



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 333**

51 Int. Cl.:

C07C 2/04 (2006.01)

C07C 2/06 (2006.01)

B08B 9/00 (2006.01)

B08B 9/02 (2006.01)

B08B 9/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00988304 .2**

96 Fecha de presentación : **21.12.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1242340**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

54 Título: **Métodos para restablecer el coeficiente de transferencia de calor de un reactor de oligomerización.**

30 Prioridad: **29.12.1999 US 474306**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2009

73 Titular/es: **ConocoPhillips Company**
216 Patent Library Building
Bartlesville Technology Center
Bartlesville, Oklahoma 74004, US

72 Inventor/es: **Kreischer, Bruce, E.;**
Ewert, Warren, M. y
Knudsen, Ronald, D.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 328 333 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

Métodos para restablecer el coeficiente de transferencia de calor de un reactor de oligomerización.

5 De manera general, el invento se refiere a la preparación de olefinas. Más específicamente, el invento se refiere a un método para limpiar el polímero de co-producto y los restos de catalizador de un reactor de oligomerización, tal como un reactor de trimerización.

10 Las olefinas, en particular las alfa-olefinas, también denominadas 1-olefinas en la presente memoria, presentan muchos usos. Además de sus usos como sustancias químicas específicas, las alfa-olefinas se emplean en procesos de polimerización, bien como monómeros o co-monómeros, para preparar poliolefinas. Desafortunadamente, durante la producción de alfa-olefinas superiores, se puede depositar residuo sobre las paredes del reactor y sobre otras superficies del reactor. El residuo puede acumularse sobre las paredes interiores, otras partes del reactor, inhibir la transferencia de calor y provocar el sobre-calentamiento del reactor.

15 El problema de la acumulación de co-producto de polímero y su efecto sobre la eficacia de transferencia de calor del reactor se describe en la patente de EE.UU. N°. 5.689.028. No obstante, la patente de EE.UU. N°. 5.689.028 está relacionada con un proceso para inhibir la actividad del sistema de catalizador de trimerización y no está relacionada con un método de limpieza del reactor.

20 Se ha ideado un método de “lavado en caliente”, que emplea el medio de proceso empleado a una temperatura más elevada que la temperatura normal de reacción, con el fin de retirar el residuo de polímero de la pared del reactor. El método de lavado en caliente ha mejorado considerablemente el problema de la eficacia de transferencia de calor de los reactores de olefina, pero la eficacia de transferencia de calor de las superficies del reactor todavía decrece, o disminuye, a medida que se utiliza el reactor a lo largo del tiempo.

25 Se ha añadido previamente un alcohol, denominado aquí como “agente de desactivación del catalizador”, a la carga del catalizador en el efluente del reactor de oligomerización de olefinas. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N°. 5.689.028 que describe la adición de 2-etilhexanol al efluente de un reactor de trimerización para desactivar el sistema de catalizador; la patente de EE.UU. N°. 5.859.303, Ejemplo 1, describe la adición de un alcohol que desactiva el sistema de catalizador; la patente de EE.UU. N°. 5.750.816 que muestra la adición de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, o amoníaco, por ejemplo 1-hexanol (Ejemplo 13), al efluente del reactor de trimerización de etileno. La patente '816 muestra de manera general que esta etapa “mantiene principalmente el estado disperso de los componentes del catalizador en la dispersión de reacción, ... en la tubería de proceso desde la salida del reactor de oligomerización hasta la entrada de la torre de destilación”; la patente de EE.UU. N°. 5.750.816, col. 12, renglones 20-23 y 49-67; la patente de EE.UU. N°. 5.750.817 describe la utilización de etanol para terminar la reacción de trimerización de etileno. Finalmente, la patente de EE.UU. N°. 4.591.391 describe un método para retirar la incrustación de polímero del reactor empleando un derivado soluble de celulosa.

Sumario del invento

40 Los inventores han descubierto que el residuo de catalizador, así como también el residuo de polímero, puede acumularse sobre las paredes del reactor de oligomerización. Este problema se ha notado particularmente junto con la utilización de sistemas de catalizador que incluyen o están preparados a partir de alquillos de aluminio. El residuo de catalizador puede tener un efecto considerable sobre la eficacia de transferencia de calor de las paredes del reactor. Mientras que el residuo de catalizador puede acumularse más lentamente que el residuo de polímero, a lo largo del tiempo, este residuo de catalizador puede reducir considerablemente la eficacia de transferencia de calor del reactor, incluso si el problema de la acumulación de polímero se ha abordado de manera apropiada. Ninguna de las patentes identificadas anteriormente describen o sugieren que el residuo de catalizador pueda acumularse en el reactor de oligomerización. Se cree que ninguna de estas patentes muestra el modo de evitar o eliminar dicha acumulación.

50 Por consiguiente, resulta deseable proporcionar un método para retirar el residuo de la pared del reactor de olefinas.

De nuevo, resulta deseable mejorar la eficacia de transferencia de calor del reactor que ha desarrollado el residuo o en el que ha tenido lugar la acumulación del sistema de catalizador.

55 De nuevo, resulta deseable retirar una parte considerable, si no la totalidad, de los residuos de la pared del reactor de olefinas.

60 El invento descrito aquí satisface, completa o parcialmente, uno o más de estos deseos, o uno o más de otros deseos que resultarán evidentes bajo la consideración de la presente memoria descriptiva.

Un aspecto del invento proporciona un método para limpiar el reactor en el que se ha preparado una olefina superior empleando un sistema de catalizador que comprende contenido de metal, dando lugar de este modo a la formación de un residuo de catalizador sobre la superficie interior, que es una superficie de intercambio de calor de dicho reactor, en el que dicho método comprende: poner en contacto dicha superficie interior con un alcohol a una temperatura mayor que la temperatura de reacción a la cual se preparó la olefina superior, con el fin de mejorar la tasa de transferencia de calor a través de dicha superficie, y con el fin de proporcionar una retirada de dicho residuo de catalizador de dicha superficie interior.

