



PRODUCCIÓN DE POLIALFAOLEFINAS (PAOS) A TRAVÉS DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE α -OLEFINAS LIGERAS

Albania D. Villarroel G. ¹, María I. Brikgi A. ¹, Angie Z. Guzmán¹

PDVSA Intevp, Gerencia General de Refinación e Industrialización. Los Teques, Venezuela

***Autor de correspondencia:** villarroelax@pdvsa.com

Resumen

Este artículo presenta una revisión bibliográfica de las tecnologías para la producción de polialfaolefinas (PAOs) a través de la oligomerización de α -olefinas ligeras (LAOs), en donde además se pueden obtener productos de alto interés petroquímico como olefinas $C_4 - C_6$, parafinas C_8+ y destilados medios. Los procesos reportados se clasificaron en maduros y emergentes. Dentro de las tecnologías maduras están las de Chevron, Shell, Ineos, Idemitsu y Exxon Mobil, mientras que en las emergentes se encuentran la de IFP, UOP, Linde y Dupont. Los aspectos del impacto en los mercados a nivel mundial en demanda y producción de α -olefinas ligeras y polialfaolefinas, también son estudiados. Adicionalmente se describen los catalizadores empleados y los mecanismos fundamentales asociados a la oligomerización de olefinas ligeras.

Palabras Clave: Oligomerización, α -olefinas ligeras, polialfaolefinas

POLYALPHAOLEFINS (PAOS) PRODUCTION THROUGH LIGHT α -OLEFINS OLIGOMERIZATION

Abstract

This article presents a literature review of technologies for polyalphaolefins (PAOs) production through oligomerization of light α -olefins (LAOs), and it can also obtain products of high petrochemical interest as olefins C_4-C_6 , paraffins C_8^+ , and middle distillates. The processes reported here were classified in commercial and emerging. The commercial technologies are: Chevron, Shell, Ineos, Exxon Mobil Idemitsu and in emerging technologies are: the IFP, UOP, Linde and Dupont. The aspects of the impact on markets worldwide in demand and production of light α -olefins and polyalphaolefin, are also studied. Additionally it is described the catalysts used and the associated fundamental mechanisms of light olefins oligomerization. Keywords: Oligomerization, α -light olefins, polyalphaolefin

Keywords: Oligomerization, α -light olefins, polyalphaolefin

Introducción

La oligomerización de olefinas ligeras ($C_2 - C_4$) es una importante ruta para la producción de olefinas largas y ramificadas, materias primas valiosas en la manufactura de productos de uso común. Uno de los principales productos de la oligomerización de α -olefinas lineales (LAOs) son las poli-alfa-olefinas (PAOs), las cuales pueden ser utilizadas como bases lubricantes de carácter sintético tipo IV; también se obtienen fracciones en el rango de la gasolina ($T < 180C$, alto octanaje) y fracciones en el rango del diesel ($T > 200C$, alto índice de cetano) (Flego & Perego, 2005; Belov & Matkovsky, 2010)

Las PAOs tienen una estructura isoparafínica uniforme, similar a la de los aceites minerales parafínicos. Dependiendo de las condiciones de reacción, la mezcla típica de oligómeros producto es 50-60 % trímeros, 10-15 % dímeros con tetrámeros y oligómeros superiores que completan el balance. Los oligómeros se estabilizan a través un proceso de hidrogenación (Nexant, 2004). Para finales del 2002, la demanda global de olefinas C_4 - C_{20} ascendió hasta 3,4 MMT aproximadamente (Nexant, 2004). Un esquema detallado del negocio de las LAOs se muestra en la Figura 1, la ruta resaltada en amarillo corresponde con el campo de alcance de esta investigación.

Los productores de α -olefinas pueden dividirse en dos categorías: rango completo, los cuales producen α -olefinas $C_4 - C_{30}^+$, y los que sólo llegan hasta la manufactura de C_4/C_6 . Las empresas con tecnologías maduras de producción de α -olefinas rango completo son BP, Chevron Phillips, Shell e Idemitsu, esta última es muy similar a la de Chevron; mientras que Axens, UOP y Linde tienen tecnologías emergentes en fase de comercialización (Nexant, 2004). Esta investigación está dirigida al estudio de los procesos de rango completo.

Tecnologías maduras de producción de LAOs de rango completo

Las LAOs C_4^+ son producidas casi exclusivamente a través de la oligomerización de etileno empleando catalizadores metálicos tipo Ziegler - Natta; algunas rutas menos empleadas son la deshidratación de alcoholes naturales y el craqueo de ceras (Nexant,

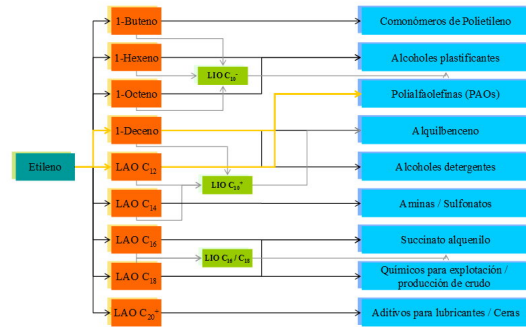


Figura 1. Esquema de mercado de las α -olefinas (Nexant, 2004)

2004).

Por su parte el 1-buteno puede ser producido por la dimerización de etileno, pero la fuente comercial más importante se encuentra en las corrientes ricas en C_4 proveniente de los procesos de craqueo en las refinerías y complejos petroquímicos (Nexant, 2004).

Los procesos comerciales de producción de LAOs que se detallan a continuación involucran un mecanismo donde inicialmente se disocia un dímero de trietilaluminio (TEA), y el etileno se va insertando gradualmente entre los tres grupos alquilo unidos al átomo metálico. En el siguiente paso, uno de los grupos alquilo puede ser desplazado por la formación de α -olefinas más pesadas o puede formar hidruros de dialquilaluminio, dejando libre la olefina formada (Nexant, 2004). En la Figura 2 se muestra un esquema de este mecanismo; los grupos alquilaluminio reaccionan rápidamente con las olefinas presentes en el medio, por lo que la etapa de desplazamiento se ve favorecida cuando hay exceso de etileno, dejando libre la α -olefina formada. Otros catalizadores involucran complejos de zirconio / aluminio, actuando bajo el esquema mostrado en la Figura 3.

