a 1,9 M de TEA em tolueno foram dissolvidos em 100 ml de tolueno anidro. Imediatamente após a mistura com a solução de catalisador, a reação foi iniciada a 50°C e 3 MPa (30 bar). Para uma verificação de reprodutibilidade e consistência, o experimento foi repetido com 0,05 mmol de $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ e razão constante de ligante/Cr, TEA/Cr e modificador/Cr. A figura 3 mostra que o corte da concentração total de catalisador pela metade leva a uma atividade ainda maior com relação à quantidade absoluta de catalisador usada. Isto é evidente pela curva 2 de consumo (uptake) de eteno, que mostra níveis mais altos do que metade da curva 1.

Novamente, a análise GC mostra claramente que a curva de consumo de eteno pode ser diretamente convertida na curva de formação de produto 1-hexeno. Seletividades para C6 – foram superiores a 92% em peso em todos os casos com seletividades para 1-hexeno na fração total de C6 superiores a 99% em peso.

Exemplo 6: Influência do modificador isopropilamina em combinação com $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$

Como mencionado acima, o efeito vantajoso da invenção pode também ser obtido combinando uma fonte de cromo contendo halogeneto, como por exemplo, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, e uma amina livre, por exemplo isopropilamina. Para este exemplo, 69 mg do ligante PNPNH foi misturado com 0,1 mmol de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 0,2 mmol de isopropilamina e 1,5 ml de TEA 1,9 M em 100 ml de tolueno anidro. A reação foi imediatamente iniciada a 50°C (isotérmica) e 30 bar de pressão de eteno. A cinética de formação de 1-hexeno indicada pelo consumo associado de eteno é mostrada na figura 4. A análise GC mostrou seletividades para C6 de mais de 93% em peso com seletividades para 1-hexeno no total de fração C6 acima de 99% em peso.

Exemplo 7: Influência do modificador $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ em combinação com a fonte de cromo acetilacetato de Cr(III)

Como acetilacetato de Cr(III) é uma fonte de cromo especialmente vantajosa, alguns esforços foram devotados a testes catalíticos u-

sando este precursor de cromo em várias condições de processo. Para este exemplo, 69 mg de ligante PNPNH foram misturados com 0,1 mmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,4 mmol de $[\text{PPh}]_4\text{Cl}$, 3 ml de solução a 1,9 M de TEA em tolueno e 100 ml de tolueno anidro. A reação foi iniciada como descrita nos exemplos anteriores. Várias corridas foram realizadas em várias temperaturas em uma pressão de eteno de 3 MPa (30 bar). Resultados de exemplo são mostrados na figura 5 para 70 e 80°C. Embora a atividade global a 80°C seja um pouco menor do que em 70°C, devido à desativação térmica parcial, as seletividades para 1-hexeno permaneceram excelentes nos dois casos. Os valores de seletividade medidos por GC foram os mesmos dos exemplos anteriores.

Exemplo 8: Influência do modificador cloridrato de isopropilamônio com acetilacetato de Cr(III) em vários solventes: ciclo-hexano, 1-hexeno e tolueno.

Este exemplo demonstra o uso do solvente mais preferido 1-hexeno. 1-hexeno não é somente vantajoso como solvente porque é igual ao produto, mas porque garante também alta atividade e seletividade, como mostrado na figura 6. 1-Hexeno, junto com ciclo-hexano, ultrapassa até o tolueno como solvente. Para esta série experimental, 69 mg de ligante PNPNH foram misturados com 0,1 mmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,3 mmol de $[\text{H}_3\text{N}(\text{iPr})]\text{Cl}$ e 3,9 mmols de TEA em 100 ml do solvente respectivo. A temperatura foi de 55°C e a pressão de eteno foi escolhida como 3 MPa (30 bar). A análise por GC mostrou as mesmas seletividades globais para 1-hexeno dos exemplos anteriores.

Exemplo 9: Influência do modificador HCl

Este exemplo demonstra que, surpreendentemente, até ácido clorídrico anidro é adequado como modificador para o sistema ligante PNP-NH/Cr/TEA. Nesta série experimental, 69 mg de ligante PNPNH, 0,1 mmol de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, 0,3 mmol de HCl e 3 ml de solução TEA a 1,9 M em tolueno foram misturados com 100 ml de tolueno anidro. O HCl foi adicionado como solução a 1 M em di-etil-éter. As condições de reação foram 55°C e 3 MPa (30 bar). A figura 7 mostra que a atividade deste sistema de catalisador depende da sequência de preparação dos constituintes do sistema catalítico,

mas pode facilmente alcançar os valores de atividade observados nos exemplos anteriores. Foram também obtidas seletividades para 1-hexeno muito altas, como foi o caso dos exemplos 1 - 8.