También se describe un método para preparar una olefina superior. Se hace reaccionar la olefina en el reactor, en presencia de un sistema de catalizador. La reacción da lugar a la formación de un producto de reacción de olefina superior, pero también puede generarse un residuo co-producto del sistema de catalizador que se deposita sobre la superficie interior del reactor. A continuación, la superficie interior del reactor se pone en contacto con un alcohol. La etapa de puesta en contacto con el alcohol se lleva a cabo en condiciones eficaces para retirar al menos una cantidad considerable del residuo de catalizador de la superficie interior del reactor.

Una ventaja importante del invento es que, de manera corriente, la eficacia de transferencia de calor de la pared del reactor disminuye con el tiempo y con el uso, incluso si se controla la acumulación de polímero. Cuando se lleva a cabo el presente invento, el depósito de residuo de catalizador sobre la pared del reactor es retirado al menos parcialmente, dando lugar a un incremento de la eficacia de transferencia de calor de la pared del reactor. En algunos casos, la eficacia de transferencia de calor de la pared limpia del reactor puede ser tan elevada, o incluso ligeramente mayor que la de la pared del reactor que no ha sido utilizado. Esta es una de las ventajas importantes, y que no había sido apreciada, que se derivan de la práctica del presente invento.

Descripción detallada del invento

Mientras que el invento se describe junto con una o más realizaciones, se comprenderá que no se encuentra limitado a esas realizaciones. La mención o la afirmación de cierta preferencia por determinadas realizaciones no indica intención alguna de excluir otras realizaciones que no se mencionan o que no se afirme que son preferidas.

La reacción que se contempla aquí se refiere de manera amplia a la oligomerización de etileno y otras olefinas inferiores para producir olefinas superiores. En este contexto, “inferior” y “superior” son relativos; una alfa-olefina inferior se convierte en una olefina superior o en una alfa-olefina superior que tiene un mayor número de átomos de carbono. La reacción se lleva a cabo en presencia de uno o más sistemas de catalizador, en condiciones que favorecen que tenga lugar la reacción.

Se pondrá de ejemplo el presente invento en el contexto de una reacción de trimerización, aunque se contemple que el invento pueda ser utilizado en otras reacciones de oligomerización. “Trimerización”, según se emplea en esta descripción, se define como cualquier combinación de cualesquiera dos, tres o más olefinas que reduzca el número de olefina, es decir, el número de dobles enlaces carbono-carbono en dos unidades. Por ejemplo, es posible reducir en dos unidades los tres enlaces de olefina en la combinación de tres unidades de etileno, dando lugar a un enlace de olefina, en el 1-hexeno. En otro ejemplo, es posible reducir en dos unidades los cuatro enlaces de olefina en la combinación de dos unidades de 1,3-butadieno, dando lugar a dos enlaces de olefina en 1,5-ciclooctadieno.

Según se emplea en la presente memoria, se pretende que el término “trimerización” incluya dimerización de olefinas, así como también “co-trimerización”, cada uno de ellos según se describe a continuación. A continuación, también se describen los reactantes, catalizadores, equipamiento y condiciones de reacción útiles en el presente proceso así como los productos y co-productos de reacción formados como resultado de la reacción de trimerización. De manera adicional, mientras que el término “trimerización”, según se ha definido anteriormente, se emplea a lo largo de esta descripción, este invento también abarca las reacciones de oligomerización y los procesos.

Reactantes

Los reactantes aplicables para ser utilizados en el proceso de trimerización de este invento incluyen compuestos olefínicos que pueden reaccionar consigo mismo, es decir, trimerizar, para dar lugar a productos útiles. Por ejemplo, la reacción de etileno consigo mismo puede dar lugar a 1-hexeno y la reacción de 1,3-butadieno consigo mismo puede dar lugar a 1,5-ciclooctadieno.

Los reactantes aplicables para ser utilizados en el proceso de trimerización de este invento también incluyen compuestos olefínicos que pueden reaccionar con otros compuestos olefínicos, es decir, co-trimerizar, para dar lugar a productos útiles. Por ejemplo, la co-trimerización de etileno y 1-hexeno puede dar lugar a decenos, incluyendo 1-deceno. La co-trimerización de etileno y 1-buteno puede dar lugar a octenos, incluyendo 1-octeno. La co-trimerización de 1-deceno y etileno puede dar lugar a tetradecenos, incluyendo 1-tetradeceno.

Compuestos de olefina trimerizables apropiados son compuestos que tienen de alrededor de 2 a alrededor de 30 átomos de carbono por cada molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Olefinas ejemplares incluyen, pero no se limitan a, olefinas acíclicas y diolefinas.

Se contemplan olefinas acíclicas tales como, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales y las mezclas de cualesquiera dos o más de estos.

Compuestos de diolefina ejemplares contemplados aquí incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Si se emplean como reactantes olefinas ramificadas o cíclicas, sin pretender que ello sea avalado por la teoría, se piensa que el impedimento estérico puede comprometer el proceso de trimerización. Por tanto, generalmente, la

parte ramificada o cíclica de la olefina se encuentra lejos del doble enlace carbono-carbono. El presente invento no está limitado para ser utilizado con las olefinas útiles según sugiere esta teoría. De acuerdo con el presente invento, es posible utilizar cualquier olefina que pueda resultar activa en la reacción de trimerización u oligomerización.

5 *Sistemas de Catalizador*

Un sistema de catalizador de trimerización contemplado de acuerdo con el invento es un sistema de tres partes que comprende la combinación de una fuente de cromo, un compuesto que contiene pirrol y uno o más alquilos de metal. El sistema de catalizador de este invento puede comprender además un haluro o fuente de haluro. De manera opcional, el sistema de catalizador puede encontrarse sobre un soporte de óxido inorgánico. Estos sistemas de catalizador resultan especialmente útiles para la dimerización y trimerización de olefinas, tales como, por ejemplo, etileno para dar 1-hexeno. Para los presentes fines, se contempla más ampliamente cualquier catalizador o sistema de catalizador que incluye un alquilo de metal.

La fuente de cromo puede ser uno o más compuesto orgánicos o inorgánicos, en los que el estado de oxidación de cromo es de 0 a 6. De manera general, la fuente de cromo tiene una fórmula de CrX_n , en la que cada X puede ser igual o diferente, y puede ser cualquier radical orgánico u inorgánico, y n es un número entero de 1 a 6. Los radicales orgánicos ejemplares pueden contener de alrededor de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono por radical, y pueden ser radicales alquilo, alcoxi, éster, cetona, carboxi o amido, por ejemplo. Los radicales orgánicos pueden ser de cadena lineal o ramificada, cíclica o acíclica, aromáticos o alifáticos, pueden estar formados por grupos mixtos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos. Radicales inorgánicos ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, cualquier anión o radical oxidante, por ejemplo, haluros, sulfatos u óxidos.