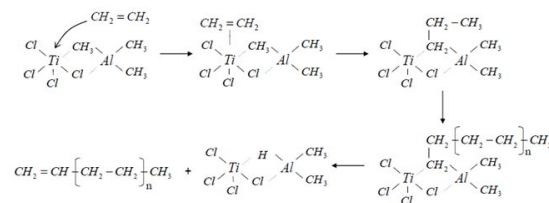


Figura 2. Mecanismo general de oligomerización del etileno

Si las reacciones de desplazamiento ocurren a bajas concentraciones de catalizador, exceso de etileno

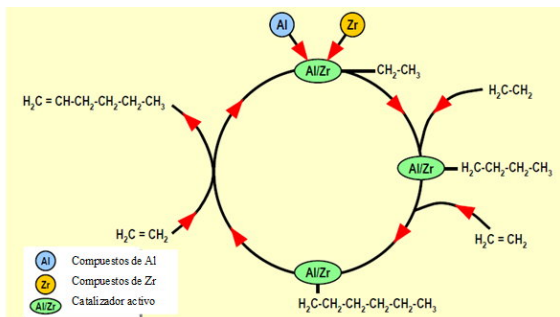


Figura 3. Ciclo de acción de un catalizador zirconio / aluminio (Nexant, 2004)

y altas temperaturas, se hace más desfavorable el crecimiento de la cadena, esto fue estudiado por la empresa Chevron Phillips.

CHEVRON PHILLIPS (CPChem)

Esta tecnología involucra la síntesis de α -olefinas de rango completo a partir de etileno, empleando un catalizador tipo Ziegler de trietilaluminio (TEA) (Nirula, 1990). Luego de varias observaciones sobre la reacción de crecimiento de la cadena, los investigadores de Chevron determinaron que el espectro de productos obtenido en una etapa podría estar gobernado por la ecuación:

$$C_{(n+2)} = KC_n \quad (1)$$

Donde C_n es el número de moléculas de α -olefinas con una longitud de cadena de n , K es la relación entre la tasa de crecimiento de la cadena y la tasa de desplazamiento.

El proceso en una etapa emplea bajas concentraciones de catalizador por lo cual no tiene que ser recuperado; es posteriormente destruido mediante un lavado con una solución alcalina o ácida y las α -olefinas recuperadas por destilación. Una de las principales desventajas del proceso es la amplia gama de productos generados, lo cual no permite alcanzar altas selectividades hacia un corte específico de oligómeros.

En la búsqueda de optimizar la producción de olefinas de cadena más cortas, se planteó un proceso con dos etapas de reacción: crecimiento de la cadena y desplazamiento. El desplazamiento se limita en la primera etapa mediante el ajuste de la concentración de etileno y de la temperatura a 100 – 120C. El proceso en dos etapas emplea grandes cantidades de catalizador dado que sólo tres cadenas olefínicas se obtienen

por mol de catalizador, por lo que se hace necesario recuperarlo. La distribución molar resultante en el proceso Chevron tipo 2 sigue una ecuación tipo Poisson:

$$X_i = \frac{N^i e^{-N}}{i!} \quad (2)$$

Donde X_i es la fracción molar de producto contenida en i unidades de monómero, y N es el promedio aritmético del número de unidades de monómero unido a cada átomo de aluminio después de que se completó la etapa de crecimiento de la cadena (Nirula, 1990)

En la Figura 4 se observa una comparación teórica de la distribución de productos cuando se emplea el proceso en una etapa o en dos etapas. Se observa que con el proceso simple la longitud de las cadenas alcanza hasta C_{30}^+ , mientras que en dos etapas el crecimiento es interrumpido en C_{22} , con alta selectividad en el corte $C_6 - C_{16}$.

Chevron comercializó el proceso en una etapa controlando la selectividad entre las reacciones de crecimiento de la cadena y desplazamiento por medio de la temperatura. A 100C dominan las reacciones de crecimiento de cadena, mientras que a 300C la selectividad es mayor hacia las reacciones de desplazamiento debido a la rápida conversión de grupos alquilo livianos en olefinas.

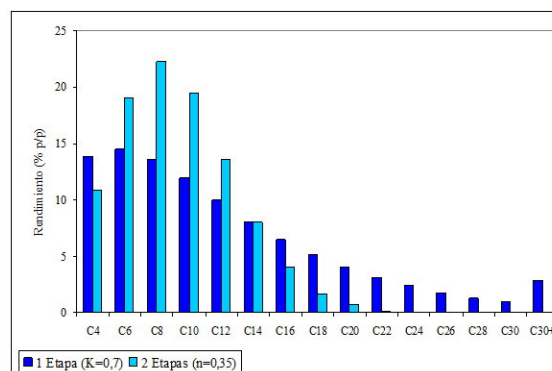


Figura 4. Distribución de productos con el proceso Chevron en una etapa y en dos etapas olefinas (Nexant, 2004)

En la Figura 5 se muestra un esquema simplificado de la tecnología Chevron en una etapa. El etileno comprimido a 230 bar y precalentado a 180C es llevado a la sección de reacción donde se pone en contacto

con una solución orgánica (solvente) y TEA (catalizador). En el reactor el TEA se añade secuencialmente a las moléculas de etileno, formando grupos alquilo lineales; simultáneamente los grupos alquilo son desplazados por el etileno para formar las α -olefinas. La reacción ocurre por lotes a una temperatura de 200°C aproximadamente y un tiempo de residencia de 15 min; la conversión por paso en cada reactor es de 60 – 70%. Los reactores son de tipo carcaza y tubos, con el fin de aprovechar la exotermicidad de la reacción para generar vapor de media presión (Nexant, 2004; Camara, 2013).

El efluente del reactor es una mezcla homogénea de α -olefinas, etileno no convertido, heptano, TEA y pequeñas cantidades de vinilideno y olefinas ramificadas. El etileno no convertido es separado en una unidad flash y recirculado al reactor para aumentar la conversión global. La corriente líquida del flash es pasada por una sección de hidrólisis donde el catalizador reacciona con una solución al 50% p/p de hidróxido de sodio para formar una solución de aluminato de sodio, la cual es posteriormente separada de los hidrocarburos y llevada a facilidades de tratamiento de agua. La corriente orgánica es enfriada y secada antes de ser llevada a la sección de fraccionamiento.

Este proceso es poco flexible, sin embargo, un cambio en la temperatura de reacción puede generar un cambio de tendencia alrededor de los C₁₀, tal como se observa en la figura 6. Un incremento de temperaturas favorece las fracciones livianas (menor K).

