

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 068**

51 Int. Cl.:

C07C 2/32 (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)
C07C 7/12 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2018** **PCT/KR2018/010533**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2019** **WO19107713**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2018** **E 18884389 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024** **EP 3718992**

54 Título: **Método para oligomerizar olefinas**

30 Prioridad:

30.11.2017 KR 20170162909

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

28.11.2024

73 Titular/es:

SK INNOVATION CO., LTD. (50.0%)
26, Jong-ro, Jongno-gu
Seoul 03188, KR y
SK GEO CENTRIC CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

JUNG, WOOSUNG;
PARK, CHANSAEM;
PARK, HYOSEUNG;
SON, SUNGREAL y
SONG, INHYOUP

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 990 068 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para oligomerizar olefinas

5 Campo Técnico

La presente invención se refiere a un método para oligomerizar olefinas.

10 Técnica Antecedente

El etileno es una materia prima usado como un material básico en la industria química en tal medida que su producción y consumo se consideran indicadores de la escala de la industria química de un país. Típicamente, el etileno se ha usado como un monómero para preparar polímeros tales como polietileno y similares. En algunos casos, las alfa olefinas lineales (LAO) que tienen una longitud (o cadena) de carbono de aproximadamente C4-C40 se preparan al ajustar un grado de polimerización de etileno, y por lo tanto se usan para preparar una variedad de productos químicos.

La razón por la cual una técnica de preparación de LAO es importante es que LAO es un químico que no contiene azufre y nitrógeno derivados del petróleo crudo. Típicamente, dado que el petróleo crudo contiene impurezas tales como azufre y componentes de nitrógeno en cantidades de varios por ciento en peso, es difícil preparar directamente productos químicos compuestos de hidrocarburos puros sin tales impurezas.

Sin embargo, el etileno resultante de una reacción de craqueo catalítico del petróleo crudo puede convertirse en LAO, que a su vez se convierten en los químicos deseados, de esta manera se obtienen químicos compuestos de hidrocarburos puros sin impurezas.

Una reacción de polimerización de etileno se lleva a cabo principalmente mediante el uso de un reactor de lote en condiciones sensibles al aire en presencia de un catalizador de metaloceno. Debido a que el catalizador de metaloceno es un catalizador que tiene un único sitio de ácido muy fuerte, el etileno se polimeriza selectivamente en el único sitio de ácido del catalizador. Debido a tales propiedades, un polímero crece linealmente en el sitio ácido del catalizador. Como resultado, las olefinas producidas por una reacción de preparación de LAO tienen una estructura de alfa-olefina lineal que tiene un número par de átomos de carbono porque el etileno se usa como un monómero.

Las alfa olefinas lineales producidas por un proceso de preparación LAO exhiben propiedades físicas distintas en dependencia del número de átomos de carbono de los mismos, y los químicos preparados a partir de los mismos también tienen propiedades físicas distintas en dependencia del tipo de materiales de fuente de LAO. Por ejemplo, los LAO de C4 obtenidos al polimerizar dos monómeros de etileno están presentes en una fase gaseosa, y los polímeros resultantes de la polimerización de los mismos tienen una cantidad excesiva de ramas intramoleculares, lo que dificulta la aplicación a un producto específico, por ejemplo, un aceite base lubricante. Mientras tanto, incluso cuando los LAO de C6 obtenidos al polimerizar tres monómeros de etileno también se convierten en polímeros, es difícil aplicar tales polímeros a un aceite base lubricante, y similares porque los polímeros tienen muchas ramas intramoleculares. Sin embargo, cuando el etileno se copolimeriza con un LAO C6, puede prepararse un copolímero de etileno-1-hexeno que tiene diferentes propiedades físicas al polietileno convencional. Los LAO de C8 obtenidos al polimerizar cuatro monómeros de etileno pueden aplicarse a un aceite base de lubricación del Grupo IV a través de polimerización, y pueden usarse para preparar un copolímero con etileno, como en los LAO de C6. Además, los LAO C10-C12 se polimerizan, y por lo tanto se usan principalmente como el aceite base del Grupo IV, y los LAO C14-C16 se hacen reaccionar con amina o ácido succínico de manera que los productos de reacción resultantes puedan aplicarse a varios químicos funcionales, o puedan mezclarse y aplicarse a fluidos de perforación económicos, y similares. Además, los LAO C18 o más pueden usarse en forma de aditivo o cera para los lubricantes.

Mientras tanto, el 2-etilhexanol se ha usado comúnmente como el inactivador de catalizador para suprimir las reacciones secundarias en el extremo trasero del reactor después de la reacción de oligomerización de etileno. El 2-etilhexanol tiene una buena eficiencia de desactivación del catalizador, pero tiene un problema en que, cuando se destila en la última parte del proceso, es difícil separarlo de ciertos componentes del LAO.

Como ejemplo específico, debido a que el 2-etilhexanol tiene un problema en que no se separa fácilmente de los LAO C10, se necesita un reactor adicional o se requieren condiciones de reacción severas para separar los LAO C10 del producto de reacción de oligomerización, lo que resulta en un aumento de los costos de procesamiento, así como también en una disminución de la eficiencia de separación.

En consecuencia, existe la necesidad de un proceso para preparar un alfa olefina lineal mediante una reacción de oligomerización de etileno capaz de separar los productos de reacción con alta eficiencia de separación mientras garantiza una inactivación suficiente del catalizador después de la reacción.

El documento EP 2 354 113 A1 describe un método para la desactivación de un sistema catalítico para la trimerización de etileno. El documento WO 2007/057458 A1 describe un proceso catalítico para la oligomerización de monómeros olefinicos.

	Descripción
	Problema técnico
5	Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar una olefina alfa lineal (LAO) a partir de olefinas capaces de preparar LAO de alta pureza de una manera económica al suprimir reacciones laterales innecesarias en el extremo trasero de un reactor para preparar alfa olefinas lineales con alta pureza y rendimiento y separar simultáneamente las LAO preparadas con alta eficiencia de separación. La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.
10	Solución técnica
15	En un aspecto general, un método para oligomerizar olefinas incluye: introducir un catalizador de metal de transición para oligomerización, un cocatalizador, un monómero olefínico y un solvente a un reactor para realizar una reacción de oligomerización de olefina; e introducir un inactivador de catalizador, que incluye un material inorgánico que contiene oxígeno en una fase gaseosa, a un producto de reacción de la reacción de oligomerización.
20	El material inorgánico que contiene oxígeno puede estar en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atmósfera de presión (atm)).
	El material inorgánico que contiene oxígeno puede ser O ₂ , CO ₂ , CO, H ₂ O, NO _x , SO _x , o una mezcla de estos.
	El material inorgánico que contiene oxígeno puede ser O ₂ o CO ₂ .
25	El inactivador de catalizador puede incluir 0,5 a 100 % en peso del material inorgánico que contiene oxígeno.
	La introducción del inactivador de catalizador puede realizarse a 80 °C a 100 °C.
30	Después de introducir el inactivador de catalizador, el método puede incluir además someter un componente de fase sólida o de gel que incluye un catalizador inactivado a la separación sólido-líquido.
	Después de la introducción del inactivador de catalizador, el método puede incluir además separar por destilación o adsorción un inactivador de catalizador sin reaccionar.
35	El método puede incluir además hacer recircular el producto de reacción, que incluye un monómero olefínico sin reaccionar en la introducción del inactivador de catalizador, para realizar la reacción de oligomerización.
40	En la recirculación del producto de reacción, el inactivador de catalizador en el producto de reacción que incluye el monómero olefínico sin reaccionar puede eliminarse por adsorción.
	El 1-octeno puede incluirse en un 30 % en peso o más, en base al 100 % en peso de alfa olefinas lineales en el producto de reacción de la reacción de oligomerización.
45	El cocatalizador puede ser un compuesto de aluminio, un organoaluminóxano, un compuesto de organoboro, o una mezcla de estos.
50	Una cantidad del inactivador de catalizador introducido puede ser tal que una cantidad del material inorgánico que contiene oxígeno en el inactivador de catalizador sea de 1 a 50 veces mayor que el número total de moles de aluminio, boro o sus combinaciones en el cocatalizador en base al número de moles.
55	El catalizador de metal de transición se representa por $ML^1(L^2)_p(X)_q$ o $M_2X^1_2L^1_2(L^2)_y(X)_z$, en donde M es un metal de transición, L ¹ es un heteroligando, L ² es un ligando orgánico, X y X ¹ son cada uno independientemente un halógeno, p es un número entero de 0 o 1 o más, q es un número entero de (número de oxidación de M - p), y es un número entero de 2 o más, y z es un número entero de (2 x número de oxidación de M) - y.
	El monómero olefínico puede ser etileno, y los oligómeros pueden incluir una mezcla de alfa olefinas lineales C ₄ -C ₄₀ .
60	Efectos Ventajosos
	De acuerdo con el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención, las alfa olefinas lineales pueden prepararse con alta pureza y rendimiento al suprimir reacciones laterales innecesarias en el extremo trasero de un reactor o al final de una reacción.
65	

Al mismo tiempo, la energía del proceso también puede reducirse y la eficiencia del proceso puede mejorarse al separar los LAO preparados con alta eficiencia de separación, y pueden prepararse los LAO que tienen impurezas minimizadas.