Preferiblemente, la fuente de cromo es un compuesto que contiene cromo (II) o cromo (III) que puede dar lugar a un sistema de catalizador que mejore la actividad de oligomerización o de trimerización.

Del modo más preferido, la fuente de cromo es un compuesto de cromo (III) debido a su facilidad de uso, disponibilidad y actividad mejorada del sistema de catalizador. Compuestos de cromo (III) ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirroluros de cromo y dionatos de cromo. Compuestos de cromo (III) ejemplares específicos (seguidos en algunos casos a continuación por sus respectivas abreviaturas) incluyen, pero no se encuentran limitados a, 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{TMHD})_3$); 2-etilhexanoato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{EH})_3$); tris-(2-etilhexanoato) de cromo (III); naftenato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{Np})_3$); cloruro de cromo (III); bromuro de cromo; fluoruro de cromo; acetilacetato de cromo (III); acetato de cromo (III); butirato de cromo (III); neopentanoato de cromo (III); laurato de cromo (III); estearato de cromo (III); pirroluros de cromo (III); oxalato de cromo (III); o combinaciones de dos o más de estos.

Compuestos de cromo (II) ejemplares específicos incluyen, pero no se encuentran limitados a, bromuro cromoso; fluoruro cromoso; cloruro cromoso; bis-(2-etilhexanoato) de cromo (II); acetato de cromo (II); butirato de cromo (II); neopentanoato de cromo (II); laurato de cromo (II); estearato de cromo (II); oxalato de cromo (II); pirroluros de cromo (II); o combinaciones de dos o más de estos. También es posible combinar compuestos de cromo (II) y de cromo (III).

El compuesto del sistema de catalizador que contiene pirrol puede ser cualquier uno, dos o más de estos que pueda reaccionar con una fuente de cromo para formar un complejo de pirroluro de cromo. Según se emplea en la presente descripción, la expresión "compuesto que contiene pirrol" se refiere a pirroluro de hidrógeno, es decir pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), derivados de pirroluro de hidrógeno, pirroluros sustituidos, así como también complejos de pirroluro. Un "pirroluro" se define como un compuesto que comprende un heterociclo de 5 miembros, que contiene nitrógeno, tal como por ejemplo, pirrol, derivados de pirrol y mezclas de dos o más de estos.

Ampliamente, el compuesto que contiene pirrol puede ser pirrol o cualquier complejo de metal heteroléptico u homoléptico o sal que contiene un radical de pirroluro o ligando. El compuesto que contiene pirrol puede bien añadirse afirmativamente a la reacción o bien ser generado *in situ*.

De manera general, el compuesto que contiene pirrol presenta de alrededor de 4 a alrededor de átomos de carbono por molécula. Pirroluros ejemplares, mencionados gracias a su elevada reactividad y actividad con otros reactantes, incluyen pirroluro de hidrógeno (pirrol); pirroluro de litio; pirroluro de sodio; pirroluro de potasio; pirroluro de cesio; las sales de pirroluros sustituidos; o combinaciones de dos o más de estos. Pirroluros sustituidos útiles incluyen, pero no se encuentran limitados a, ácido pirrol-2-carboxílico; 2-acetilpirrol; pirrol-2-carboxialdehído; tetrahidroindol; 2,5-dimetilpirrol; 2,4-dimetil-3-etilpirrol; 3-acetil-2,4-dimetilpirrol; propionato de etil-2,4-dimetil-5-(etoxicarbonil)-3-pirrol; etil-3,5-dimetil-2-pirrolcarboxilato; o combinaciones de dos o más de estos. Cuando el compuesto que contiene pirrol contiene cromo, el compuesto de cromo resultante puede ser denominado pirroluro de cromo.

Los compuestos que contienen pirrol más preferidos útiles en los sistemas de catalizador de trimerización pueden escogerse entre el grupo formado por pirroluro de hidrógeno, es decir pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), 2,5-dimetilpirrol o pirroluros de cromo gracias a su actividad de trimerización mejorada. De manera opcional, por cuestiones de facilidad de uso, el pirroluro de cromo puede proporcionar tanto la fuente de cromo como el compuesto que contiene pirrol. Según se emplea en esta descripción, cuando se emplea un pirroluro de cromo para formar un sistema de catalizador, se considera el pirroluro de cromo para proporcionar tanto la fuente de cromo como el compuesto que contiene pirrol. Cuando todos los compuestos que contienen pirrol pueden producir sistemas de catalizador con elevada actividad y

productividad, la utilización de pirrol o de 2,5-dimetilpirrol puede producir un sistema de catalizador con actividad mejorada y selectividad para un producto deseado.

El alquilo de metal del sistema de catalizador puede ser cualquier compuesto de alquilo de metal heteroléptico u homoléptico. Se puede utilizar uno o más alquilos de metal. Los ligandos alquilo sobre el metal pueden ser alifáticos, aromáticos o ambos (si está presente más de un ligando). Preferiblemente, los ligandos alquilo son cualquier radical alifático saturado o insaturado.

El alquilo de metal puede tener cualquier número de átomos de carbono. No obstante, por motivos de disponibilidad comercial y facilidad de uso, normalmente el alquilo de metal comprende menos que alrededor de 70 átomos de carbono por molécula de alquilo de metal y preferiblemente menos que alrededor de 20 átomos de carbono por molécula.

Alquilos de metal ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, compuestos de alquilaluminio, compuestos de alquilboro, compuestos de alquilmagnesio, compuestos de alquilcinc o compuesto de alquil litio. Alquilos de metal ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, n-butil litio; sec-butil-litio; tert-butil-litio; dietilmagnesio; dietilcinc; trietilaluminio; trimetilaluminio; triisobutilaluminio; o combinaciones de dos o más de estos.