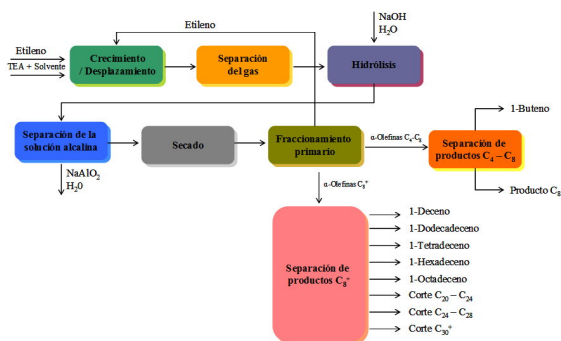


Figura 5. Diagrama de bloques de la tecnología de Chevron Phillips de producción de LAOs en una etapa

SHELL

El proceso shell, denominado Shell Higher Olefins

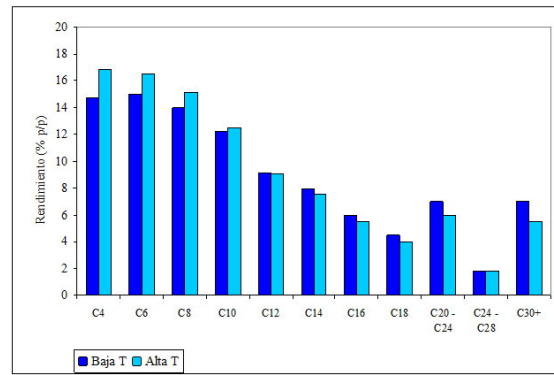


Figura 6. Distribución de productos con el proceso Chevron en una etapa para diferentes temperaturas olefinas (Nexant, 2004)

Process (SHOP), emplea diferentes químicas de proceso para corregir la distribución geométrica normal de los oligómeros del etileno. El esquema de reacción está basado en tres etapas fundamentales: oligomerización, isomerización y metátesis; en la Figura 7 se muestra un diagrama general.

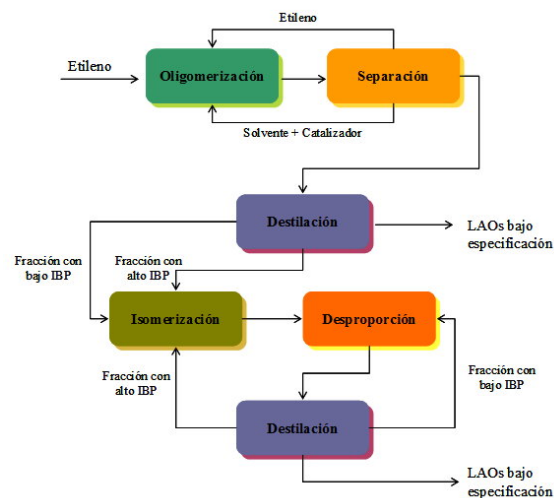


Figura 7. Esquema general del proceso de producción de α -olefinas de Shell

Oligomerización

El etileno es alimentado a la sección de reacción a 110 bar aproximadamente, donde se mezcla con una solución de 1,4-butanodiol que actúa como solvente del catalizador (complejo organometálico de níquel). El solvente no debe ser miscible en los productos finales de reacción. El reactor opera entre 80 – 120C y 70 – 130 bar. El calor generado por la reacción es retirado mediante la producción de vapor en reactor

de tipo tubo y carcaza. La tasa de oligomerización ($K = 0,72 - 0,78$) es controlada con la presión global del sistema y la concentración de catalizador en el solvente (Nirula, 1900; Camara et al., 2013; Fernald et al., 1970).

Los productos de reacción son separados, el etileno no convertido es comprimido y recirculado al reactor, mientras que la mezcla líquida es separada en ciclos de alta presión con el fin de recuperar la solución catalítica. Se estima que aproximadamente el 95 % de la mezcla solvente / catalizador y el 45 % de los hidrocarburos separados en esta primera etapa son recirculados (Nexant, 2004).

Dado que la corriente orgánica está aún contaminada con la solución catalítica, se pasa por una segunda etapa de separación donde se purifica hasta tener menos del 0,5 % de solvente. La corriente rica en solvente proveniente de las dos primera etapas de separación es recuperado en una corriente lateral de una torre de destilación. Para purificar totalmente la corriente orgánica se emplea una torre de lavado a 90 – 95C con solvente puro, el cual es inmisible en la fase orgánica producto.

La corriente orgánica lavada es llevada a un separador flash donde se obtiene un corte $C_2 - C_6$ por el tope y las olefinas pesadas por el fondo, las cuales son llevadas a un tren de separación para obtener olefinas $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$ y C_{20} ; y el corte C_{22}^+ para las unidades de isomerización y desproporción.

Isomerización y desproporción

La corriente orgánica proveniente de la unidad de oligomerización es purificada con adsorbentes para eliminar cualquier traza de catalizador y luego es pasada al tren de isomerización, el cual consiste en tres reactores en serie (dos en operación y uno en carga). El catalizador empleado es en base a óxido de magnesio.

La corriente isomerizada es alimentada luego a la sección de desproporción, donde las moléculas de cadena corta y larga reaccionan para producir una mezcla compleja de cadenas lineales pares e impares. Se desea una fracción $C_{11} - C_{15}$ que represente del 10 al 15% *p/p* del producto total. En la Figura 8 se muestra un ejemplo de este tipo de reacciones. Finalmente, luego de estas dos reacciones, se obtiene dos cortes, uno $C_{11} - C_{12}$ y otro $C_{13} - C_{14}$.

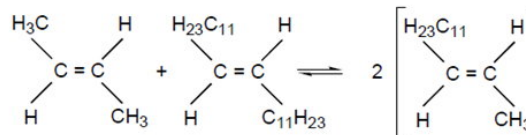


Figura 8. Reacción del tipo desproporción o metátesis de LAOs olefinas (Nexant, 2004)

INEOS

INEOS emplea un proceso modificado empleando una etapa catalítica y una estequiométrica, además de un reciclo de olefinas a la etapa de crecimiento, lo cual aumenta la producción de olefinas en el rango de carbono deseado, pero aumenta el grado de ramificación de las cadenas. Se emplea TEA como catalizador, el cual reacciona con tres grupos alquilo provenientes del etileno para comenzar el crecimiento de la cadena. Generalmente BP opera esta tecnología para obtener grandes cantidades de α -olefinas $C_4 - C_8$ (Nexant, 2004; Camara et al., 2013).

El catalizador de oligomerización es producido en dos etapas, en la primera se pone en contacto un slurry de aluminio con hidrógeno a altas presiones (12 bar) para obtener hidruro de dietilaluminio, que es luego puesto en contacto con etileno, en la segunda etapa para producir TEA (Shiraki et al., 1987; Lanier, 1974).. Este catalizador es empleado en dos reactores de oligomerización que operan en paralelo, en el primero ocurre la “etapa catalítica”; reacciones combinadas de crecimiento / desplazamiento que producen olefinas de bajo peso molecular. El segundo opera para favorecer reacciones de crecimiento de cadena y es la llamada “etapa estequiométrica” (Nexant, 2004; Camara et al., 2013). En la Figura 9 se muestra un esquema de bloques de la tecnología de INEOS.

