



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013012708-2 B1



(22) Data do Depósito: 27/09/2011

(45) Data de Concessão: 06/11/2018

(54) Título: "MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO CONTENDO OLEFINA E AMINA."

(51) Int.Cl.: C07C 7/04.

(30) Prioridade Unionista: 23/11/2010 EP 10 192247.4.

(73) Titular(es): LINDE AG; SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION.

(72) Inventor(es): WOLFGANG MÜLLER; MARCO HAFF; ANTON WELLENHOFER; ANINA WÖHL; HEINZ BÖLT; ANDREAS MEISWINKEL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2011004828 de 27/09/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/069104 de 31/05/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/05/2013

(57) Resumo: MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO CONTENDO OLEFINA E AMINA. A presente invenção refere-se a um método para a purificação de uma corrente de hidrocarboneto contendo alfa olefinas lineares, seus isômeros e, pelo menos, uma amina orgânica, as alfa olefinas lineares, isômeros e a amina tendo pontos de ebulição sob pressão atmosférica que diferem no máximo por 5°C, compreendendo a etapa de remover uma maior quantidade de amina orgânica da corrente de hidrocarboneto por destilação, em que a destilação é realizada para sair, em conjunto com a amina, entre 5% e 95% em peso dos isômeros, baseado na quantidade total dos isômeros na corrente de hidrocarboneto, são removidos da corrente de hidrocarboneto em uma fração de amina/rica em isômeros.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO PARA PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETO CONTENDO OLEFINA E AMINA".

Relatório Descritivo

5 A presente invenção refere-se a um método para a purificação de uma corrente de hidrocarboneto contendo alfa olefinas lineares, seus isômeros, e pelo menos uma amina orgânica.

 Na indústria química, os processos são frequentemente conduzidos resultando em um produto de corrente de saída ou uma corrente de
10 alimentação para uma unidade de processo compreendendo hidrocarboneto e aminas. Um exemplo da mesma é a corrente de saída de um reator utilizado para a preparação de alfa olefinas lineares por oligomerização de etileno. As alfa olefinas lineares produzidas são depois separadas em diferentes frações para posterior uso ou comercialização. Muitas vezes, uma amina é
15 adicionada durante o processo de oligomerização ou é adicionada a um sistema de tubos de saída do reator. Tais processos são, por exemplo, descritos na US 5.811.619 ou no WO 2009/09514 7. Em outros processos, as aminas são utilizadas como inibidores de corrosão ou para o ajuste do valor do pH.

20 Em muitos casos, é difícil remover a amina orgânica da corrente de hidrocarboneto ou frações da mesma, por meio de destilação uma vez que os pontos de ebulição da amina e a corrente de hidrocarboneto e, especialmente, frações das mesmas, são muito próximos. Por exemplo, n-dodecil amina (ADD) é muitas vezes adicionada em um processo de oligomerização,
25 que após o fracionamento do produto, finalmente, acaba na fração de produto C₁₄-LAO. O mesmo é verdade para a adição de 2-etil-hexil-amina, que tem um ponto de ebulição muito próximo de C₁₀-alfa olefinas lineares.

 Devido aos pontos de ebulição próximos das aminas, as alfa olefinas lineares e os seus isômeros, foi até agora assumido que as aminas não
30 podem ser removidas por destilação.

 Várias técnicas anteriores estão disponíveis descrevendo que uma simples destilação convencional é excluída para misturas de separação de

componentes tendo pontos de ebulição muito próximos. Também destilação azeotrópica ou de extração, que são bem conhecidas na moderna tecnologia, não podem ser utilizadas para estes propósitos, pois nenhum agente de formação de azeotropo adequado ou agente de extração pode ser identificado até agora.

Desse modo, presentemente nenhum método comercialmente disponível é conhecido para a remoção de uma amina de uma respectiva corrente de hidrocarboneto. A comparavelmente elevada concentração de amina na corrente do produto complica a sua remoção.

Como consequência disto, no pedido de patente europeia não publicado 09 006 159.9, um método para a remoção de uma amina orgânica de uma corrente de hidrocarboneto foi desenvolvido em que a amina contida na corrente de hidrocarboneto reage com um ácido, e formada em um sal de amina. Subsequentemente, o sal de amina formado pode ser extraído em uma fase aquosa.