Preferiblemente, el alquilo de metal se escoge en el grupo formado por compuesto de alquilaluminio no hidrolizados (es decir, que no ha sufrido pre-contacto con agua), derivados de compuestos de alquilaluminio, compuestos de alquilaluminio halogenados y mezclas de dos o más de estos. Los alquilos de metal mixtos pueden proporcionar selectividad de producto mejorada, así como también reactividad mejorada del sistema de catalizador, actividad o productividad. La utilización de alquilos de metal hidrolizados puede dar lugar a la producción de olefinas de menor tamaño, es decir líquidas, o a la producción de un polímero de mayor tamaño, es decir sólido.

Del modo más preferido, el alquilo de metal es un compuesto de alquilaluminio no-hidrolizado expresado mediante las fórmulas generales AlR_3 , AlR_2X , $AlRX_2$, AlR_2OR , $AlRXOR$ ó $Al_2R_3X_3$, en los que Al es un átomo de aluminio, cada R es un grupo alquilo, O es un átomo de oxígeno, y X es un átomo de halógeno. Compuestos ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, trietilaluminio; tripropilaluminio; tributilaluminio; cloruro de dietilaluminio; bromuro de dietilaluminio; etóxido de dietilaluminio; fenóxido de dietilaluminio; dicloruro de etilaluminio; sesquicloruro de etilaluminio y mezclas de dos o más de estos para obtener la mejor actividad del sistema de catalizador y selectividad de producto. Un compuesto de alquilaluminio sencillo preferido es trietilaluminio, que permite obtener la mejor actividad del sistema de catalizador y selectividad de producto. Del modo más preferido, el compuesto de alquil aluminio es una combinación de trietil aluminio (TEA) y cloruro de dietil aluminio (DEAC).

Sin pretender que esté avalado por la teoría, se piensa que un compuesto que contenga haluro puede mejorar la pureza del producto y la selectividad. Los compuestos que contienen bromuro pueden mejorar la actividad del sistema de catalizador, pero los compuestos que contienen cloruro resultan más baratos y, por ello, más preferidos. Se puede emplear cualquier compuesto que contenga cloruro, tal como, por ejemplo, DEAC y organo cloruros. Organo cloruros ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de bencilo, hexacloropentano y sus mezclas.

Un catalizador compuesto particular contemplado aquí es la combinación de etilhexanoato de cromo (III), 2,5-dimetilpirrol, trietilaluminio y cloruro de dietilaluminio. Este catalizador compuesto puede emplearse para trimerizar etileno, formar 1-hexeno. La patente de EE.UU. N°. 5.198.563, incorporada en su totalidad en la presente memoria a modo de referencia, muestra la utilización de un catalizador de trimerización apropiado para el presente invento.

Medio

Normalmente, la fuente de cromo, el compuesto que contiene pirrol y el alquilo de metal se combinan en un medio de reacción de hidrocarburo insaturado olefínico o aromáticamente. El hidrocarburo puede ser aromático o alifático y puede estar en estado gaseoso, líquido o sólido. Preferiblemente, para conseguir un contacto pleno entre la fuente de cromo, el compuesto que contiene pirrol y el alquilo de metal, el hidrocarburo que se emplea se encuentra en estado líquido.

El hidrocarburo puede tener cualquier número de átomos de carbono por molécula. Normalmente, el hidrocarburo puede contener menos que alrededor de 70 átomos por molécula, y preferiblemente, menos que alrededor de 20 átomos de carbono por molécula, debido a la disponibilidad comercial y a la facilidad de uso de los compuestos de bajo peso molecular. El compuesto de hidrocarburo más preferido es un producto de reacción formado mediante la utilización del sistema de catalizador. Por ejemplo, si 1-hexeno es el producto de reacción, es posible reciclar parte del producto de 1-hexeno para ser empleado como medio de reacción.

Compuestos ejemplares de hidrocarburo alifático insaturado contemplados para ser utilizados como medio de reacción de catalizador incluyen, pero no se encuentran limitados a, etileno, 1-hexeno, 1,3-butadieno y mezclas de dos o más de estos. Hidrocarburos aromáticos insaturados ejemplares útiles como medio de reacción incluyen, pero no se encuentran limitados a, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, mesitileno, hexametilbenceno y mezclas de dos o más de estos. Se prefieren hidrocarburos aromáticos insaturados para mejorar la estabilidad del sistema de catalizador y para producir un sistema de catalizador altamente activo y selectivo. El hidrocarburo aromático insaturado más preferido es etilbenceno.

Generalmente, el proceso de trimerización se lleva a cabo en una disolución o suspensión de los componentes del catalizador, que incluye el medio de reacción, en un medio inerte o diluyente. Ampliamente, diluyentes comunes son parafinas fluidas, cicloparafinas o hidrocarburos aromáticos. Diluyentes de reactor ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, isobutano, ciclohexano y metilciclohexano. Se puede emplear isobutano para obtener una compatibilidad mejorada con procesos conocidos de polimerización de olefinas. No obstante, el sistema de catalizador de trimerización homogéneo se dispersa más fácilmente en ciclohexano. Por tanto, un diluyente preferido para el proceso de trimerización del sistema de catalizador homogéneo es ciclohexano.

El sistema de catalizador que comprende una fuente de cromo, compuesto que contiene pirrol, alquilo de metal y medio de reacción puede contener componentes adicionales que afectan de manera negativa y que pueden mejorar el sistema de catalizador resultante, tal como, por ejemplo, haluros.

Equipamiento

De manera conveniente, la reacción de trimerización se lleva a cabo en un reactor apropiado, comúnmente un reactor de autoclave con alimentación continua, con una camisa de fluido o serpentín interno de transferencia de calor y un mecanismo de agitación apropiado (comúnmente bien agitación mecánica o una purga de gas inerte, típicamente nitrógeno), tuberías y válvulas. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor en espiral con agitación mecánica, tal como, por ejemplo una bomba de agitación.

El reactor presenta una superficie interior sobre la cual se deposita un residuo no deseado de catalizador o de co-producto de polímero, a medida que se emplea el reactor para la trimerización catalítica de olefinas. Según se emplea en la presente memoria, la "superficie interior" puede ser la pared del reactor, la superficie externa del serpentín de transferencia de calor; las válvulas y las tuberías en el interior, adyacentes a o aguas abajo del reactor apropiado; termopares y otra instrumentación, sondas o equipamiento que se encuentre en contacto con la carga en el interior del reactor, o cualquier otra superficie que se encuentre expuesta a los contenidos del reactor.