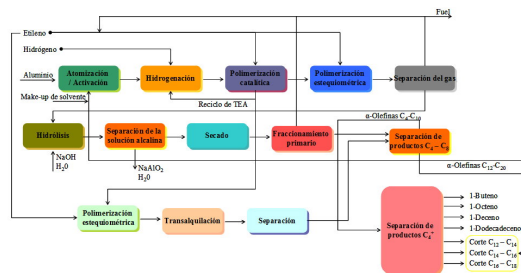


Figura 9. Esquema general del proceso de producción de α -olefinas de INEOS

Este proceso emplea dodeceno como solvente del catalizador, y dado que es difícil separar el TEA de este compuesto orgánico por destilación, se emplea la transalquilación de olefinas $C_4 - C_{10}$ en vez del desplazamiento de grupos alquilo como ruta para la regeneración del sitio activo.

Las α -olefinas $C_4 - C_8$ pueden ser purificadas o enviadas a la unidad de transalquilación para producir una mezcla en equilibrio de complejos de alquilaluminio $C_4 - C_8$ y α -olefinas $C_4 - C_{14}$. La fracción de olefinas libres es enviada a un tren de separación que consta de 10 columnas de destilación (Nexant, 2004; Nirula, 1990).

INEOS opera en dos etapas con un factor de oligomerización N de 3.5, lo cual genera gran selectividad hacia olefinas $C_6 - C_{10}$.

IDEMITSU

La tecnología Idemitsu emplean un catalizador de oligomerización basado en un complejo de $ZrCl_4 / TEA /$ anilina con ciclohexano como solvente. La reacción se lleva a cabo a $120C$ y 64 bar. A pesar de que la distribución de productos sigue un patrón geométrico similar a las tecnologías anteriores, con este sistema catalítico se obtiene alta actividad y baja formación de ceras. La culminación de la reacción se hace desactivando el catalizador con una solución alcalina de NaOH (Shiraki et al., 1987). En la Figura 10 se muestra un esquema de bloques de la tecnología de Idemitsu (Nexant, 2004; Nirula, 1990).

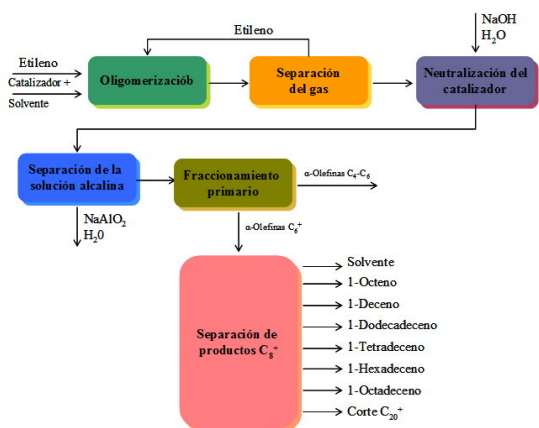


Figura 10. Esquema general del proceso de producción de α -olefinas de Idemitsu

EXXON MOBIL

La tecnología de Exxon Mobil produce α -olefinas

de calidad superior para ser empleadas como bases lubricantes, tienen alto índice de viscosidad, baja volatilidad y alta estabilidad térmica. El proceso contempla la obtención de olefinas $C_6 - C_{20}$ empleando temperaturas de reacción entre $110 - 180C$ y un catalizador de cromo soportado en silica. En la Figura 11 se muestra un esquema de bloques de la tecnología de Exxon Mobil (Exxon Mobil, 2014; Wu, 1988; Kuecheler et al., 2010).

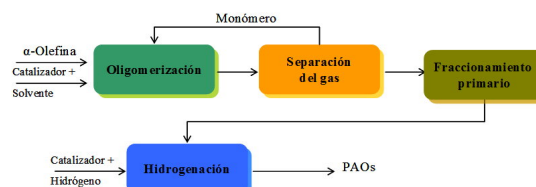


Figura 11. Esquema general del proceso de producción de α -olefinas de Exxon Mobil

Comparación técnico – económica de las tecnologías comerciales de producción de LAOs de rango completo.

En la tabla 1 se muestra una comparación técnica – económica de las tecnologías comerciales reportadas en esta investigación. Se observa que las tecnologías de Shell y BP tienen alta selectividad hacia la producción de PAOs, con un 12% y 19% de rendimientos respectivamente. En cuanto a los costos, resultó más rentable la de Chevron con una realización neta de $720\$/T$. No se encontraron datos para la comparación económica de la tecnología de Exxon Mobil.

1. Tecnologías emergentes de producción de LAOs de rango completo

Las principales tecnologías emergentes de producción de α -olefinas de rango completo incluyen las desarrolladas por el IFP, UOP, LINDE y DUPONT. En la tabla 2 se muestra un resumen de estos procesos.

La empresa LINDE tiene una unidad de demostración en Al Jubail, y esperan comercializar la tecnología en Arabia Saudita en el mediano plazo. Según las estimaciones de costos para plantas con capacidad de 150 MTMA de etileno, la tecnología emergente más económica de instalar sería la de UOP, con un factor de 800 \$ por tonelada de etileno procesada.