5 Descripción de la Figura

La Figura 1 es un diagrama esquemático ilustrativo de una planta capaz de realizar un método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

10 Modo óptimo

A menos que se defina particularmente de cualquier otra manera, todos los términos (incluidos los términos técnicos y científicos) usados en la presente descripción pueden usarse con el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. A lo largo de la descripción, una cierta parte que "incluye" un cierto elemento significa que la cierta parte puede incluir, además, en lugar de excluir, otro elemento a menos que se indique particularmente de cualquier otra manera. Además, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto claramente indique de cualquier otra manera.

20 Un aspecto de la presente invención proporciona un método para oligomerizar olefinas, que incluye: introducir un catalizador de metal de transición para oligomerización, un monómero olefínico, y un solvente y realizar una reacción de oligomerización de olefina para producir oligómeros; e introducir un inactivador de catalizador a un producto de reacción de la reacción de oligomerización para inactivar el catalizador, en donde el inactivador de catalizador está en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm), e incluye un material inorgánico que contiene oxígeno.

25 El método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención puede incluir introducir un inactivador de catalizador al final de la reacción de oligomerización, en donde el inactivador de catalizador está en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm), y puede incluir el material inorgánico que contiene oxígeno. Por lo tanto, la selectividad de la reacción de la reacción de oligomerización puede mejorarse. La selectividad de la reacción de oligomerización puede evaluarse mediante el uso de la pureza del 1-octeno en el producto de reacción, y el 1-octeno es un material costoso que puede aplicarse a un aceite base lubricante del Grupo IV a través de polimerización y también puede usarse para preparar un copolímero con etileno, como en los LAO C6. Por lo tanto, la alta pureza del 1-octeno hace posible lograr un alto valor añadido de la reacción.

35 Además, el inactivador de catalizador, que está en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm) e incluye el material inorgánico que contiene oxígeno, puede añadirse, durante una reacción de oligomerización, para suprimir las reacciones secundarias que se producen innecesariamente en el extremo trasero del reactor o al final de la reacción, mejorando de esta manera el rendimiento de las alfa olefinas lineales C4-C40. Además, cuando tal inactivador de catalizador se usa para separar la olefina alfa lineal producida por destilación, y similares en procesos posteriores, el rendimiento final de las alfa olefinas lineales producidas puede mejorarse aún más como resultado de la mejora de la eficiencia de separación de las alfa olefinas lineales del inactivador de catalizador. Más específicamente, el rendimiento final del 1-octeno puede mejorarse para potenciar un alto valor añadido de todos los procesos.

45 Más específicamente, cuando las alfa olefinas lineales producidas se separan por destilación en los procesos posteriores, el inactivador de catalizador que está en fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm) puede separarse de las alfa olefinas lineales producidas con alta eficiencia solo al aplicar una baja energía del proceso. En este caso, las alfa olefinas lineales pueden separarse del inactivador de catalizador con alta pureza.

50 Como resultado, puede resolverse un problema de necesidad de un reactor adicional o de requerir condiciones severas de reacción para separar las alfa olefinas lineales deseadas del inactivador de catalizador, y similares en el producto de la reacción de oligomerización. Además, la eficiencia de separación de las alfa olefinas lineales puede mejorarse para reducir notablemente la energía del proceso y un tiempo de proceso.

55 Como puede observarse en los ejemplos descritos más abajo, debido a que el punto de ebullición del 2-etilhexanol que se ha usado como el inactivador de catalizador convencional se distribuye entre los componentes de alfa olefinas lineales que se van a separar, se requiere un reactor adicional (por ejemplo, una columna de destilación adicional) para separar el 2-etilhexanol del componente de alfa olefina lineal que tiene un punto de ebullición similar al del 2-etilhexanol. Como resultado, un aumento en los costos de la planta, los costos operativos y los costos de mantenimiento del proceso, y un aumento en la carga de energía de todo el proceso pueden provocarse, lo que resulta en una viabilidad económica degradada del proceso.

60 Como ejemplo no limitante, el material inorgánico que contiene oxígeno puede ser O₂, CO₂, CO, H₂O, NO_x, SO_x, o una mezcla de estos. Específicamente, el material inorgánico que contiene oxígeno puede ser O₂, CO₂, CO o una de sus mezclas, y más específicamente CO₂ y O₂. Incluso más específicamente, debido a que el CO₂ es un material que se genera como un subproducto o un gas de escape en muchos campos de la industria, y se compra a un bajo costo, es conveniente en términos de mejorar la viabilidad económica del proceso.

Aquí, el NO_x puede ser, por ejemplo, NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, o una mezcla de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

La SO_x puede ser SO₂, SO₃, o una mezcla de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Además del material inorgánico que contiene oxígeno, el inactivador de catalizador puede incluir además otro material inorgánico que está en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm). Por ejemplo, el inactivador de catalizador puede incluir además un gas inerte tal como N₂, Ar, He y similares. Sin embargo, el inactivador de catalizador de la presente invención incluye el material inorgánico que contiene oxígeno que está en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm), y por lo tanto puede usarse sin limitación siempre y cuando no provoque otras reacciones secundarias en la reacción de oligomerización de olefinas, pero la presente invención no se limita a las mismas.

El inactivador de catalizador incluye de 0,5 a 100 % en peso del material inorgánico que contiene oxígeno, y puede incluir el equilibrio (en peso) de otro material que está en fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm) y no provoca otras reacciones secundarias en la reacción de oligomerización de olefinas. Más específicamente, el inactivador de catalizador puede incluir 1 al 100 % en peso, 2 al 50 % en peso, o 3 al 30 % en peso del material inorgánico que contiene oxígeno, pero la presente invención no se limita particularmente a este.

Tal inactivación del catalizador puede realizarse a 50 °C a 150 °C, y más específicamente 80 °C a 100 °C. Cuando el inactivador de catalizador se introduce y la reacción de inactivación se realiza en este intervalo de condiciones de temperatura, se extrae un producto de reacción entre el inactivador de catalizador y el cocatalizador como un precipitado, o un fenómeno en el que el extremo trasero del reactor se taponada debido a la agregación de productos de polímeros que tienen muchos átomos de carbono puede evitarse.

La reacción de inactivación puede realizarse a una presión de 1,01325 bar (presión atmosférica) a 500 bar, específicamente una presión de 1,01325 bar (presión atmosférica) a 100 bar, y más específicamente una presión de 1,01325 bar (presión atmosférica) a 80 bar, pero la presente invención no se limita a las mismas.

Después de la inactivación del catalizador, el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención puede incluir además someter un componente de fase sólida o de gel que incluye un catalizador inactivado a una separación sólido-líquido. El catalizador y/o cocatalizador se inactiva por los agregados inactivadores de catalizador de manera que el catalizador y/o cocatalizador puede estar presente en una fase sólida como un agregado en fase gel o sólido en el producto de reacción. Tal agregado de fase sólida o de gel puede eliminarse por decantación o filtración.

Después de la inactivación del catalizador, el método para oligomerizar las olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención también puede incluir además separar por destilación o adsorción un inactivador de catalizador sin reaccionar.

Esta etapa es para separar el inactivador de catalizador sin reaccionar. En este caso, el inactivador de catalizador sin reaccionar que está en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm) puede separarse fácilmente de las alfa olefinas lineales producidas. Específicamente, solo se puede aplicar energía baja para separar el inactivador de catalizador de la olefina alfa lineal producido con alta eficiencia, de esta manera se separan alfa olefinas lineales de alta pureza con bajos costos de procesamiento.