Algunos problemas asociados a la deposición de co-productos sólidos y residuo sobre las superficies interiores son la disminución de la eficacia de la transferencia de calor a través de la superficie, la disminución de la capacidad eficaz o corte transversal del recipiente o tubería, interferencias en la operación de los elementos mecánicos tales como válvulas o mecanismos de agitación mecánica y otros problemas que resultan conocidos para los expertos en la técnica.

Condiciones de reacción

Se pueden preparar los productos de reacción, según se define en esta memoria descriptiva, a partir de los sistemas de catalizador de este invento mediante técnicas de reacción de dispersión, reacción de suspensión o reacción en fase gas, empleando equipamiento convencional y procesos de contacto. El contacto del monómero o monómeros con el sistema de catalizador puede llevarse a cabo de cualquier forma conocida en la técnica. Un método conveniente es suspender o disolver el sistema de catalizador en un medio orgánico y agitar la mezcla para mantener el sistema de catalizador en dispersión o en disolución durante todo el proceso de trimerización. También es posible emplear otros métodos conocidos para llevar a cabo el contacto.

Por ejemplo, el proceso de trimerización se puede llevar a cabo en una suspensión de los componentes del catalizador en un medio inerte o diluyente, que es el medio de proceso. Ampliamente, los diluyentes preferidos son parafinas fluidas, cicloparafinas o hidrocarburos aromáticos. Diluyentes de reactor ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a, isobutano, ciclohexano y metilciclohexano. Se puede utilizar isobutano para obtener una compatibilidad mejorada con procesos conocidos de polimerización de olefinas. No obstante, el sistema de catalizador de trimerización homogéneo se dispersa más fácilmente en ciclohexano. Por tanto, un diluyente preferido para el proceso de trimerización catalizado homogéneo es ciclohexano.

De acuerdo con otra realización de este invento, el proceso de suspensión se puede llevar a cabo en un diluyente (medio), que es un producto del proceso de oligomerización de olefinas. Por tanto, la elección del diluyente del reactor, o del medio se basa en la elección del reactante inicial de olefina. Por ejemplo, si se utiliza el catalizador de oligomerización para trimerizar etileno con el fin de obtener 1-hexeno, el disolvente para la reacción de oligomerización debería ser 1-hexeno. Si se trimerizan etileno y hexeno para producir 1-deceno, el disolvente de la reacción de oligomerización debería ser 1-deceno. Si se trimeriza 1,3-butadieno para obtener 1,5-ciclooctadieno, el disolvente del reactor de trimerización debería ser 1,5-ciclooctadieno.

Comúnmente, el sistema de catalizador y el medio de reacción se introducen en el reactor bien de manera continua o bien en una o varias veces, y el reactante de olefina se introduce de manera continua o intermitente durante toda la reacción en forma de gas a presión. Comúnmente, se mantiene la presión en el reactor mediante la adición de la olefina con un caudal apropiado para sustituir la olefina consumida por la reacción.

También es posible introducir gas de hidrógeno en el reactor durante la reacción, con el fin de mejorar la velocidad de reacción y mejorar la actividad catalítica y la selectividad deseada del producto trímero. La presencia de hidrógeno también puede resultar de utilidad para reducir los polímeros de co-producto a una forma pulverulenta no viscosa que se retira fácilmente del reactor y se separa fácilmente del efluente, mediante filtración. De manera opcional, es posible

ES 2 328 333 T3

separar el polímero co-producto no viscoso y pulverulento y someterlo a elución con la fracción pesada. Normalmente, la presión parcial de hidrógeno presente es de alrededor de 0,1 a alrededor de 100 kg/cm² (de alrededor de 1 a 1000 N/cm²), preferiblemente de alrededor de 0,1 a alrededor de 80 kg/cm² (de alrededor de 1 a 800 N/cm²).

5 La temperatura de reacción empleada puede ser cualquier temperatura que pueda trimerizar los reactantes de olefina. De manera general, las temperaturas de reacción se encuentran dentro del intervalo de alrededor de 0°C a alrededor de 250°C. Preferiblemente, las temperaturas de reacción se encuentran dentro del intervalo de alrededor de 60°C a alrededor de 200°C y del modo más preferido se emplean temperaturas dentro del intervalo de alrededor de 80°C a alrededor de 150°. Cuando el reactante es de manera predominante etileno, de manera general es posible utilizar
10 una temperatura dentro del intervalo de alrededor de 0°C a alrededor de 300°C. Preferiblemente, cuando el reactante es de manera predominante etileno, se emplea una temperatura dentro del intervalo de alrededor de 60°C a alrededor de 150°C. Si la temperatura de reacción es demasiado baja, el polímero tiende a adherirse a las superficies del reactor. Si la temperatura de reacción es demasiado elevada, el sistema de catalizador y los productos de reacción se pueden descomponer.

15 La presión total de reacción puede ser cualquier presión que pueda trimerizar los reactantes de olefina. De manera general, las presiones de reacción se encuentran dentro del intervalo de alrededor de presión atmosférica de 0 psig (0 N/cm² de presión manométrica) a alrededor de 2500 psig (alrededor de 1700 N/cm² de presión manométrica). Preferiblemente, se emplean presiones de reacción dentro del intervalo de alrededor de presión atmosférica a alrededor
20 de 1000 psig (690 N/cm² de presión manométrica), y del modo más preferido dentro del intervalo de alrededor de 300 a 900 psig (de alrededor de 200 a alrededor de 620 N/cm² de presión manométrica). Si la presión de reacción es demasiado baja, la actividad del sistema de catalizador también puede ser demasiado baja. De manera general, la presión máxima viene determinada por los criterios de seguridad y el deseo de tener recipientes que no presenten paredes con un espesor mayor que el necesario.

25 La carga del interior del reactor se puede agitar o mover mediante una purga de gas inerte (por ejemplo nitrógeno), mediante la introducción del reactante, hidrógeno, medio de fluido o sistema de catalizador o mediante la salida del efluente de manera que esto produzca agitación, mediante agitación mecánica o magnética o de cualquier otra forma apropiada.