Tecnología	Chevron	Shell	INEOS	Idemitsu	Exxon Mobil
Reactor	Tubular, careza de 2.5m de diámetro por 12m de altura, serpentín de 0.5 m de diámetro por 17600m de largo. 3 reactores en paralelo operando y uno de respaldo.	Oligomerización: tres tanques en serie con recirculación de líquido, isomerización y desproporción, lecho fijo en serie, dos unidades operando y una en regeneración	Polymerización catalítica: tubular, careza de 3m de diámetro, tubos de 80m de largo por 0.04m de ancho. 2 reactores en paralelo operando y uno de respaldo. Polymerización, estiquiométrica: tipo educador	Tipo CSTR	Tipo tubo y careza
Capacidad (MTMA)	136000	318000			
Condiciones de operación	T = 204 °C, P = 205 bar	Oligomerización: T = 90°C, P = 105 bar. Isomerización y desproporción: T = 105 - 120 °C, P = 14 bar	Polymerización catalítica: T = 130°C, P = 205 bar. Polymerización estiquiométrica: T = 290°C, P = 15 bar	T = 100 - 150 °C, P = 25 bar	T = 100 - 180 °C, P = 1 bar
Tipo de proceso	Una etapa, K = 0.7	Tres etapas, K = 0.75	Dois etapas	Una etapa	Una etapa
Sistema catalítico	5% TEA en un solvente de α -olefinas C_{30}	Oligomerización: complejo de Ni en 1,4-Bisoxolona como solvente. Isomerización: aluminosilicato (ferrierita). Desproporción: Mo / Al ₂ O ₃	Complejo de TEA	Complejo de ZrCl ₄ / compuesto organometálico de TEA / base Lewis en un solvente aromático	Complejo de Cr / SiO ₂ en un solvente orgánico
Concentración de catalizador en el reactor (% p/p)					
Conversion por paso (%)	0.3	Oligomerización: 0.0125	-	-	-
Distribución de productos (% p/p)	C ₄ : 13.9 C ₅ : 14.7 C ₆ : 13.7 C ₇ : 12.3 C ₈ : 10.2 C ₉ : 8.5 C ₁₀ : 6.8 C ₁₁ : 8.3 C ₁₂ : 7.1 C ₁₃ : 2.4 C ₁₄ : 12.5 C ₁₅ : 5.1	Oligomerización: 80% Isomer / Diisoprop C ₄ : 9.9 C ₅ : 11.1 C ₆ : 11.1 C ₇ : 10.5 C ₈ : 9.5 C ₉ : 8.3 C ₁₀ : 7.1 C ₁₁ : 6.2 C ₁₂ : 26.4	Polimerización catalítica: 40% C ₄ : 11.3 C ₅ : 13.9 C ₆ : 21.7 C ₇ : 19.0 C ₈ : 13.6 C ₉ : 8.4 C ₁₀ : 4.4 C ₁₁ : 2.1 C ₁₂ : 0.8	C ₄ : 14.9 C ₅ : 15.4 C ₆ : 14.1 C ₇ : 41.3 C ₈ : 14.3 C ₉ : 16.4 C ₁₀ : 11.3 C ₁₁ : 7.9 C ₁₂ : 6.7 C ₁₃ : 4.5	C ₄ : 4.8 C ₅ : 7.9 C ₆ : 20.5 C ₇ : 19.9 C ₈ : 16.4 C ₉ : 11.3 C ₁₀ : 6.7 C ₁₁ : 4.5
Capacidad (MTMA)	135.0	180.0	318.0	60.0	-
OSR (MMS)	66.0	106.8	169.8	50.0	-
OSR (MMS)	30.4	57.1	67.5	20.0	-
Capital total de inversión (MMS)	97.0	163.9	237.2	87.6	-

Tabla 1. Comparación técnica-económica de las tecnologías comerciales de producción de LAOs.

2. Catalizadores empleados en la producción en LAOs de rango completo

La mayoría de los procesos comerciales de producción de LAOs de rango completo están basados en la catálisis homogénea; sin embargo, dese hace décadas se han introducido algunos concepto que emplean catalizadores heterogéneas.

En catálisis homogénea han sido introducidos diferentes metales, para producir complejos que favorecen la

Tecnología	AXENS ALPHA-SELECT®	UOP LINEAR - I®	SABIC / LINDE ALPHA - SABLIN®	DUPONT VERSIPOL®
Catalizador	Zr(OBu) ₄ / Sesquicloruro de etilaluminio	NiCl ₂ / NaBH ₄	Complejo Zirconio / Aluminio	Complejo Hierro / Cobalto
Solvente	Tetrahidrofurano / n-Heptano	-	-	1-Hexeno o Tolueno
Tipo de proceso	Una etapa	Una etapa	Una etapa	Una etapa
Factor de polimerización	K = 0.4 - 0.5	K = 0.55 - 0.67	K = 0.45 - 0.75	-
Operación del reactor	T = 100 - 150 °C P = 70 - 90 bar	T = 60 - 93°C P = 70 - 100 bar	T = 60 - 100 °C P = 20 - 30 bar	T = 180°C
Distribución de productos	55% C ₄ , C ₆ 27% C ₈ , C ₁₀ 14% C ₁₂ , C ₁₄ 4% C ₁₆ , C ₁₈	32% C ₄ , C ₆ 28% C ₈ , C ₁₀ 18% C ₁₂ , C ₁₄ 12% C ₂₀ , C ₂₄	13% C ₄ , C ₆ 27% C ₈ , C ₁₀ 25% C ₁₂ , C ₁₄ 17% C ₁₆ , C ₁₈ 18% C ₂₀ , C ₂₈	C ₄ - C ₃₀
Conversion por paso	80 - 85 %	-	-	0.65
Capacidad (MTMA)*	150	150	150	-
Capital total de inversión (MMS)	132.4	118.9	126.1	-

Tabla 2. Resumen de las características principales de las tecnologías emergentes de producción de LAOs de rango completo (Nexant, 2004; Camara et al., 2013; Kuecheler et al., 2010; Fritz & Muschelnautz, 2002)

oligomerización del etileno. Por ejemplo, Mingxing et al., 2000, investigaron las propiedades catalíticas de una serie de cuatro complejos tipo diimina de hierro (II):

- (1) Fe(salphen) (*salphen* = N,N' - *o*fenilbis(salicildeniminato)).
- (2) Fe(salen) (*salen* = N,N' - *e*tilenbis(salicildeniminato))
- (3) FeCl₂ - (PhCH = *o*NC₆H₄H = CHPh)((N,N' - *o* - *fen*ilenbisbenzal))
- (4) Fe - Cl₂ - (PhCH = NCH₂CH₂N = CHPh)((N,N' - *o*etilenbisbenzal))

La reacción para la oligomerización del etileno se llevó a cabo usando la técnica estándar de Schlenk con atmósfera de nitrógeno empleando como cocatalizador, el etilaluminóxano (EAO). En el estudio se varió la temperatura de reacción (90-200 °C), la relación Al/Fe(50 – 400) y el tiempo de reacción. El EAO se obtuvo por la hidrólisis parcial de Et₃Al en tolueno con Al₂(SO₄)₃ * 18H₂O. Los resultados arrojaron un incremento proporcional en la actividad de los cuatro catalizadores con el aumento de la temperatura de reacción; sin embargo la selectividad hacia olefinas C₄ – C₁₀ decrece, esto se atribuye a la estabilidad de los complejos de diimina de hierro. La actividad aumento entre una relación Al/Fe de 50 – 200, y disminuyó luego de 3 horas de reacción. Concluyeron que los tratamientos con complejos de hierro II con EAO en tolueno, generan sitios catalíticos activos in situ para la oligomerización del etileno que favorecen la producción de olefinas ligeras.