A diferencia del 2-etilhexanol que se ha usado como el inactivador de catalizador convencional, el inactivador de catalizador de acuerdo con este aspecto también tiene un punto de ebullición diferente de ciertos LAO tales como los LAO C10 producidos, y similares. Por lo tanto, debido a que no existe el problema de requerir una columna de destilación adicional para separar el 2-etilhexanol y ciertos LAO tales como los LAO C10 producidos, y similares, se pueden ahorrar los costos de la planta, los costos operativos y los costos de mantenimiento de la planta, mejorando de esta manera la viabilidad económica del proceso.

Además, una concentración de 1-octeno en el producto de reacción finalmente recuperado después de esta etapa puede mejorarse, y la calidad del producto puede mejorarse en consecuencia, mejorando de esta manera un alto valor añadido de todo el proceso.

Cuando el inactivador de catalizador sin reaccionar se separa por destilación, un destilador no se limita a ciertos tipos de destiladores, el número de etapas de la columna de destilación puede ajustarse cuando sea necesario. Además, un método de destilación no se limita a ciertos métodos de destilación, y los métodos de destilación adecuados pueden usarse cuando sea necesario.

Como ejemplo no limitante, el destilador incluye un rehervidor inferior y un condensador superior, y una pluralidad de columnas de destilación en las que el número de etapas está en un intervalo de 50 a 100 puede usarse.

- Cuando el inactivador de catalizador sin reaccionar se separa por adsorción, puede usarse una columna de adsorción, que se llena con un adsorbente capaz de adsorber el material inorgánico que contiene oxígeno que se incluye en el inactivador de catalizador y que se encuentra en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm). El número de etapas de la columna de adsorción puede ajustarse cuando sea necesario, pero la presente invención no se limita particularmente a las mismas. Como un ejemplo no limitante del adsorbente, un adsorbente de óxido de metal o zeolita puede usarse como un adsorbente que puede eliminar el material inorgánico que contiene oxígeno por adsorción. Como ejemplo específico, los óxidos de cobre tales como CuO, Cu₂O y similares, o puede usarse zeolita 4A.
- Mientras tanto, después de la inactivación del catalizador, el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención puede incluir además hacer recircular el producto de reacción que incluye un monómero olefínico sin reaccionar para realizar la reacción de oligomerización.
- De esta manera, la pérdida de los materiales de fuente puede minimizarse, mejorando así la eficiencia del proceso. En esta etapa, después de que el inactivador de catalizador se incluye en el producto de reacción durante la inactivación del catalizador se elimina, el producto de reacción debe hacerse recircular.
- En el método para oligomerizar las olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención, el inactivador de catalizador incluido en el producto de reacción durante la inactivación del catalizador puede eliminarse mediante el uso de la columna de adsorción mencionada en esta etapa.
- En el método para oligomerizar las olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención, debido a que el inactivador de catalizador es un material que está en fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm), el inactivador de catalizador puede eliminarse por adsorción solo al hacer pasar el inactivador de catalizador a través de una columna de adsorción cargada con un adsorbente capaz de adsorber el inactivador de catalizador.
- En consecuencia, debido a que no se realiza un proceso de destilación adicional que consume alta energía para recircular olefinas sin reaccionar, los costos de procesamiento pueden ahorrarse en gran medida. Además, debido a que la mayor parte del inactivador de catalizador puede eliminarse mediante el uso del adsorbente, puede resolverse un problema de degradación de una tasa de conversión de reacción por el inactivador de catalizador presente en una corriente de recirculación mientras se hacen recircular las olefinas sin reaccionar.
- En la presente invención, las alfa olefinas lineales en el producto de reacción de la reacción de oligomerización pueden ser alfa olefinas lineales C4-C40, y más específicamente alfa olefinas lineales C4-C30 o C4-C20.
- Incluso más específicamente, las alfa olefinas lineales pueden incluir 30 % en peso o más, o 50 % en peso o más de 1-octeno. Debido a que el 1-octeno tiene una amplia gama de aplicaciones y es costoso, el 1-octeno puede mejorar un alto valor añadido del proceso de oligomerización de olefinas cuando el 1-octeno se incluye en este intervalo como se describió anteriormente. Además, el 1-octeno tiene una ventaja en que, debido a un contenido de 1-octeno en las alfa olefinas lineales alto, solo el 1-octeno puede separarse fácilmente con alta pureza incluso cuando las alfa olefinas lineales de alto carbono se mezclan con el producto de reacción, pero la presente invención no se limita particularmente a ello.
- En el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención, el cocatalizador puede introducirse además cuando el catalizador de metal de transición para oligomerización, el monómero olefínico, y el solvente se introducen en el reactor para realizar una reacción de oligomerización de olefina.
- El cocatalizador puede ser un compuesto organoaluminio, un organoaluminóxano, un compuesto de organoboro, o una mezcla de estos.
- El compuesto organoaluminio puede ser un AlR₃ compuesto (en donde R es cada uno independientemente un (C1-C12)alquilo, un (C2-C10)alqueno, un (C2-C10)alquino, un (C1-C12)alcoxilo o un halógeno), o LiAlH₄, pero la presente invención no se limita a estos.
- Más específicamente, el compuesto organoaluminio puede ser uno seleccionado de trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, y sesquicloruro de metilaluminio, o una de sus mezclas, pero la presente invención no se limita a estos.
- El organoaluminóxano puede ser un compuesto de oligómeros que puede prepararse al añadir agua a trimetilaluminio, pero la presente invención no se limita a este. El compuesto de oligómero de aluminóxano preparado por lo tanto puede ser lineal, cíclico, de jaula, o una mezcla de estos.
- Específicamente, el organoaluminóxano puede seleccionarse de alquilaluminóxanos, por ejemplo, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO), tetraisobutilaluminóxano (TBAO), e isobutilaluminóxano (IBAO), así como también de alquilaluminóxanos modificados, por ejemplo, metilaluminóxano modificado (MMAO). El metilaluminóxano

modificado (fabricado por Akzo Nobel) puede incluir un grupo alquilo mezclado tal como un grupo isobutilo o n-octilo en adición a un grupo metilo, pero la presente invención no se limita a este.

5 Más específicamente, el organoaluminóxano puede ser uno seleccionado de metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano (EAO), tetraisobutilaluminóxano (TIBAO), e isobutilaluminóxano (IBAO), o una mezcla de estos, pero la presente invención no se limita a estos.

10 El compuesto de organoboro puede ser boroxina, NaBH_4 , trietilborano, trifenilborano, un compuesto de complejo amoniaco trifenilborano, tributilborato, triisopropilborato, tris(pentafluorofenil)borano, tritilo(tetrapentafluorofenil)borato, dimetilfenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato, dietilfenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato, metildifenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato, o etildifenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato, y estos compuestos de organoboro pueden usarse como una mezcla con el compuesto organoaluminio o el organoaluminóxano, pero la presente invención no se limita a estos.

15 En la introducción del inactivador de catalizador para inactivar el catalizador, una cantidad del inactivador de catalizador introducido puede ser tal cantidad que una cantidad del material inorgánico que contiene oxígeno en el inactivador de catalizador sea de 1,5 a 20 veces mayor que el número total de moles de aluminio, boro, o sus combinaciones en el cocatalizador en base al número de moles. Cuando el inactivador de catalizador se introduce en este intervalo, puede producirse una inactivación suficiente del catalizador y el inactivador de catalizador puede separarse fácilmente de las alfa olefinas lineales en el producto de la reacción de oligomerización, pero la presente invención no se limita particularmente a ello. Más específicamente, la cantidad del inactivador de catalizador introducido puede ser tal que una cantidad del material inorgánico que contiene oxígeno en el inactivador de catalizador sea 1,5 veces a 10 veces, 2 veces a 8 veces, o 3 veces a 7 veces mayor que el número total de moles de aluminio, boro, o sus combinaciones en el cocatalizador en base al número de moles.

25 El método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención puede realizarse en una planta que incluye cualquier tipo de reactor. La Figura 1 es un diagrama esquemático ilustrativo de una planta capaz de realizar un método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención. En lo sucesivo, el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención se describirá con más detalle a continuación con referencia a la Figura 1. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no se limita a la Figura 1, y puede modificarse libremente y ponerse en práctica por los expertos en la técnica sin apartarse del alcance técnico de la presente invención.