30 La reacción puede llevarse a cabo de manera continua alimentando de forma ininterrumpida el reactante, el sistema de catalizador y el medio de proceso y retirando los contenidos líquidos del reactor. Por ejemplo, se puede emplear un sistema de reactor de tanque agitado continuo que incluya sistemas de alimentación para el catalizador, el reactivo y el medio y un sistema de descarga para el efluente. No obstante, también se puede emplear un proceso discontinuo.
35

Normalmente, el agente de desactivación del catalizador se añade antes de cualquier separación con el fin de desactivar el resto de catalizador. A continuación, se puede tratar el efluente del reactor para separar los productos y reciclar cualesquiera reactantes residuales, medio, componentes de catalizador y otros componentes apropiados para
40 ser reciclados.

La reacción de trimerización es exotérmica, de manera que la temperatura de reacción se regula comúnmente haciendo recircular agua de refrigeración a través de una camisa o serpentín de transferencia de calor, provocando de este modo la salida de calor del reactor. Es importante la posibilidad de transferir calor de manera eficaz hacia fuera
45 del reactor, ya que de este modo es posible mantener eficazmente el reactor a la temperatura deseada y retirar calor empleando la cantidad mínima de medio de refrigeración. Otra ventaja de la transferencia eficaz de calor es que la reacción puede llevarse a cabo con un rendimiento mayor para una temperatura dada, lo que mejora la eficiencia de producción.

50 Una vez que se ha utilizado el sistema de catalizador para preparar uno o más productos de olefina, la corriente de efluente del reactor que comprende productos de trímero de olefina, el sistema de catalizador y algún polímero o co-productos de oligómero superior, es posible la puesta en contacto con un alcohol para “desactivar” el sistema de catalizador.

55 Se puede emplear cualquier alcohol que pueda dispersarse fácilmente en la corriente de efluente del reactor. Por ejemplo, se puede desactivar el sistema de catalizador con alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, etc. No obstante, preferiblemente, se escoge un alcohol tal que tenga un punto de ebullición, o peso molecular tal, que dicho alcohol no forme un azeótropo con el producto de monómero de olefina.

60 En un proceso ejemplar, en el que se emplea el sistema de catalizador para trimerizar etileno para dar lugar a 1-hexeno, se prefiere un alcohol monofuncional con seis o más átomos de carbono por molécula. Del modo más preferido, se emplea un alcohol monofuncional que presente de seis a doce átomos de carbono por molécula para proceder, del mejor modo posible, a la desactivación del sistema de catalizador. Tales alcoholes pueden ser retirados fácilmente del producto de olefina de 1-hexeno. Alcoholes monofuncionales ejemplares incluyen, pero no se encuentran limitados a,
65 1-hexanol; 2-hexanol; 3-hexanol; 2-etil-hexanol; 3-octanol; 1-heptanol; 2-heptanol; 3-heptanol; 4-heptanol; 2-metil-3-heptanol; 1-octanol; 2-octanol; 3-octanol; 4-octanol; 7-metil-2-decanol; 1-decanol; 2-decanol; 3-decanol; 4-decanol; 5-decanol; 2-etil-1-decanol y mezclas de dos o más de estos.

De manera alternativa, es posible utilizar un diol de bajo peso molecular o poliol como agente de desactivación del catalizador, por ejemplo etilenglicol. Comúnmente, los dioles y los polioles presentan puntos de ebullición más elevados que los monoalcoholes de peso molecular comparable, y por ello se pueden separar más fácilmente de 1-hexeno.

Se añade suficiente alcohol a la corriente de efluente del reactor para “desactivar” el sistema de catalizador para la producción de olefinas y para inhibir, o detener, la producción de sólidos no deseados, en particular de polímero o de sólidos del catalizador. Si se emplea una cantidad no suficiente de alcohol, algunos metales del sistema de catalizador, tales como cromo o aluminio, pueden precipitar e interferir con el posterior procesamiento del efluente. De manera general, la cantidad de alcohol añadida puede ser de hasta alrededor de 5 equivalentes molares de alcohol por moles totales de metales en la corriente de efluente. Preferiblemente, la cantidad añadida de alcohol es de alrededor de 1 a alrededor de 4 equivalentes molares, y del modo más preferido la cantidad añadida de alcohol es de alrededor de 1,8 a alrededor de 2,5 equivalentes molares de alcohol por cada mol de metales en la corriente de efluente del reactor.

Una vez que el sistema de catalizador ha sido “desactivado”, es posible retirar los productos de olefina, tales como, por ejemplo, 1-hexeno. Se puede emplear cualquier proceso de retirada, aunque se prefiere la destilación por motivos de facilidad de uso. En primer lugar, es posible retirar decenos, el sistema de catalizador gastado y el co-producto de polímero del resto de componentes. A continuación, a través de un proceso de destilación simple, se retira el etileno del producto de reacción, y posteriormente se destila 1-hexeno y el medio de reacción fuera de la dispersión de reacción, mientras que tiene lugar la concentración de los componentes del sistema de catalizador y su recuperación con el polímero de co-producto. Es posible descartar la dispersión concentrada que contiene el polímero de co-producto y los componentes del sistema de catalizador, o es posible tratarla de nuevo como se describe a continuación.

La corriente de producto generada por medio del proceso de trimerización de etileno normalmente comprende buteno; 1-hexeno; hexenos internos (es decir, 2-hexeno o 3-hexeno); octenos; decenos; y “fracciones pesadas”, en la que “fracciones pesadas” incluye sistema de catalizador gastado, polímero de co-producto y olefinas que presentan más que alrededor de diez átomos de carbono por molécula.

Retirada de Residuos

Comúnmente el proceso de trimerización genera dos residuos que pueden acumularse sobre las superficies internas del reactor.

Un residuo, ampliamente reconocido por acumularse sobre las paredes del reactor, es un oligómero o polímero que presenta una longitud de cadena mayor que el producto deseado, formado como co-producto. Este oligómero o residuo de polímero es denominado aquí “residuo de polímero”. Por ejemplo, en el caso de una reacción con etileno, es posible que tenga lugar la formación de polietileno o de un residuo de cera de parafina y que se produzca su acumulación sobre las superficies internas del reactor. El residuo de polímero puede afectar negativamente a la eficiencia de transferencia de calor de las superficies internas del reactor.