Brooke y col., 1998, observaron una actividad mayor al 98%, en catalizadores de Fe y Co que incorporan ligandos voluminosos de piridinabisimina 1-3: 1. $[(2 - ArN = C(Me))_2 - C_5H_3N]FeCl_2$ ((Ar) = 2 - C_6H_4Me , 2. 2 - C_6H_4Et , 3. 2 - $C_6H_4(i - Pr)$), tridentados en la oligomerización del etileno. Los sistemas fueron activados con metilaluminoxano (MAO) en solventes de hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Observaron un aumento del rendimiento a α -olefinas con el aumento de la temperatura principalmente, y un alto TOF que va desde 1 hasta 105 h⁻¹ a 25 °C y 1 atm y desde 1,8 hasta 108 h⁻¹ a 90 °C y 600 psi.

Siedle y col., 1998, estudiaron el mecanismo de oligomerización de etileno en catalizadores formados por Cp₂ZrMe₂ y MAO en tolueno. Observaron que las cadenas de hidrocarburos impares eran más abundantes que las pares, con una relación C_{impar} / C_{par} de 2,6; de estas cadenas impares, el 96% representan hidrocarburos saturados lineales y de las pares, el 92% es mono-insaturado. En base a estos ensayos catalíticos, propusieron el mecanismo de reacción que se muestra en la Figura 12.

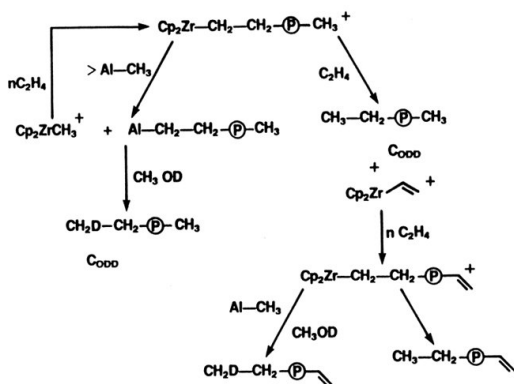


Figura 12. Mecanismo de reacción de la oligomerización de etileno con catalizadores homogéneos de Zr

En 2002, Carlini y col. evaluaron la reactividad por UV-VIS del complejo bis(salicilaldimina)Ni (II) con compuestos orgánicos de aluminio bajo atmósfera de etileno, eventualmente en presencia de un ligando de fosfina auxiliar. El comportamiento catalítico de los sistemas homogéneos preparados in situ a partir del complejo estudiado y diferentes co-catalizadores orgánicos de aluminio en la activación de etileno también se investigó. Los catalizadores mostraron buen desempeño con TOF hasta 105-107 h⁻¹, orientados principalmente a la oligomerización en lugar de a la

polimerización de etileno.

Años más tarde, Champouret y col., 2006, estudiaron dos nuevas clases de ligandos binucleares: bis(amino piridil) benceno (L1) (neutro) y bis(amino piridil) fenolato (L2)- (monoaniónico), como potenciales soportes para complejos homobimetálicos, con diferentes metales; Fe (II), Co (II), Ni (II) y Zn (II), cuya coordinación química favorece la formación de complejos con centros metálicos próximos unos de otros. Los sistemas con Ni y Co, mostraron una significativa actividad en la oligomerización del etileno luego de la activación del metilaluminoxano (MAO); con el Co se obtuvo principalmente α -olefinas, mientras que el Ni promueve estructuras ramificadas.

En sistemas heterogéneos se pueden obtener como productos de reacción los oligómeros deseados, además de una mezcla de olefinas, parafinas, cicloalcanos y aromáticos, y dicha distribución de productos está determinada tanto por las condiciones de reacción como por la naturaleza del catalizador. Quann y col., 1988, estudiaron la química de la oligomerización de olefinas sobre zeolitas tipo ZSM-5 a 200-300 °C y 30-100 bar, en un reactor tubular de lecho fijo; encontraron formación de productos de alto peso molecular incluyendo productos aromáticos y saturados a partir de la condensación de olefinas y de las reacciones por transferencia de hidruro.

Por otra parte, Yamamura y col., 1994, estudiaron la reacción de oligomerización del etileno a 400 °C y presión atmosférica, sobre una ZSM-5 de relación Si/Al 12, en un reactor de lecho fijo, obteniéndose un excelente rendimiento catalítico. En general, se ha encontrado que el incremento de la acidez en zeolitas como la ZSM-5 y la alta temperatura de reacción favorece la conversión; sin embargo, estas propiedades y condiciones reducen el tiempo de vida del catalizador debido a la formación de coque.

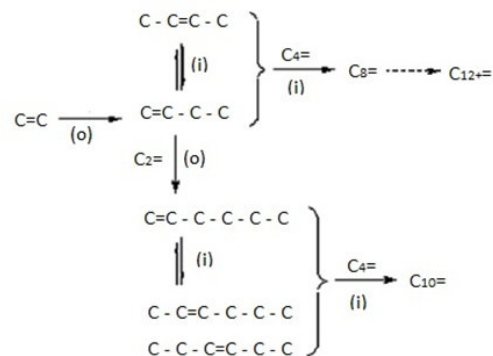
La naturaleza, estructura y composición de los productos adsorbidos a temperatura ambiente en la oligomerización del etileno sobre zeolitas ZSM-5 ácidas fue estudiado por Stepanov y col., 1998. Ellos combinaron las técnicas de Infrarrojo (IR) in-situ y Resonancia Magnética Molecular (RMN) C13 ex-situ, con la cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Los autores obtuvieron una mezcla de oligómeros C₅ - C₁₄, en donde los oligómeros adsorbidos se encontraban ligados a

los oxígenos estructurales formando alcoxy-especies, las cuales representaban el principal estado de adsorción de los oligómeros adsorbidos. La reactividad de los mismos estaba definida por la reactividad de los iones carbenio en el equilibrio.

El predominio de fragmentos de hidrocarburos lineales en la mezcla de los oligómeros formados parece estar definida por la estructura específica y las dimensiones de los canales de la zeolita. En este sentido, Ding y col., 2009, estudiaron la oligomerización del etileno sobre HZSM-5 a diferentes relaciones Si/Al (38 – 400), a 550 °C y 4 bar, en un reactor de lecho fijo. Ellos observaron elevada actividad para las zeolitas con alta densidad ácida, aunque un alto contenido de aluminio favorecen las reacciones secundarias.

Por otra parte, trabajos reportados por Klerk, 2005, muestran la evaluación de diferentes tipos de catalizadores en reactores de lecho fijo para la oligomerización de 1-hexeno. Los catalizadores preparados fueron MCM-41 y SiO₂/ Al₂O₃ amorfa, y fueron comparados con sólidos industriales como Mallinckrodt (SO₄²⁻/ZrO₂), UOP SPA No. 1 (ácido fosfórico en un catalizador Kieselguhr), H-ZSM-5, zeolita Y y zeolita Omega. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo entre 100 y 300 °C a presiones de 8 bar. Para las pruebas de 1-hexeno la desactivación para H-ZSM5 y la HY fue rápida, el SO₄²⁻/ZrO₂ presentó una mejor estabilidad, pero igualmente una rápida desactivación, el H-MCM-41 no fue reactivo. La adición del Cr en estos sólidos incremento la selectividad a fracciones de cadenas C₃₀+. La desactivación fue debida al bloqueo de los poros por los productos de oligomerización. Los productos de oligomerización se encontraban en su mayoría en el rango de destilados medios y el único catalizador que presentó una buena selectividad hacia aceites lubricantes fue el Cr/H-MCM-41.