30 Una planta puede incluir un reactor 10 configurado para realizar la oligomerización, una línea de alimentación 30 configurada para alimentar una olefina y una composición de catalizador en el reactor 10, una línea de salida 40 configurada para permitir que un producto de reacción de oligomerización fluya fuera del reactor 10, una línea de alimentación de inactivador de catalizador 50 configurada para introducir un inactivador de catalizador a través de la línea de salida 40, un destilador 20 configurado para separar el producto de reacción de oligomerización, una línea de recirculación 60 configurada para recircular olefinas sin reaccionar en un efuente descargado a través de la línea de salida 40, y una columna de adsorción 70 configurada para eliminar el inactivador de catalizador de una mezcla que contiene las olefinas sin reaccionar recirculadas. En este caso, la composición del catalizador es una composición de catalizador de oligomerización de olefinas descrita en la presente invención, y puede incluir una fuente de metal de transición y un ligando de heteroátomo, o un catalizador/cocatalizador de metal de transición para oligomerización preparado a partir de la misma.

45 El reactor 10 puede incluir un reactor de tipo lote, un reactor de tipo semilote y un reactor continuo, pero la presente invención no se limita a estos.

50 El destilador 20 no se limita a ciertos tipos de destiladores, y el número de etapas de la columna de destilación puede ajustarse cuando sea necesario. Además, un método de destilación no se limita a ciertos métodos de destilación, y los métodos de destilación adecuados pueden usarse cuando sea necesario. A manera de ejemplo, el destilador 20 incluye un rehervidor inferior (rehervidor BTM) y un condensador superior (condensador OVHD), y una pluralidad de columnas de destilación en las que el número de etapas está en un intervalo de 50 a 100 puede usarse.

55 Una columna de adsorción, que se llena con un adsorbente capaz de adsorber un material inorgánico que contiene oxígeno que se incluye en el inactivador de catalizador y está en una fase gaseosa a 25°C y 101,325 kPa (1 atm), puede usarse como la columna de adsorción 70. El número de columnas de adsorción puede ajustarse cuando sea necesario, pero la presente invención no se limita particularmente a las mismas. Como un ejemplo no limitante del adsorbente, un adsorbente de óxido de metal o zeolita puede usarse como un adsorbente que puede eliminar el material inorgánico que contiene oxígeno por adsorción. Como ejemplo específico, los óxidos de cobre tales como CuO , Cu_2O y similares, o puede usarse zeolita 4A.

60 La composición del catalizador puede incluir una fuente de metal de transición y un ligando de heteroátomo, o un catalizador de metal de transición para oligomerización y cocatalizador preparado de él como un catalizador de metal de transición para oligomerización.

En el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención, el monómero olefinico puede ser etileno, y los oligómeros pueden incluir una mezcla de alfa olefinas lineales C4-C40, pero la presente invención no se limita particularmente a ellos.

En el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención, cuando el catalizador de metal de transición para oligomerización, el monómero olefinico, y el solvente se introducen en el reactor, el solvente puede ser un solvente inerte. Es decir, cualquier solvente inerte que no reaccione con el catalizador de metal de transición para oligomerización, el cocatalizador y el inactivador de catalizador puede usarse como el solvente, y el solvente inerte puede incluir un hidrocarburo alifático. El hidrocarburo alifático incluye hidrocarburos alifáticos saturados, es decir, un hidrocarburo alifático saturado lineal representado por C_nH_{2n+2} (en donde n es un número entero que varía de 1 a 15), un hidrocarburo alifático saturado ciclicamente representado por C_mH_{2m} (en donde m es un número entero que varía de 3 a 8), y un hidrocarburo alifático saturado sustituido con uno o dos o más grupos alquilo inferiores que tienen de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos del solvente específicamente enumerados en la presente descripción pueden incluir uno o más seleccionados de hexano, heptano, octano, noneno, decano, undecano, dodecano, tetradecano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2-dimetilhexano, 2,4-dimetilhexano, 2,5-dimetilhexano, 3,4-dimetilhexano, 2-metilheptano, 4-metilheptano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, isopropilciclohexano, 1,4-dimetilciclohexano, y 1,2,4-trimetilciclohexano, pero la presente invención no se limita a los mismos.

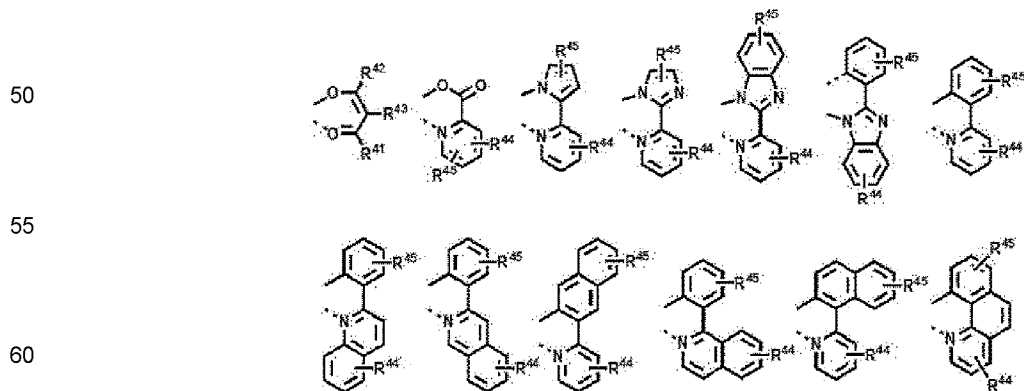
Además, en el método para oligomerizar olefinas de acuerdo con un aspecto de la presente invención, la reacción de oligomerización puede realizarse a una temperatura de reacción, por ejemplo, una temperatura de 0 a 200 °C, específicamente una temperatura de 15 a 130 °C, y aún más específicamente una temperatura de 40 a 100 °C, pero la presente invención no se limita a las mismas. Además, la reacción de oligomerización puede realizarse a una presión de reacción, por ejemplo, una presión de 1,01325 bar (presión atmosférica) a 500 bar, específicamente una presión de 1,01325 bar (presión atmosférica) a 100 bar, y más específicamente una presión de 1,01325 bar (presión atmosférica) a 80 bar, pero la presente invención no se limita a las mismas.

En lo sucesivo, un catalizador de oligomerización de olefinas de la presente invención se describirá en detalle. Sin embargo, debe entenderse que el catalizador de oligomerización de la presente invención no se limita particularmente a este.

El catalizador de oligomerización de olefina puede prepararse y usarse directamente, o pueden usarse en la presente descripción catalizadores de oligomerización disponibles comercialmente. Además, pueden usarse componentes que se pueden usar para preparar un catalizador de oligomerización, es decir, una fuente de metal de transición y un ligando de heteroátomo.

El fuente de metal de transición de acuerdo con un aspecto de la presente invención puede ser una sal inorgánica de metal de transición, una sal orgánica de metal de transición, un compuesto de coordinación de metal de transición, o un complejo del metal de transición con un metal orgánico, y un metal de transición de la fuente de metal de transición puede ser un metal de transición de grupo IV, V o VI, y específicamente cromo, molibdeno, tungsteno, titanio, tantalio, vanadio, o zirconio, y preferentemente cromo.

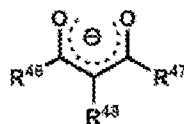
A manera de ejemplo, un metal de transición de la fuente de metal de transición puede unirse con varios ligandos orgánicos, y tales ligandos orgánicos pueden seleccionarse de las siguientes estructuras.



(en donde R⁴¹ a R⁴⁵ son cada uno independientemente hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido, un heterohidrocarbilo o un heterohidrocarbilo sustituido).