- 5 As características divulgadas na seguinte descrição, nas reivindicações e nos desenhos podem, separadamente ou em qualquer combinação das mesmas, se constituírem em material para a realização da invenção em suas diversas formas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição catalisadora contendo:

(a) um composto de cromo;

(b) um ligante de estrutura geral $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$,

5 em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados entre halogênio, amino, trimetilsilila, C_1-C_{10} -alquila, C_1-C_{10} -alquila substituída, arila e arila substituída, ou qualquer derivado cíclico do ligante, em que pelo menos um dos átomos P ou N da unidade PNPNH pode ser também um componente de um sistema de anel, o sistema de anel sendo formado a partir de um ou mais compostos constituintes do ligante por substituição;

(c) um modificador contendo halogeneto orgânico ou inorgânico;

e

(d) um ativador ou cocatalisador.

15 2. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, em que o composto de cromo é selecionado entre sais orgânicos e inorgânicos, complexos de coordenação e complexos organometálicos de Cr(II) ou Cr(III), preferivelmente $CrCl_3(THF)_3$, acetilacetonato de Cr(III), octanoato de Cr(III), cromo hexacarbonila, 2-etil-hexanoato de Cr(III), benzeno(tricarbonil)-cromo ou cloreto de Cr(III).

20 3. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o modificador é selecionado entre sais de amônio ou fosfônio do tipo $[H_4E]X$, $[H_3ER]X$, $[H_2ER_2]X$, $[HER_3]X$ ou $[ER_4]X$ com $E=N$ ou P , $X=Cl$, Br ou I e R =alquila, cicloalquila, acila, arila, alquenila, alquinila ou as correspondentes di-, tri- ou multiunidades em ponte; HX ; ou RX ; preferivelmente cloreto de tetrafenilfosfônio, cloreto de tetraetilamônio mono-hidratado, cloreto de tetraetilamônio, cloridrato de isopropilamina, cloridrato de trietilamina, cloreto de tetrapropilamônio, cloreto de tetra-n-butilamônio, brometo de tetraetilamônio, cloridrato de p-toluidina, cloreto de dimetildiestearilamônio,

25 cloreto de (tri-n-butil)-n-tetradecilfosfônio, cloreto de benzoila e cloreto de acetila.

4. Composição catalisadora contendo:

(a') um composto de cromo contendo halogeneto;

(b) um ligante de estrutura geral $R_1 R_2 P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$,

em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados entre halogênio, amino, trimetilsilila, C_1 - C_{10} alquila, arila e arila substituída;

(c') um modificador contendo um grupo amina livre; e

(d) um ativador ou cocatalisador.

5. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 4, em que o modificador contendo um grupo amina livre é selecionado entre amina alifática primária, secundária, terciária ou amina aromática.

6. Composição catalisadora, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o ativador ou cocatalisador é selecionado entre trimetil alumínio, trietil alumínio, tri-isopropil alumínio, tri-isobutil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio, metil aluminoxano (MAO) ou misturas dos mesmos.

7. Composição catalisadora, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão molar de ligante/Cr é de 0,5 a 50, preferivelmente 0,8 a 2,0.

8. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 6, em que a razão molar Al/Cr é de 1:1 a 1000:1, preferivelmente 10:1 a 200:1.

9. Composição catalisadora, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão molar modificador/Cr é de 0,01 a 100, preferivelmente de 1 a 20.

10. Composição catalisadora, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão molar de Cr/halogeneto é de 1:1 a 1:20, preferivelmente de 1:1 a 1:10.

11. Processo para oligomerização de etileno, compreendendo submeter a composição catalisadora de como definida nas reivindicações 1 a 10, a uma fase gasosa de etileno em um reator e realizar uma oligomerização.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, em que a oligomerização é realizada a uma pressão de 0,1 a 20 MPa (1 a 200 bar), pre-

ferivelmente 1 a 5 MPa (10 a 50 bar).

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, em que a oligomerização é realizada a uma temperatura de 10 a 200°C, preferivelmente 20 a 100°C.

5 14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, em que o tempo médio de residência é de 10 minutos a 20 horas, preferivelmente 1 a 4 horas.