En general, las reacciones catalizadas por sólidos dan lugar a una serie de reacciones secundarias que deben ser controladas para aumentar la selectividad hacia el producto deseado. En la Figura 13 se muestra un esquema simplificado de las principales reacciones que tiene lugar en la oligomerización de etileno sobre sólidos ácidos (Klerk, 2005).



- o) oligomerización sobre sitios del metal (Ni);
- i) isomerización, condensación sobre sitios ácidos

Figura 13. Mecanismo de reacción de la oligomerización de etileno con catalizadores heterogéneos ácidos (Klerk, 2005).

3. Aspectos de mercado de las LAOs

El crecimiento en la producción de LAOs a nivel mundial ha venido aumentando en los últimos años, tal como puede observarse en la Figura 14. Para el período 2006 -2020 se estima que la demanda mundial de LAOs tenga un incremento promedio anual de 3,5 % (Camara et al., 2013). Las estimaciones de demanda y oferta por región para el período 2012 – 2018 se detallan en la tabla 3 (Camara et al., 2013).

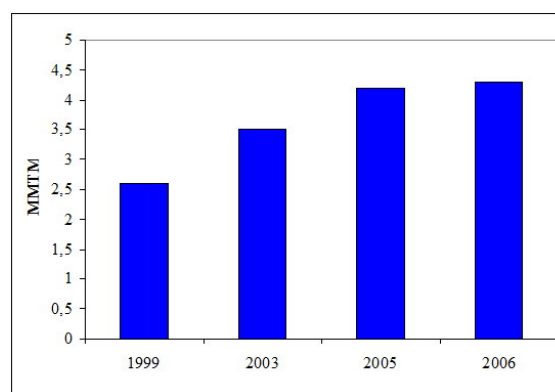


Figura 14. Producción mundial de LAOs para el período 1999 – 2006

En el año 2012, la producción mundial de α -olefinas lineales estuvo cerca de 3,5 MMTM, lo cual refleja un aprovechamiento de la capacidad instalada del 80 %. La región con mayor producción fue Norteamérica con el 50 %, seguida del Oriente Medio (19 %), Euro-

Región	Capacidad Anual (MTM)		Producción			Consumo Aparente (MTM)		Tasa de crecimiento del consumo aparente anual (%)
	2012	2018	2012 (MTM)	2012 (MTM)	2012 (MTM)	2012	2018	
Norteamérica	1889	3434	1722	200	272	1650	2003	3.3
Centro y Suramérica	-	-	-	68	-	68	100	6.6
Europa Occidental	730	730	574	242	163	653	678	0.6
Europa Central y Oriental	-	37	0	32	0	32	50	7.7
Oriente Medio	951	1251	676	202	373	505	725	6.2
África	594	594	397	5	255	347	355	0.9
Asia	138	173	122	341	30	433	516	3.0
China	50	50	40	45	9	76	100	4.7
India	0	35	0	66	0	66	90	5.3
Japón	88	88	82	16	21	77	67	-2.3
República de Corea	0	0	0	52	0	52	57	1.5
Singapur	0	0	0	50	0	50	65	4.5
Taiwan	0	0	0	14	0	14	17	3.3
Tailandia	0	0	0	98	0	98	120	3.4
Oceanía	-	-	-	8	-	8	10	3.8
Total	4282	6199	3471	1098	1073	3496	4237	3.3

Los datos fueron tomados para la producción de las alfa-olefinas C4 en todas las regiones, excepto en Europa Occidental

Tabla 3. Estimaciones de producción y consumo de LAOs por región para el período 2012-2018 (Camara et al., 2013).

pa Occidental (17%) y África (11%) (Nirula, 1990). En cuanto al consumo de LAOs para la producción de PAOs (C10-C12), las estimaciones para el período 2012 – 2018 reflejan un crecimiento de 25%, centrado principalmente en estas dos regiones, tal como se detalla en la tabla 4.

Región	Consumo de LAOs (MTM)	
	2012	2018
Norteamérica	225	298
Centro y Suramérica	-	-
Europa Occidental	219	246
Europa Central y Oriental	0	10
Oriente Medio	0	0
África	0	0
Japón	-	-
Resto de Asia*	-	-
Oceanía	-	-
Total	444	554

* Incluye China, India, República de Corea, Singapur, Taiwan y Tailandia

Tabla 4. Estimaciones del consumo de LAOs para la producción de PAOs por región para el período 2012-2018 (Camara et al., 2013).

4. Aspectos de mercado de las PAO's

La producción de PAOs estuvo centrada principalmente en la región de Norteamérica, hasta el 2006 cuando entran en operación plantas en Europa Occidental. En la Figura 15 se muestra el histórico de producción desde el año 1990 hasta el 2012, con estimaciones para el año 2013 (Camara et al., 2013).

En la tabla 5 se resume la capacidad de producción de PAOs por empresa en Norteamérica y Europa Occidental. Se observa que las PAOs de alta viscosidad son fabricadas principalmente por ExxonMobil en Norteamérica, mientras que en Europa Occidental la

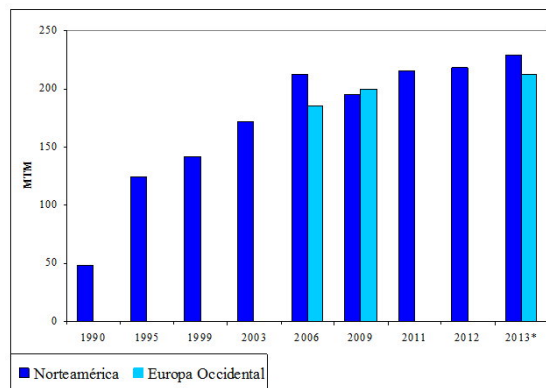


Figura 15. Producción de PAOs por región para el período 1990 – 2009

empresa líder es INEOS Oligomers; su uso principalmente es para producir bases lubricantes sintéticas. En cuanto a los precios, se han mantenido relativamente constantes desde los años 90. En la Figura 16 se observa el histórico en Norteamérica para el período 1991 – 2013.