El ligando orgánico puede ser preferentemente un ligando a base de acetilacetato representado por la siguiente Fórmula 2:

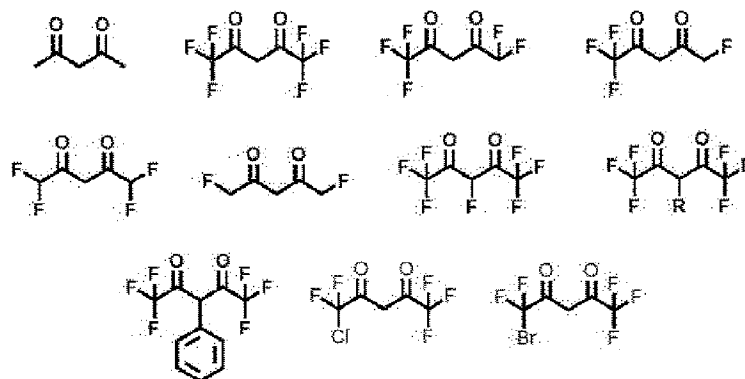
[Fórmula 2]



(en donde R^{46} a R^{48} son cada uno independientemente hidrógeno, un halógeno, un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ar(C1-C10)alquilo, un (C1-C10)alquilo, un halo(C1-C10)alquilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquinilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un (C1-C10)alquilcarboniloxi, un (C2-C10)alquenilcarboniloxi, un (C2-C10)alquinilcarboniloxi, un (C3-C7)cicloalquilo, un (C1-C10)alquilsililo, un (C2-C10)alquenilsililo, un (C2-C10)alquinsililo sustituido con flúor, un (C6-C20)arilsililo, un (C3-C20)heteroarilo, o un heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros; y el arilo, el aralquilo, el alquilo, el aralquenilo, el alquenilo, el aralquinilo, el alquinilo, el alcoxi, el ariloxi, el cicloalquilo, el heteroarilo, y el heterocicloalquilo de R^{46} a R^{48} puede sustituirse además con uno o más seleccionados de un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ariloxi, y un halógeno).

Preferentemente, R^{46} y R^{47} en la Fórmula 2 puede ser cada uno independientemente hidrógeno, un halógeno o un halo(C1-C10)alquilo, y R^{48} puede ser hidrógeno o un (C1-C10)alquilo.

El ligando a base de acetilacetato de Fórmula 2 de acuerdo con una modalidad ilustrativa de la presente invención puede seleccionarse de las siguientes estructuras, pero la presente invención no se limita a ellas.

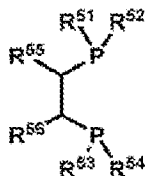


Cuando el metal de transición, como un ejemplo específico de la fuente de metal de transición, es cromo, el metal de transición puede incluir uno o dos o más seleccionados de acetilacetato de cromo(III), cloruro de cromo(III), naftenato de cromo(III), 2-etilhexanoato de cromo(III), acetato de cromo(III), 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo(III), octanoato de cromo(III) y hexacarbonilo de cromo. Preferentemente, el metal de transición puede ser acetilacetato de cromo(III) o cloruro de cromo(III).

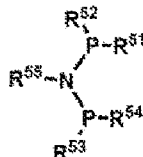
Preferentemente, el ligando de heteroátomo de acuerdo con una modalidad ilustrativa de la presente invención puede ser $(R)_nB-C-D(R)_m$ (en donde B y D son independientemente cualquiera seleccionado de fósforo, arsénico, antimonio, oxígeno, bismuto, azufre, selenio y nitrógeno, C es un grupo enlazador entre B y D, R es igual o diferente entre sí, y cada uno se selecciona independientemente de un grupo de hidrocarburos, un grupo de heterohidrocarburos, un grupo de hidrocarburos sustituidos, y un grupo de heterohidrocarburos sustituidos, n y m cada uno puede determinarse a partir de la valencia y el estado de oxidación de B o D, respectivamente, B y D son preferentemente independientemente fósforo, C puede ser un grupo enlazador entre B y D, es decir, alquileo o $N(R')$ (en donde R' es un alquilo), R es igual o diferente entre sí, y cada uno se selecciona independientemente de un grupo de hidrocarburos, un grupo de heterohidrocarburos, un grupo de hidrocarburos sustituidos, y un grupo de heterohidrocarburos sustituidos, y n y m cada uno puede determinarse a partir de la valencia y el estado de oxidación de B o D, respectivamente).

El ligando de heteroátomo de acuerdo con la presente invención tiene una estructura de cadena principal P-C-C-P representada por la siguiente Fórmula 3. En la presente descripción se describe además una estructura de cadena principal P-N-P representada por la siguiente Fórmula 4:

[Fórmula 3]



[Fórmula 4]



en donde R^{51} a R^{54} son cada uno independientemente un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido, un heterohidrocarbilo o un heterohidrocarbilo sustituido;

R^{55} y R^{56} son cada uno independientemente un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido, o R^{55} y R^{56} pueden tomarse juntos a través de hidrocarbilenos, hidrocarbilenos sustituidos, heterohidrocarbilenos o heterohidrocarbilenos sustituidos para formar un anillo.

R^{51} a R^{54} en las Fórmulas 3 y 4 son cada uno independientemente un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ar(C1-C10)alquilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquenilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un (C1-C10)alcoxicarbonilo, un (C1-C10)alquilcarbonilo, un (C2-C10)alquenilcarbonilo, un (C2-C10)alquilcarbonilo, un aminocarbonilo, un (C1-C10)alquilcarbonilamino, un (C2-C10)alquenilcarbonilamino, un (C2-C10)alquilcarbonilamino, un (C3-C7)cicloalquilo, un tio(C1-C10)alquilo, un tio(C2-C10)alquenilo, un tio(C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alquilsililo, un (C2-C10)alquenilsililo, un (C2-C10)alquinsililo, un (C6-C20)arilsililo, un (C3-C20)heteroarilo, un heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros, o -NR⁵¹R⁵², en donde R^{51} y R^{52} son cada uno independientemente un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C6-C20)arilo, un di(C1-C10)alquilamino, un di(C2-C10)alquenilamino o un di(C2-C10)alquilamino;

R^{55} y R^{56} son cada uno independientemente un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ar(C1-C10)alquilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquenilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C3-C7)cicloalquilo, un (C3-C20)heteroarilo, un heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un (C1-C10)alcoxicarbonilo, un (C1-C10)alquilcarbonilo, un (C2-C10)alquenilcarbonilo, un (C2-C10)alquilcarbonilo, un aminocarbonilo, un (C1-C10)alquilcarbonilamino, un (C2-C10)alquenilcarbonilamino, un (C2-C10)alquilcarbonilamino, un di(C1-C10)alquilamino, un di(C2-C10)alquenilamino, un di(C2-C10)alquilamino, un (C1-C10)alquilsililo, un (C2-C10)alquenilsililo, un (C2-C10)alquinsililo, o un (C6-C20)arilsililo, o R^{55} y R^{56} pueden tomarse juntos a través de un (C3-C10)alquilenos o un (C3-C10)alquilenos para formar un anillo; y

el arilo, el aralquilo, el aralquenilo, el aralquinilo, el alquilo, el alquenilo, el alcoxi, el ariloxi, el alcoxicarbonilo, el alquilcarbonilo, el alquenilcarbonilo, el alquilcarbonilo, el cicloalquilo, el heteroarilo, o el heterocicloalquilo de R^{51} a R^{54} , y el arilo, el aralquilo, el aralquenilo, el aralquinilo, el alquilo, el alquenilo, el cicloalquilo, el heteroarilo, el heterocicloalquilo, el alcoxi, el ariloxi, el alcoxicarbonilo, el alquilcarbonilo, el alquenilcarbonilo, el alquilcarbonilo, el aminocarbonilo, el alquilcarbonilamino, el alquenilcarbonilamino, el alquilcarbonilamino, el dialquilamino, el dialquilamino, el dialquilamino, el dialquenilamino, el dialquinilamino, el alquilsililo, el alquenilsililo, el alquinsililo, o el arilsililo de R^{55} y R^{56} puede sustituirse adicionalmente con uno o más seleccionados de un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un di(C1-C10)alquilamino, un di(C2-C10)alquenilamino, un di(C2-C10)alquilamino, y un halógeno.

Preferentemente, R^{51} a R^{54} en las Fórmulas 3 y 4 pueden ser cada uno independientemente un arilo (C6-C20); y R^{55} y R^{56} pueden ser cada uno independientemente un (C1-C10)alquilo.