Es posible retirar el residuo de polímero del reactor de trimerización lavando el reactor con un disolvente para el residuo. Comúnmente, el reactor de trimerización se suministra con un disolvente para polímeros de co-producto, tales como, por ejemplo, ciclohexano o metilciclohexano, como medio de proceso. Cuando se emplea un disolvente de polímero como medio de proceso, se puede utilizar el mismo medio de proceso para limpiar periódicamente el reactor. Las condiciones de lavado son más estrictas que las condiciones normales de proceso, con el fin de retirar el residuo de polímero que no es retirado en condiciones normales de proceso. La etapa de lavado es un “lavado en caliente”, que se lleva a cabo haciendo circular el medio normal de proceso a una temperatura mayor que la temperatura de proceso necesaria para fundir, más rápidamente disolver, o de otro modo desalojar el residuo de polímero.

En un proceso continuo de trimerización de etileno, es posible llevar a cabo el lavado en caliente del siguiente modo. La reacción se puede detener interrumpiendo la alimentación del sistema de catalizador y de los reactantes, al tiempo que se continúa inyectando y drenando el medio del reactor, es decir, ciclohexano o metilciclohexano, y aumentando la temperatura del medio 60°C ó 70°C. Es posible continuar el lavado en caliente durante varias horas, o tanto como resulte necesario para retirar todo el residuo de polímero o la mayor parte de él. Se ha comprobado que el lavado en caliente retira la incrustación de residuo de polímero.

Un segundo residuo, que los presentes inventores han comprobado que afecta negativamente de forma considerable a la eficiencia de transferencia de calor del reactor, es denominado aquí residuo de catalizador. Los inventores no han determinado la composición química exacta de este residuo de catalizador. Es posible precipitar o depositar todo el sistema de catalizador o uno o más componentes del sistema de catalizador, el producto de la reacción entre los componentes del sistema de catalizador, el sistema de catalizador y la pared del reactor, los constituyentes del sistema de catalizador gastado, la combinación de estos residuos, o algo más. Se piensa que el residuo está asociado con el sistema de catalizador, aunque el presente invento no se encuentra limitado por la certeza de esa teoría.

De acuerdo con el presente invento, un material útil para romper y permitir la retirada de este residuo de catalizador es un alcohol. Alcoholes apropiados para este fin incluyen los alcoholes de agentes de desactivación del catalizador,

ES 2 328 333 T3

como se ha descrito anteriormente. De igual modo que con los alcoholes de agente de desactivación del catalizador, resulta útil aquí la utilización de un alcohol que se puede separar fácilmente (por ejemplo, no forma un azeótropo) del producto de trimerización y de otros componentes de reacción.

- 5 Es posible introducir el alcohol para que entre en contacto con el residuo de catalizador sobre las superficies interiores del reactor de varias formas.

Como ejemplo, es posible añadir el alcohol al medio de proceso durante el lavado en caliente, retirando de este modo el polímero y los residuos de catalizador de manera conjunta. Una proporción apropiada del alcohol en el medio
10 de proceso es de alrededor de 0,01 ppm (mg/kg) a alrededor de 10% en peso, preferiblemente de alrededor de 0,01 ppm a alrededor de 1% en peso, y del modo más preferido de alrededor de 1 ppm a alrededor de 3000 ppm.

Tras llevar a cabo el lavado en caliente como se ha descrito previamente en un reactor en continuo, es posible recuperar el estado de operación en el reactor: (1) deteniendo la alimentación de alcohol, (2) continuando la alimentación
15 del medio de proceso hasta que la temperatura del efluente vuelve a la temperatura de proceso de trabajo (extrayendo el alcohol del reactor), (3) reanudando la alimentación del catalizador hasta que su concentración sea la apropiada para reanudar la reacción, y posteriormente (4) reanudando la alimentación del reactante y de este modo poniendo de nuevo en marcha la reacción.

A modo de otro ejemplo, es posible añadir un alcohol a la carga del reactor al final del proceso discontinuo, o justo antes de apagar el proceso continuo, con el fin de evitar o retirar la acumulación de residuo de catalizador sobre las superficies interiores del reactor. Según se emplea en esta descripción, “evitar” o “retirar” el residuo de catalizador se refieren ambos a “retirar”, para su facilidad de uso. De este forma, el término “retirar” significa bien evitar la formación
20 del residuo de catalizador o bien retirar el residuo de catalizador una vez formado. En este ejemplo, es posible elevar la temperatura del reactor con el fin de mejorar la retirada tanto del polímero como de los residuos de catalizador al mismo tiempo.

El alcohol añadido al reactor para limpiar el residuo de catalizador también puede desactivar, parcial o totalmente, el catalizador presente en la carga restante de los contenidos del reactor. De este modo, durante la secuencia del proceso
30 de limpieza del reactor, es posible moderar o convertir en discontinua la alimentación de alcohol hacia el interior del efluente con el fin de desactivar el catalizador durante la operación continua.

Aunque tenga lugar el proceso, el proceso de desactivación del catalizador es exotérmico, de manera que es posible retirar calor comúnmente a medida que se retira el catalizador. Debido a que el reactor comúnmente está configurado
35 para retirar calor, este requisito queda fácilmente satisfecho haciendo circular un fluido de refrigeración, como resulta normal durante la reacción de retirada del residuo de catalizador.

En una realización contemplada, es posible interrumpir el proceso de trimerización en continuo durante unas pocas semanas y lavar en caliente el reactor, operación que en esta realización puede durar 6-9 horas. Se pueden emplear
40 tratamientos de lavado en caliente más o menos frecuentes, dentro del alcance del invento.

En otra realización, se puede introducir un lavado en caliente más frecuente y más corto en el ciclo de producción con el fin de reducir o eliminar la necesidad de llevar a cabo un lavado en caliente convencional y de larga duración con una frecuencia de unas pocas semanas. De este modo, es posible programar períodos más largos de operación, lo
45 que puede resultar más eficiente.