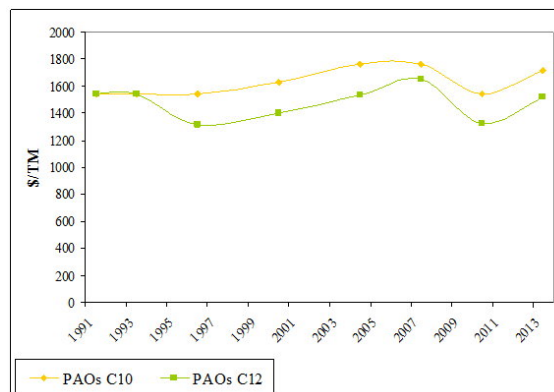


Figura 16. Histórico de los precios de PAOs C₁₀ y C₁₂ en Norteamérica para el período 1991 – 2013

5. Conclusiones

- Las tecnologías maduras de producción de LAOs de rango completo incluyen la de Chevron, Shell, Ineos, Idemitsu y Exxon Mobil; mientras que en las emergentes se encuentran la del IFP, UOP, Linde y DuPont.
- Los procesos comerciales de producción de LAOs emplean catálisis homogéneas. Han sido estudiados catalizadores heterogéneos en base a zeolitas pero no presentan buena selectividad.

Compañía	Ubicación de la planta	Capacidad Anual* (MTM)	Observaciones
NORTEAMÉRICA			
BP	Pasadena, Texas	15	PAOs de alta viscosidad
Dow Chemical	Elmira, Ontario, Canadá	15,8	PAOs de alta viscosidad
Chevron Phillips Chemical Company LP	Baytown, Texas	48	PAOs de baja viscosidad ($C_8 - C_{10}$). En el primer trimestre del 2011 la empresa introdujo la línea Synfluid® de alta viscosidad.
ExxonMobil Chemical Company	Baytown, Texas	50	PAOs de baja viscosidad ($C_8 - C_{10}$). En el 2011 comenzó la construcción de una planta de 50 MTM, se esperaba que estuviera lista para el 2013.
ExxonMobil Chemical Company	Beaumont, Texas	84,5	PAOs de baja y alta viscosidad
INEOS Americas, LLC	Deer Park, Texas	78	-
Total Norteamérica		291,3	
EUROPA OCCIDENTAL			
Dow Chemical	Asterdam, Holanda	10	PAOs de alta viscosidad
Chevron Phillips Chemical Company LP	Beringen, Belgica	60	PAOs de baja viscosidad
ExxonMobil Chemical Company	Gravenchon, Francia	60	PAOs de baja viscosidad
INEOS Oligomers	Feluy, Belgica	126	-
Total Europa Occidental		256	
Total		547,3	

* Para mediados del 2013

Tabla 5. Empresas fabricantes de PAOs en Norteamérica y Europa Occidental (Camara et al., 2013).

- Los rendimientos del corte $C_8 - C_{10}$ usado para la producción de PAO en las tecnologías maduras está en el rango de 20 – 35 % p/p, siendo la más selectiva la de INEOS.
- La utilización de la capacidad instalada para la producción de PAO en el 2012 fue de 85 %.
- La demanda de PAO será impulsada por las restricciones en las normas de emisiones, que obligaran a usar lubricantes de mejor calidad.

Bibliografía

Belov, G. & Matkovsky, P. E. (2010). Processes for the Production of Higher Linear α -Olefins. *Petroleum Chemistry*. 50 (4): 283–289.

Brooke L. (1998). Iron-Based Catalysts with Exceptionally High Activities and Selectivities for Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 120: 7143-7144

Camara, E. et al. (2013). *Chemical Economics Handbook: Linear alpha – Olefins*. IHS Chemical. Londres.

Carlini, C. et al. (2002). Ethylene oligomerization by novel catalysts based on

bis(salicylaldiminate)nickel(II) complexes and organoaluminum co-catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 231: 307 – 320.

Champouret Y. et al. (2006). Spatially Confined M2 Centers (M = Fe, Co, Ni, Zn) on a Sterically Bulky Binucleating Support: Synthesis, Structures and Ethylene Oligomerization Studies. *Inorg. Chem.* 45(24): 9890-9900.

Ding, X. et al. (2009) Effect of acid density of HZSM-5 on the oligomerization of ethylene in FCC dry gas. *J. of Natural Gas Chem.* 18 (2): 156-160.

ExxonMobil. Group IV Basestocks. Disponible en: http://utsrus.com/documents/seminary_doklady. Fecha de consulta: 30/07/2014.

Fernald, H. et al. (1970). Process for Converting Ethylene to Normal Alpha Olefins. US 3,721,719.

Flego, C. & Perego, C. (2005). Process for Obtaining a Diesel Cut Fuel by the Oligomerization of Olefins or their Mixtures. US Patent 6914165.

Fritz P. & Muschelnautz. (2002). ALPHA – SABLIN®: New Competitive Technology Report for Alpha Olefins Production. European Petrochemicals Technology Conference. Rumania.

Klerk, A. (2005). Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalyst. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 44(11): 3887-3893.

Lallemand, M. et al. (2006). Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites. *Appl. Catal. A: General*. 301(2): 196-201.

Louret, S. et al. (2008). Process for Preparing a Gas Oil by Oligomerization. US 7,476,773.

Kuecheler, K. et al. (2010). Olefin Oligomerization US 7,678,953.

Lanier, C. (1974) Process for the production of olefins. US 3,789,081.

Lanier, C. (1975). Process for the production of olefins. US 3,906,053.

Mingxing, Q et al. (2000). Ethylene oligomerization by diimine iron_II/ complexes EAO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 160 (2): 243 – 247.

Nexant (2004). PERP Report: Alpha Olefins (02-03-4). Chem System. Nueva York.

Nirula, S. (1990). PEP: Linear Alpha Olefins 12C. SRI Consulting. California.

Quann, R. (1988). Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst. *J. Ind. & Eng. Chem.* 27(4): 565-570

Shiraki, Y. et al. (1987). A Process for Preparing Linear Alpha-Olefin. EP 0241596.

Siedle, A. et al. (1998). Mechanism of olefin polymerization by a soluble zirconium catalyst *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 128 (1-3): 257-271.

Stepanov, A. et al. (1998). The Nature, Structure, and Composition of Adsorbed Hydrocarbon Products of Ambient Temperature Oligomerization of Ethylene on Acidic Zeolite H-ZSM-5. *J. of Catal.* 178 (2): 466–477.

Wu, M. (1988) Process for manufacturing olefinic oligomers having lubricating properties. US 4827073.

Yamamura, M. et al. (1994). Synthesis of ZSM-5 zeolite with small crystal size and its catalytic performance for ethylene oligomerization. *Zeolites*. 14(8): 643-649.