Específicamente, en las Fórmulas 3 y 4, R^{51} a R^{54} son cada uno independientemente fenilo, bencilo, bifenilo, naftilo, antraceno, mesitilo, xililo, metilo, etilo, etenilo, etinilo, n-propilo, isopropilo, propenilo, propinilo, n-butilo, t-butilo, butenilo, butinilo, metilfenilo, etilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, isopropilfenilo, isopropoxifenilo, t-butilfenilo, cumilo, metoxilo, etoxilo, fenoxilo, toloxilo, dimetilaminofenilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, isopropilciclohexilo, diametilamino, trimetilsililo, o dimetilhidrazilo;

R^{55} y R^{56} son cada uno independientemente de metilo, etilo, etenilo, etinilo, n-propilo, i-propilo, propenilo, propinilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo, butenilo, butinilo, fenilo, bencilo, tolilo, xililo, metoxi, etoxi, fenoxi, metilamino, o dimetilamino, o R^{55} y R^{56} pueden tomarse juntos a través de propileno, butileno, pentileno, o butenileno para formar un anillo de 5 a 7 miembros.

El ligando que tiene la estructura de cadena principal P-C-C-P de la Fórmula 3 puede seleccionarse de (fenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(fenil)₂, (4-metoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-metoxifenil)₂, (4-metilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-metilfenil)₂, (4-etilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(fenil)₂, (2-etilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-etilfenil)₂, (2-isopropilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-isopropilfenil)₂, (2-metilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-metilfenil)₂, (2-etilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(fenil)₂, (3-metoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(3-metoxifenil)₂, (4-etoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-etoxifenil)₂, (4-dimetilaminofenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-dimetilaminofenil)₂, (4-etilciclohexil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-etilciclohexil)₂, (2-metoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-metoxifenil)₂, (2-etoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-etoxifenil)₂, (2-dimetilaminofenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-dimetilaminofenil)₂, (2-etilciclohexil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(2-etilciclohexil)₂, (4-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(metil)-P(4-etilfenil)₂, (4-metoxifenil)₂P-CH(etil)CH(metil)-P(fenil)₂, (2-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(metil)-P(2-etilfenil)₂, (4-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(etil)-P(4-etilfenil)₂, (fenil)₂P-CH(etil)CH(etil)-P(fenil)₂, (2-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(etil)-P(2-etilfenil)₂, (fenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(fenil)₂, (4-metoxifenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(4-metoxifenil)₂, (4-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(4-etilfenil)₂, (2-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(2-etilfenil)₂, (fenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(fenil)₂, (4-metoxifenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(4-metoxifenil)₂, (4-etilfenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(4-etilfenil)₂, (2-etilfenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(2-etilfenil)₂, (fenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(fenil)₂, (4-metoxifenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(4-metoxifenil)₂, (4-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(4-etilfenil)₂, (2-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(2-etilfenil)₂, 1,2-di-(P(fenil)₂)ciclohexano, 1,2-di-(P(4-metoxifenil)₂)ciclohexano, 1,2-di-(P(4-etilfenil)₂)ciclohexano, 1,2-di-(P(2-etilfenil)₂)ciclohexano, 1,2-di-(P(fenil)₂)ciclopentano, 1,2-di-(P(4-metoxifenil)₂)ciclopentano, 1,2-di-(P(4-etilfenil)₂)ciclopentano, 1,2-di-(P(2-etilfenil)₂)ciclopentano, (4-etilfenil)₂P-CH(dimetilamino)CH(dimetilamino)-P(4-etilfenil)₂, y (2-etilfenil)₂P-CH(dimetilamino)CH(dimetilamino)-P(2-etilfenil)₂, pero la presente invención no se limita a estos.

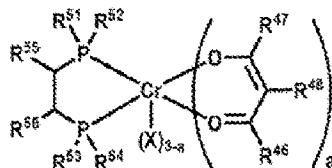
El ligando que tiene la estructura de cadena principal P-N-P de la Fórmula 4 puede seleccionarse de (fenil)₂PN(metil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(pentil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(p-metoxifenil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(p-tbutilfenil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN((CH₂)₃-N-morfolino)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(Si(CH₃)₃)P(fenil)₂, (((fenil)₂P)₂NCH₂CH₂)N, (etil)₂PN(metil)P(etil)₂, (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂, (etil)(fenil)PN(metil)P(etil)(fenil), (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂, (fenil)₂P(=Se)N(isopropil)P(fenil)₂, (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)₂, (o-etilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂, (o-metilfenil)₂PN(isopropil)P(o-metilfenil)(fenil), (fenil)₂PN(bencil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(1-ciclohexiletil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN[CH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃]P(fenil)₂, (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenil)₂, (fenil)₂PN(alil)P(fenil)₂, (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)₂, (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenil)₂, (p-metilfenil)₂PN(metil)P(p-metilfenil)₂, (2-tiofenil)₂PN(metil)P(2-tiofenil)₂, (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂, (m-metilfenil)₂PN(metil)P(m-metilfenil)₂, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂, y (fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(fenil)₂, pero la presente invención no se limita a estos.

El ligando de heteroátomo que constituye el catalizador de oligomerización de olefinas de acuerdo con la presente invención puede prepararse mediante el uso de varios métodos conocidos por los expertos en la técnica.

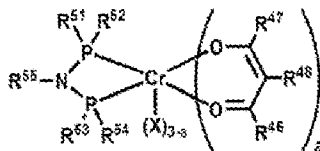
El catalizador de oligomerización de olefinas de acuerdo con la presente invención es mononuclear o binuclear. Específicamente, el catalizador de oligomerización de olefina está representado por $ML^1(L^2)_p(X)_q$ o $M_2X^1_2L^1_2L^2_z(X)_z$, en donde M es un metal de transición, L¹ es un heteroligando, L² es un ligando orgánico, X y X¹ son cada uno independientemente un halógeno, p es un número entero de 0 o 1 o más, q es un número entero de (número de oxidación de M - p), y z es un número entero de 2 o más, y z es un número entero de (2 x número de oxidación de M) - y.

Preferentemente, el catalizador de oligomerización de acuerdo con una modalidad ilustrativa de la presente invención puede representarse mediante la siguiente Fórmula 5 o 6, pero la presente invención no se limita a ellas:

[Fórmula 5]



[Fórmula 6]



(en donde R⁴⁶ a R⁴⁸ son cada uno independientemente de hidrógeno, un halógeno, un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ar(C1-C10)alquilo, un (C1-C10)alquilo, un halo(C1-C10)alquilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquinilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un (C1-C10)alquilcarboniloxi, un (C2-C10)alquenilcarboniloxi, un (C2-C10)alquinilcarboniloxi, un (C3-C7)cicloalquilo, un (C1-C10)alquilsililo, un (C2-C10)alquenilsililo, un (C2-C10)alquinsililo, un (C6-C20)arilsililo, un (C3-C20)heteroarilo, o un heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros;

el arilo, el aralquilo, el alquilo, el aralquenilo, el alquenilo, el aralquinilo, el alquinilo, el alcoxi, el ariloxi, el cicloalquilo, el heteroarilo, y el heterocicloalquilo de R⁴⁶, R⁴⁷, y R⁴⁸ puede sustituirse además con uno o más seleccionados de un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ariloxi y un halógeno;

R⁵¹ a R⁵⁴ son cada uno independientemente un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ar(C1-C10)alquilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquenilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un (C1-C10)alcoxycarbonilo, un (C1-C10)alquilcarboniloxi, un (C2-C10)alquenilcarboniloxi, un (C2-C10)alquinilcarboniloxi, un aminocarbonilo, un (C1-C10)alquilcarbonilamino, un (C2-C10)alquenilcarbonilamino, un (C2-C10)alquinilcarbonilamino, un (C3-C7)cicloalquilo, un tio(C1-C10)alquilo, un tio(C2-C10)alquenilo, un tio(C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alquilsililo, un (C2-C10)alquenilsililo, un (C2-C10)alquinsililo, un (C6-C20)arilsililo, un (C3-C20)heteroalquilo, un heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros, o -NR²¹R²², en donde R²¹ y R²² son cada uno independientemente un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C6-C20)arilo, un di(C1-C10)alquilamino, un di(C2-C10)alquenilamino, o un di(C2-C10)alquinilamino;