También se ha comprobado que resulta útil lavar en caliente el reactor de forma convencional y lavarlo en caliente con un medio que contiene alcohol, con diferentes programas. Por ejemplo, si el residuo de catalizador se acumula más lentamente que el residuo de polímero, no es posible lavar en caliente el reactor con una frecuencia mayor que si
50 fuese lavado con un aditivo de alcohol.

En cualquiera de los casos descritos anteriormente, es posible retirar el alcohol del efluente del reactor mediante destilación, al mismo tiempo que se retira de forma convencional el agente de desactivación del catalizador del efluente del reactor. De manera opcional, se puede hacer pasar el efluente de lavado a través del mismo aparato de destilación
55 empleado para aislar el producto de reacción trimerizado. Empleando este tratamiento de efluente, se requieren unos cambios mínimos en el proceso con el fin de permitir la retirada de residuos de las superficies interiores del reactor.

Con referencia al siguiente ejemplo se proporciona una mejor comprensión sobre cómo preparar y utilizar el presente invento y sus ventajas.

60 Ejemplo

Se ha comprobado que si se retiran el polímero y los residuos de catalizador de acuerdo con el presente proceso, es posible hacer que la eficiencia de transferencia de calor del reactor retorne, al menos considerablemente, al valor correspondiente al reactor nuevo. Por ejemplo, en una instalación particular, se comprobó que la producción de 1-
65 hexeno alternada con un ciclo convencional de lavado en caliente da lugar a un coeficiente de transferencia de calor de alrededor de 50 a alrededor de 150 BTU/h/pie²/°F (0,028-0,085 W/cm²/°C). La utilización posterior del ciclo de lavado en caliente del invento mejoró el coeficiente de transferencia de calor hasta alrededor de 167-193 BTU/h/pie²/°F

ES 2 328 333 T3

(alrededor de 0,0947-0,109 W/cm²/°C) en el reactor. El mismo reactor, en estado nuevo, presentó un coeficiente de transferencia de calor de alrededor de 164-171 BTU/h/pie²/°F (0,093-0,097 W/cm²/°C). De este modo, el presente invento proporciona un aumento importante de la eficiencia de transferencia de calor del reactor. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1		
Número de Ensayo	Etapas de lavado	Valores de Transferencia de Calor (BTU/h/pie ² /°C)
101	Reactor limpio, 1-2 semanas en operación	163,5
102	Reactor limpio, 1-2 semanas en operación	170,8
103	Lavado en caliente con disolvente normal	115,0
104	Lavado en caliente con disolvente normal	122,6
105	Lavado en caliente con disolvente normal	115,3
106	Lavado en caliente con disolvente normal	136,1
107	Lavado en caliente con disolvente normal	131,7
108	Lavado en caliente con disolvente normal	151,3
109	2-etilhexanol añadido al lavado en caliente	183,9
110	2-etilhexanol añadido al lavado en caliente	192,9
111	2-etilhexanol añadido al lavado en caliente	166,6
112	2-etilhexanol añadido al lavado en caliente	170,8

REIVINDICACIONES

1. Un método para limpiar un reactor en el que se ha preparado una olefina superior empleando un sistema de catalizador que comprende un contenido de metal, dando lugar de este modo a un residuo de catalizador sobre la superficie interior que es una superficie de intercambio de calor de dicho reactor, en el que dicho método comprende poner en contacto dicha superficie interior con un alcohol a una temperatura mayor que la temperatura de reacción a la se preparó la olefina superior, con el fin de mejorar la tasa de transferencia de calor a través de dicha superficie, y para proporcionar la retirada de dicho residuo de catalizador de dicha superficie interior.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha olefina superior es 1-hexeno.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcohol presenta al menos seis átomos de carbono por molécula.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcohol se puede separar de dicha olefina superior mediante destilación.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcohol es 2-etilhexanol.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha superficie interior presenta una acumulación de residuo de polímero, comprende además la etapa de poner en contacto dicho residuo de polímero con un disolvente para dicho polímero de residuo.
7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho disolvente se escoge entre ciclohexano y ciclohexano sustituido.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho disolvente es metilciclohexano.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho disolvente es un medio de proceso para preparar dicha olefina superior.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la composición que comprende dicho disolvente y dicho alcohol se introduce en dicho reactor para proporcionar la retirada de dicho residuo de catalizador y dicho residuo de polímero de dicha superficie interior en un única etapa.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de puesta en contacto se lleva a cabo añadiendo dicho alcohol al reactor que contiene la carga sometida a reacción de dicha olefina superior y dicho catalizador, desactivando de este modo el sistema de catalizador al tiempo que se retira el residuo de catalizador depositado de dicha superficie del reactor.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho alcohol se añade en una relación molar de hasta 5, en relación con el contenido total de metal de dicho sistema de catalizador.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sistema de catalizador comprende un alquilo de aluminio.
14. El método de la reivindicación 1, en el que dicha olefina es retirada antes de iniciar la etapa de puesta en contacto.
15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha etapa de puesta en contacto se lleva a cabo lavando dicha superficie interior con una composición que comprende de 0,01 ppm (mg/kg) a 10% en peso de dicho alcohol.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha olefina ha sido preparada mediante una reacción que incluye una etapa de reacción que es continua.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicha etapa de reacción se lleva a cabo alimentando de forma continua al menos un reactante, un sistema de catalizador y un medio de proceso en dicho reactor y extraer de forma continua un efluente de dicho reactor, mientras que se mantiene la temperatura de reacción.
18. El método de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicha etapa de puesta en contacto y dicha etapa de reacción se llevan a cabo de manera alterna.

ES 2 328 333 T3

19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicha etapa de puesta en contacto se lleva a cabo por medio de:

- a) interrumpir la alimentación de dicho reactante y de dicho catalizador,
- b) continuar la alimentación de dicho medio de proceso,
- c) alimentar un alcohol a dicho reactor, y
- d) elevar la temperatura de dicho medio de proceso por encima de dicha temperatura de reacción.

20. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende poner en contacto dicha superficie interior con una composición formada esencialmente por uno o más alcoholes.

21. El método de acuerdo con la reivindicación 20, en el que la composición formada esencialmente por dicho disolvente y dicho uno o más alcoholes se introduce en el interior de dicho reactor con el fin de proporcionar la retirada de dicho residuo de catalizador y dicho residuo de polímero de dicha superficie interior en un única etapa.