Fig. 1:

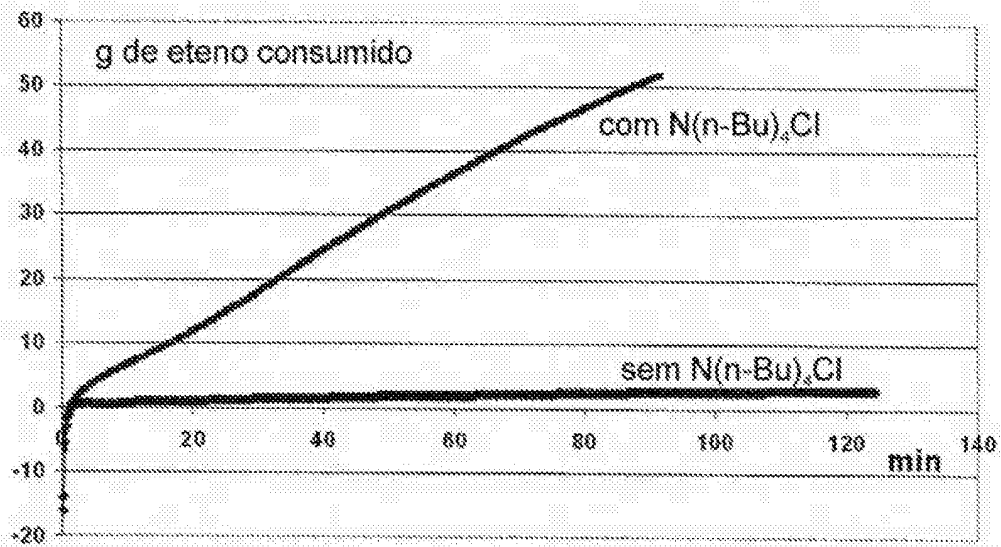


Fig. 2:

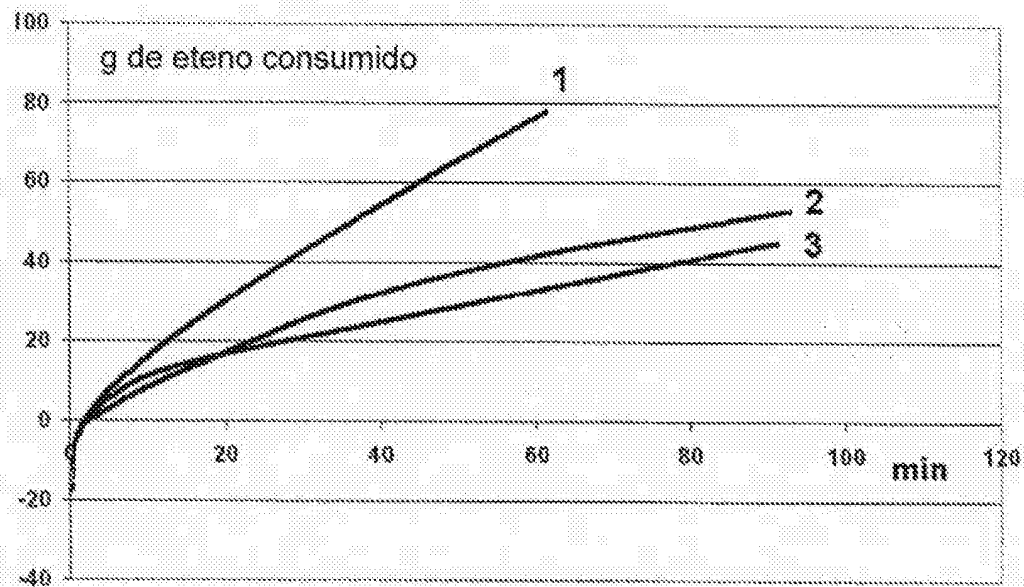


Fig. 3:

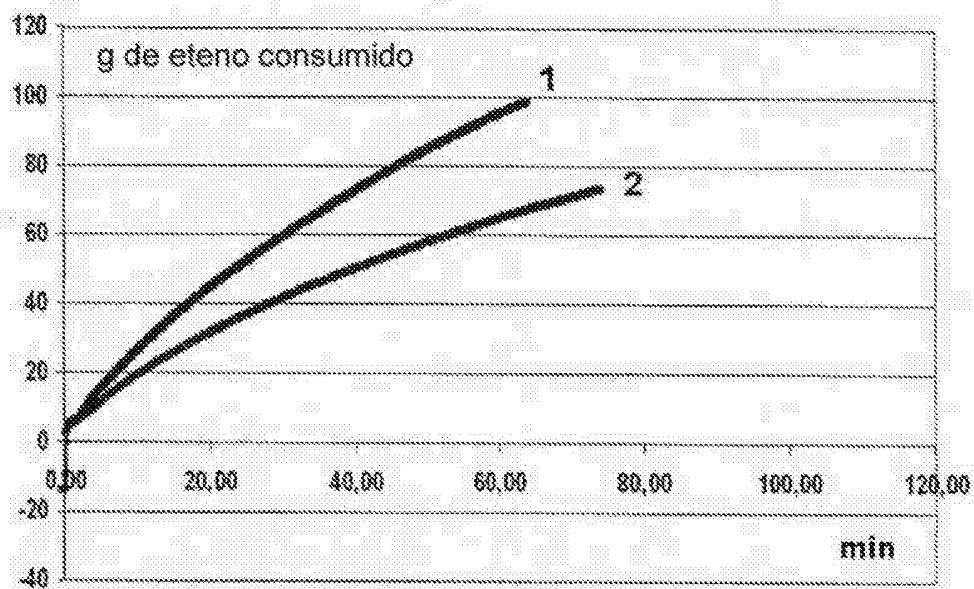


Fig. 4:

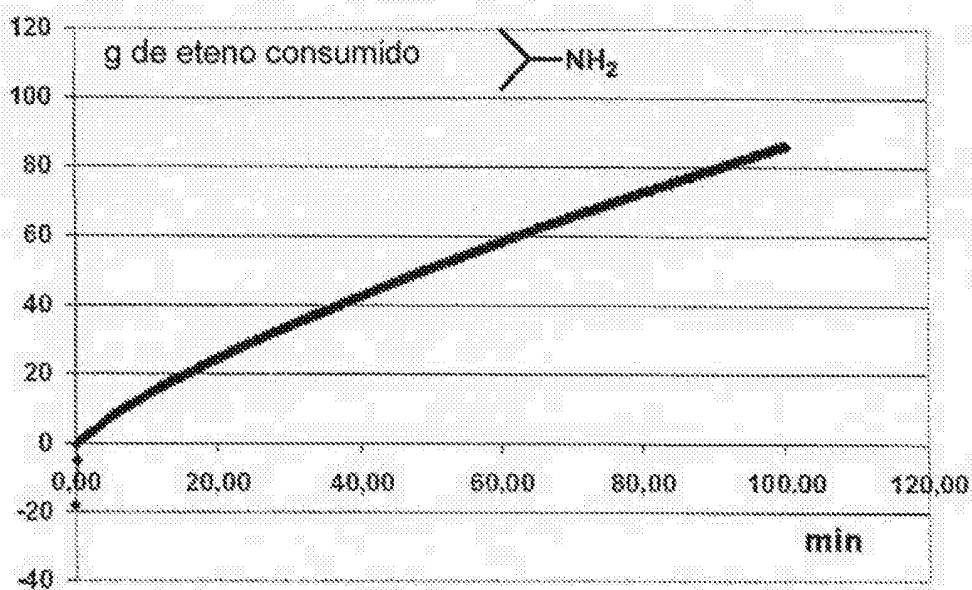


Fig. 5:

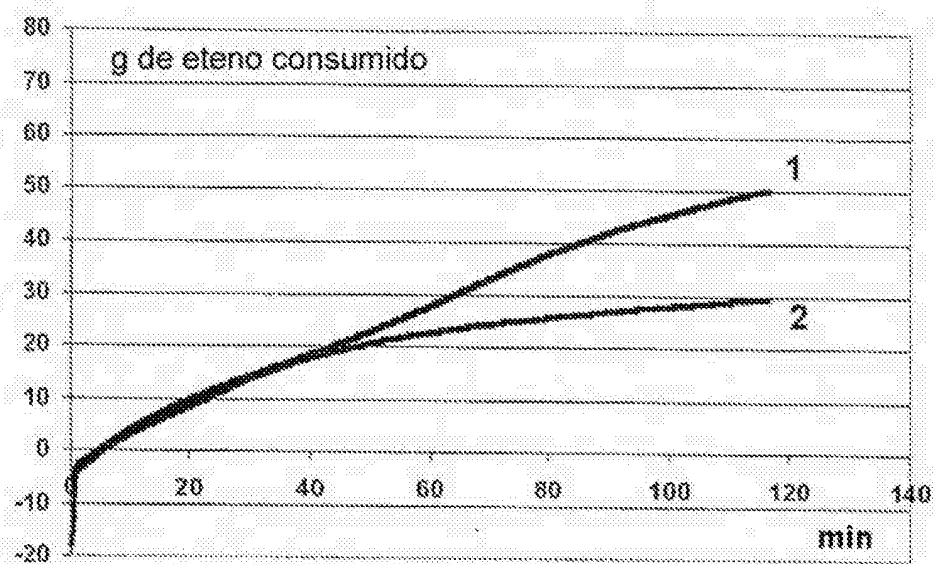


Fig. 6:

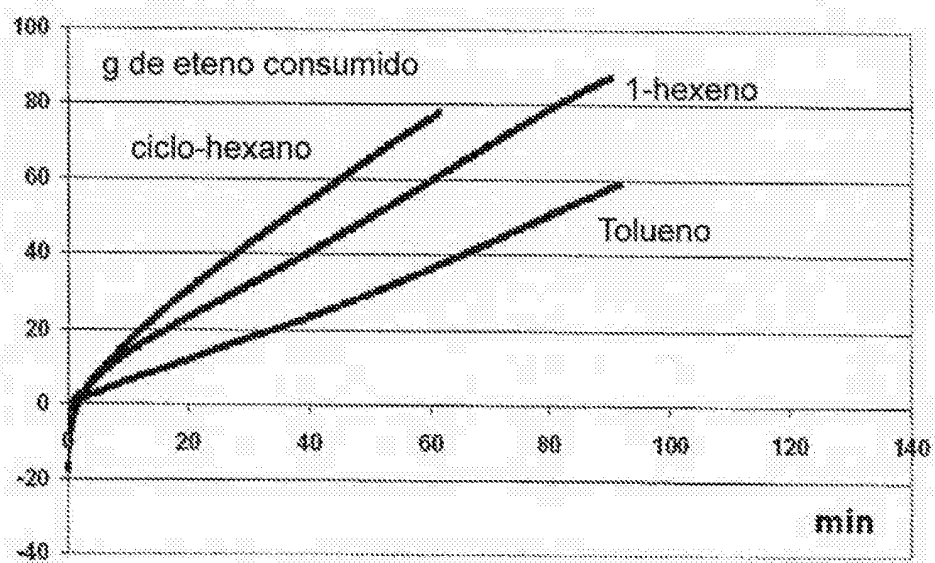
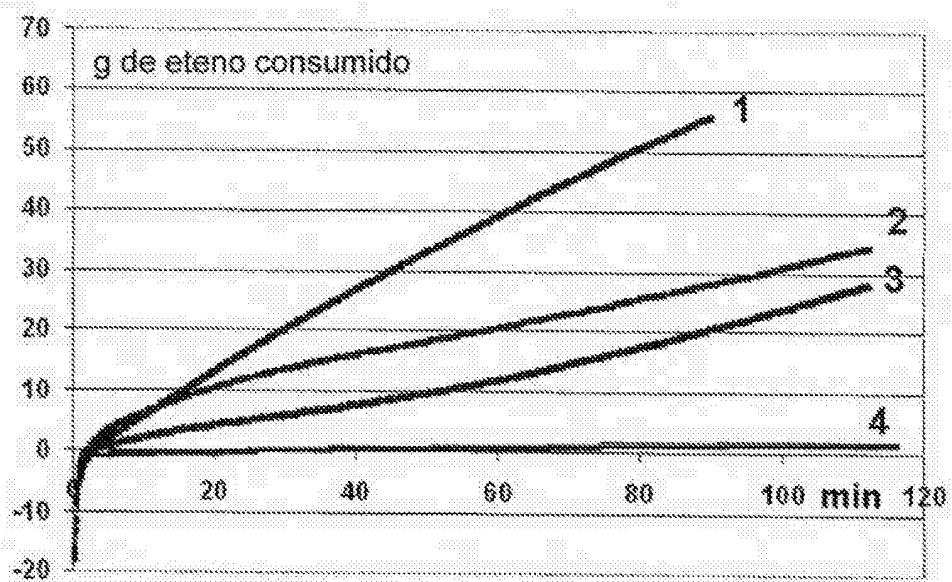


Fig 7:



RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSIÇÃO CATALISADORA E PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO".

A presente invenção refere-se a uma composição catalisadora para oligomerização de etileno, contendo um composto de cromo; um ligante de estrutura geral $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$, em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados entre halogênio, amino, trimetilsilila, C_1 - C_{10} -alquila, arila e arila substituída; um modificador contendo halogeneto orgânico ou inorgânico; e um ativador ou cocatalisador; e um processo para oligomerização utilizando esse catalisador.