R⁵⁵ y R⁵⁶ son cada uno independientemente un (C6-C20)arilo, un (C6-C20)ar(C1-C10)alquilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquenilo, un (C6-C20)ar(C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C3-C7)cicloalquilo, un (C3-C20)heteroarilo, un heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un (C1-C10)alcoxycarbonilo, un (C1-C10)alquilcarboniloxi, un (C2-C10)alquenilcarboniloxi, un (C2-C10)alquinilcarboniloxi, un aminocarbonilo, un (C1-C10)alquilcarbonilamino, un (C2-C10)alquenilcarbonilamino, un (C2-C10)alquinilcarbonilamino, a di(C1-C10)alquilamino, un di(C2-C10)alquenilamino, un di(C2-C10)alquinilamino, un (C1-C10)alquilsililo, un (C2-C10)alquenilsililo, un (C2-C10)alquinsililo, o un (C6-C20)arilsililo, o R⁴⁵ y R⁴⁶ pueden tomarse juntos a través de un (C3-C10)alquilenilo o un (C3-C10)alquenileno para formar un anillo;

el arilo, el aralquilo, el aralquenilo, el aralquinilo, el alquilo, el alquenilo, el alcoxi, el ariloxi, el alcoxycarbonilo, el alquilcarboniloxi, el alquenilcarboniloxi, el alquinilcarboniloxi, el cicloalquilo, el heteroarilo, o el heterocicloalquilo de R⁵¹ a R⁵⁴, y el arilo, el aralquilo, el aralquenilo, el aralquinilo, el alquilo, el alquenilo, el cicloalquilo, el heteroarilo, el heterocicloalquilo, el alcoxi, el ariloxi, el alcoxycarbonilo, el alquilcarboniloxi, el alquenilcarboniloxi, el alquinilcarboniloxi, el aminocarbonilo, el alquilcarbonilamino, el alquenilcarbonilamino, el alquilcarbonilamino, el dialquilamino, el dialquinilamino, el dialquinsililo, el alquilsililo, el alquenilsililo, el alquinsililo, o el arilsililo de R⁵⁵ y R⁵⁶ puede sustituirse además con uno o más seleccionados de un (C1-C10)alquilo, un (C2-C10)alquenilo, un (C2-C10)alquinilo, un (C1-C10)alcoxi, un (C6-C20)ariloxi, un di(C1-C10)alquilamino, un di(C2-C10)alquenilamino, un di(C2-C10)alquinilamino, y un halógeno;

X es un halógeno; y

a es un número entero de 0 o que varía de 1 a 3, b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 o 2).

Preferentemente, el catalizador de oligomerización puede ser un compuesto en el que R⁴⁶ a R⁴⁸ en las Fórmulas 5 y 6 son cada uno independientemente hidrógeno, un (C1-C10)alquilo, o un halo(C1-C10)alquilo; R⁵¹ a R⁵⁴ son cada uno independientemente un (C6-C20)arilo; R⁵⁵ y R⁵⁶ puede ser cada uno independientemente un (C1-C10)alquilo, o un compuesto en el que R⁵¹ a R⁵⁴ son cada uno independientemente un (C6-C20)arilo; y R⁵⁵ y R⁵⁶ son cada uno independientemente un (C1-C10)alquilo, y a es 0.

En lo sucesivo, se describirán ejemplos preferidos y ejemplos comparativos de la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que los siguientes ejemplos son simplemente ejemplos preferidos de la presente invención y no pretenden limitar la presente invención, que se define por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo de preparación

Como un catalizador para la oligomerización de etileno, bis-[(S,S)-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂dicloro(μ-cloruro) de cromo] (5,3 μmol-Cr) se preparó de acuerdo con el siguiente método.

2,1 mg (5,3 umol) de tricloro cromo(III) tetrahidrofurano (CrCl₃(THF)₃) se disolvió en 1 ml de diclorometano, y se obtuvo una solución al disolver 2,4 mg (5,6 umol) de un (S,S)-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ el compuesto de ligando en 1 ml de dicloruro de metano se añadió lentamente a la solución resultante y se reaccionó durante 60 minutos. Después de eso, la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos, y se añadió lentamente 1,3 mg (5,6 umol) de hexafluoroacetilacetato de sodio a la mezcla. Luego, el producto de reacción se agitó durante 3 horas, y después se filtró mediante el uso de un filtro de jeringa de 0,2 um. El filtrado resultante se secó al vacío para eliminar las materias volátiles, de esta manera se obtuvieron sólidos secos de color verde oscuro, que luego se usaron como los catalizadores de oligomerización de los Ejemplos y Ejemplos comparativos como se describirá a continuación.

Este catalizador es un catalizador que tiene una actividad y selectividad de reacción de oligomerización de etileno muy excelentes, y puede identificarse más claramente con referencia a Solicitud de patente de Corea núm. 10-2016-0065709.

5 Ejemplo 1

Un reactor de presión de acero inoxidable de 2000 ml se lavó con nitrógeno bajo vacío, y luego se puso en el reactor 1 l de metilciclohexano (MCH). El metilaluminoxano modificado (m-MAO3A, Akzo Nobel, 18 % en peso de heptano) (1,57 g, 4 mmol) como un cocatalizador se puso secuencialmente en el reactor, y la temperatura del reactor se aumentó entonces a 60 °C. Después de eso, se pusieron 3,1 mg de bis-[(S,S)-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂dicloro(μ-cloruro)de cromo] (5,3 μmol-Cr) preparado en el ejemplo de preparación se colocó en el reactor, y el reactor se llenó luego con etileno hasta que la presión en el reactor alcanzó 20 bar. Luego, se alimentó continuamente etileno al reactor mientras se mantenía la presión en el reactor, y se realizó una reacción de oligomerización mientras se agitaba a 250 rpm durante 2 horas. Posteriormente, se detuvo la agitación, se descargó todo el etileno en fase gaseosa del reactor y la temperatura del reactor se redujo a 10 °C.

A continuación, se añadió gas CO₂ que sirve como inactivador de catalizador a una presión de 1 bar durante 10 minutos mediante el uso de un tubo de inmersión para burbujear una solución de reacción, y luego se detuvo la reacción. Después de eso, el producto de reacción se filtró y se separó. Luego, se secaron 20 ml del producto filtrado a 100 °C durante una hora en un matraz separado, y luego se sometió al análisis de GC-FID mediante el uso de heptano como el estándar interno, y se confirmó la pureza del 1-octeno. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1. La cantidad (en base al número de moles) de CO₂ introducido fue 5 veces mayor que el número total de moles de aluminio en el cocatalizador.

25 Ejemplo 2

Se obtuvo un producto de reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó gas CO en lugar del CO₂ gas. 20 ml del producto filtrado se calentó a 100 °C durante una hora en un matraz separado. El análisis de GC-FID se realizó mediante el uso de heptano como el estándar interno, y se confirmó un cambio en la pureza del 1-octeno. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo 3

Un producto de reacción se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una O₂/N₂ gas mezclado (5 % en peso de O₂ y 95 % en peso de N₂) se usó en lugar de la CO₂ gas. 20 ml del producto filtrado se calentó a 100 °C durante una hora en un matraz separado. El análisis de GC-FID se realizó mediante el uso de heptano como el estándar interno, y se confirmó un cambio en la pureza del 1-octeno. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

40 Ejemplo 4

Para evaluar la eficiencia de separación de las olefinas lineales (LAO) producidas de acuerdo con el tipo del inactivador de catalizador, se simuló un proceso para separar un desactivador de catalizador mediante el uso de ASPEN PLUS V8.8 (AspenTech). Suponiendo que hasta los componentes C20 también se usaron como el producto, después de CO₂ gas inerte que sirve como inactivador de catalizador se añadió a un efuente del reactor, las composiciones de una mezcla que fluye en la primera columna de destilación de cinco columnas de destilación para separar productos de acuerdo con los puntos de ebullición de los mismos se establecieron como se enumera en la siguiente Tabla 2. El número de etapas de la columna de destilación se estableció en 50. La carga de calor (MMkcal/h, 1 MMkcal = 10⁶ kcal) del condensador requerido para separar el inactivador de catalizador en la mezcla al 0,1 % o menos, el calor requerido (MMkcal/h) para el recalentador, y la pureza del producto de reacción se calcularon. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 5

Para confirmar la pureza del producto de reacción y evaluar la eficiencia de separación del inactivador de catalizador, se simuló un proceso de separación de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que se usó gas CO como el inactivador de catalizador después de la reacción de oligomerización. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

60 Ejemplo 6

Para confirmar la pureza del producto de reacción y evaluar la eficiencia de separación del inactivador de catalizador, se simuló un proceso de separación de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que un O₂ (5 % en peso) /N₂ (95 % en peso) de gas se usó como el inductor de catalizador después de la reacción de oligomerización. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 1

Un producto de reacción se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el CO₂ gas no se usó. 20 ml del producto filtrado se calentó a 100 °C durante una hora en un matraz separado. El análisis de GC-FID se realizó mediante el uso de heptano como el estándar interno, y se confirmó un cambio en la pureza del 1-octeno. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

La pureza del producto de reacción se determinó de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que 2-etil-1-hexanol se usó como el desactivador de catalizador después de la reacción de oligomerización en una simulación de proceso. Después de eso, se evaluó la eficiencia de separación del inactivador de catalizador. Los resultados se resumen en la Tabla 3. En la simulación del proceso, debido a que el punto de ebullición del 2-etilhexanol se distribuyó entre los componentes a separar, tuvieron que usarse otras dos columnas de destilación, y el número de etapas que cada una de las siete columnas de destilación se estableció en 50.

[Tabla 1]

	Inactivador	Presión/tiempo	Pureza (% 1-octeno/C8 total) de 1-octeno después del calentamiento
Ejemplo 1	CO ₂	1 bar/10 minutos	98,93 %
Ejemplo 2	CO	1 bar/10 minutos	98,91 %
Ejemplo 3	O ₂ (5 % en peso) de/N ₂ (95 % en peso)	1 bar/10 minutos	98,88 %
Ejemplo comparativo 1	Ninguno	-	95,72 %

[Tabla 2]

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
Solvente (% en peso)	65,2	65,2	65,2	65,2
Luces (~C4) (% en peso)	8,8	8,8	8,8	8,8
Alfa olefina C6 (% en peso)	5,7	5,7	5,7	5,7
Alfa olefina C8 (% en peso)	11,3	11,3	11,3	11,3
Alfa olefinas pesadas (C10+) (% en peso)	9,0	9,0	9,0	9,0
Inactivar el catalizador r	5 equivalentes basados en el número de moles de Al en cocatalizador	5 equivalentes basados en el número de moles de Al en cocatalizador	5 equivalentes basados en el número de moles de Al en cocatalizador	5 equivalentes basados en el número de moles de Al en cocatalizador

[Tabla 3]

		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2
Número de columnas de destilación		5	5	5	7
Pureza (%) de 1-hexeno en el producto de la reacción de oligomerización		98,84	98,84	98,84	98,84
Pureza (%) de 1-octeno en el producto de la reacción de oligomerización		99,40	99,40	99,40	98,90
Evaluación de la eficiencia de separación de la inactivación del catalizador r	Carga de calor del condensador (MMkcal/h)	-13,36	-13,36	-13,36	-14,12
	Carga de calor del recalentador (MMkcal/h)	14,55	14,54	14,54	15,33

En la Tabla 1, puede verse que la pureza del 1-octeno en el producto de la reacción de oligomerización fue alta en todos los Ejemplos 1 a 3, en comparación con el Ejemplo comparativo 1.

En la Tabla 3, cuando las alfa olefinas lineales y el inactivador de catalizador se separaron por destilación, las cargas de calor requeridas para el condensador y el recalentador en el Ejemplo comparativo 2 fueron muy superiores a las del Ejemplo, y se requirió un mayor número de columnas de destilación para preparar el mismo producto porque el punto de ebullición del 2-etilhexanol se distribuyó entre los componentes a separar, en

comparación con los Ejemplos. Es decir, puede verse que las cargas de calor requeridas para el condensador y el recalentador fueron mayores que las de los Ejemplos incluso cuando se usó un mayor número de columnas de destilación. En consecuencia, los aumentos en la energía del proceso y el número de columnas de destilación requeridas para separar el inactivador de catalizador del producto fueron inevitables en el caso del ejemplo comparativo 2, lo que dio como resultado una viabilidad económica gravemente degradada de un proceso y una aplicabilidad industrial real muy reducida.

Además, en la Tabla 3, la pureza del 1-octeno finalmente separado fue mayor en el caso de los ejemplos 4 a 6, en comparación con el ejemplo comparativo 2.

En consecuencia, se confirmó que el inactivador de catalizador de la presente invención tenía una eficiencia de separación muy excelente del producto de reacción de oligomerización, en comparación con los ejemplos comparativos. A partir de estos resultados, se espera que el inactivador de catalizador de la presente invención reduzca notablemente los costos de procesamiento porque la presente invención puede lograr una alta eficiencia y un alto valor añadido de una reacción de oligomerización de etileno, y es aplicable a las industrias reales.

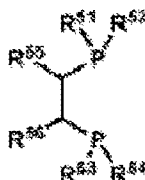
REIVINDICACIONES

1. Un método para oligomerizar olefinas, el método comprende las etapas de:

5 introducir un catalizador de metal de transición para oligomerización, un cocatalizador, un monómero olefínico y un solvente en un reactor para realizar una reacción de oligomerización de olefina; e introducir un inactivador de catalizador, que incluye un material inorgánico que contiene oxígeno en una fase gaseosa, a un producto de reacción de la reacción de oligomerización, en donde el catalizador de metal de transición se representa por $ML^1(L^2)_p(X)_q$ o $M_2X^1_2L^1_2(L^2)_y(X)_z$, en donde M es un metal de transición, L^1 es un heteroligando, L^2 es un ligando orgánico, X y X^1 son cada uno independientemente un halógeno, p es un número entero de 0 o 1 o más, q es un número entero de (número de oxidación de M - p), y es un número entero de 2 o más, y z es un número entero de (2 x número de oxidación de M) - y, y en donde el heteroligando L^1 tiene una estructura de cadena principal P-C-C-P representada por la siguiente Fórmula 3:

[Fórmula 3]

20



25

en donde R^{51} a R^{54} son cada uno independientemente un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido, un heterohidrocarbilo o un heterohidrocarbilo sustituido; R^{55} y R^{56} son cada uno independientemente un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido, o R^{55} y R^{56} pueden tomarse juntos a través de hidrocarbilenos, hidrocarbilenos sustituidos, heterohidrocarbilenos o heterohidrocarbilenos sustituidos para formar un anillo.

30

2. El método de la reivindicación 1, en donde el material inorgánico que contiene oxígeno está en una fase gaseosa a 25 °C y 101,325 kPa (1 atm).
3. El método de la reivindicación 1, en donde el material inorgánico que contiene oxígeno es O_2 , CO_2 , CO , H_2O , NO_x , SO_x o una mezcla de estos.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el material inorgánico que contiene oxígeno es O_2 o CO_2 .
5. El método de la reivindicación 1, en donde el inactivador de catalizador incluye de 0,5 a 100 % en peso del material inorgánico que contiene oxígeno.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la introducción del inactivador de catalizador se realiza de 80 °C a 100 °C.
7. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, después de la introducción del inactivador de catalizador: someter a separación sólido-líquido un componente en fase sólida o de gel que incluye un catalizador inactivado.
8. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, después de la introducción del inactivador de catalizador: separar por destilación o adsorción un inactivador de catalizador sin reaccionar.
9. El método de la reivindicación 1, que comprende, además: hacer recircular el producto de reacción, que incluye un monómero olefínico sin reaccionar en la introducción del inactivador de catalizador, para realizar la reacción de oligomerización.
10. El método de la reivindicación 9, en donde, en la recirculación del producto de reacción, el inactivador de catalizador en el producto de reacción que incluye el monómero olefínico sin reaccionar se elimina por adsorción.
11. El método de la reivindicación 1, en donde 1-octeno se incluye al 30 % en peso o más, en base al 100 % en peso de alfa olefinas lineales en el producto de reacción de la reacción de oligomerización.

65

	12.	El método de la reivindicación 1, en donde el cocatalizador es un compuesto de aluminio, un organoaluminóxano, un compuesto de organoboro, o una mezcla de estos.
5	13.	El método de la reivindicación 12, en donde una cantidad del inactivador de catalizador introducido es de tal cantidad que una cantidad del material inorgánico que contiene oxígeno en el inactivador de catalizador es de 1 a 50 veces mayor que el número total de moles de aluminio, boro, o una de sus combinaciones en el cocatalizador en base al número de moles.
10	14.	El método de la reivindicación 1, en donde el monómero olefínico es etileno, y los oligómeros incluyen una mezcla de alfa olefinas lineales C4-C40.
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		
60		
65		

[FIGURA 1]