No entanto, este método resulta em fábricas com custos de investimento considerável sobutilização de materiais resistentes ao ácido de construção.

Descobriu-se ainda, que a corrente de hidrocarboneto, que é uma corrente de saída de um reator para a preparação de alfa-olefinas lineares (LAO), ou uma fração da mesma, contém entre alfa-olefinas lineares também seus isômeros, isto é, isômeros com ligações duplas internas e/ou isômeros ramificados, os quais também têm de ser separados das alfa-olefinas lineares desejadas para melhorar a pureza das LAO's.

A separação de uma corrente de hidrocarboneto através da reação da amina orgânica com um ácido, tal como descrito em EP 09 006 159.9, iria manter tais isômeros na corrente de hidrocarboneto de modo a que a qualidade das alfa olefinas lineares, o principal produto desejado, não é significativamente melhorada.

É desta maneira um objetivo da presente invenção prover um método para a purificação de uma corrente de hidrocarboneto contendo alfa-olefinas lineares, seus isômeros, e pelo menos uma amina orgânica, que

supera os inconvenientes da técnica anterior. Especialmente, o método deve ser provido o qual evita os requisitos de elevados custos de investimento altos e o uso de materiais de construção resistentes ao ácido, como também um método que remove uma quantidade significativa de isômeros do produto final de alfa-olefinas lineares desejado.

Este objetivo é conseguido através de um método para a purificação de uma corrente de hidrocarboneto contendo alfa olefinas lineares, seus isômeros, e pelo menos uma amina orgânica, as alfa olefinas lineares, os isômeros e a amina com pontos de ebulição sobpressão atmosférica, que diferem em não mais de 5° C, compreendendo a etapa de remover uma grande quantidade da amina orgânica da corrente de hidrocarboneto, por destilação, em que a destilação é realizada para que, em conjunto com a amina, entre 5% e 95% em peso de isômeros, com base na quantidade total dos isômeros na corrente de hidrocarboneto, são removidos da corrente de hidrocarboneto em uma fração de amina/rica em isômeros.

A fração de amina/rica em isômero pode estar nos produtos de topo ou nos produtos de fundo de destilação.

De preferência, os pontos de ebulição, sobpressão atmosférica de alfa olefinas lineares, seus isômeros e a amina orgânica diferem em não mais de 3° C, de preferência de 0,5 - 3° C.

Como um mínimo, 5% em peso dos isômeros devem ser, preferivelmente, removidos junto com a amina. De preferência, aproximadamente 80% dos isômeros devem ser removidos em conjunto com a amina. Mais preferivelmente cerca de 95% dos isômeros deve ser removido em conjunto com a amina.

Mais preferido, a destilação é realizada sobpressão atmosférica.

Em uma modalidade, uma coluna de destilação é utilizada para remover a maior quantidade de amina orgânica, de preferência tendo de 50 a 100 placas teóricas.

Ainda preferido, a corrente de hidrocarboneto contém como principais constituintes alfa olefinas lineares C₁₀ e os seus isômeros e/ou alfa olefinas lineares C₁₄ e os seus isômeros.

Em ainda uma modalidade preferida, a fração de amina/rica em isômeros é adicionalmente separada pela remoção da amina orgânica contida na mesma, através da conversão com um ácido e formando um sal de amina, extraíndo o sal de amina formado em uma fase aquosa, e, opcionalmente, isolando a amina orgânica.

Além disso, a separação da amina orgânica é, de preferência, em uma batelada ou uma operação contínua.

Ainda preferido é que a fração de amina/rica em isômeros seja reciclada para uma seção de reação de uma fábrica de oligomerização, sem separação prévia.

Finalmente, é preferível que a amina orgânica isolada seja reciclada para uma seção de reação de uma fábrica de oligomerização.

Surpreendentemente, descobriu-se que o método da invenção para purificação de uma corrente de hidrocarboneto contendo alfa-olefinas lineares, seus isômeros e amina orgânica provê, finalmente, a possibilidade de remoção significativa da amina e os isômeros para melhorar a pureza dos produtos de alfa-olefina linear desejados. Além disso, o método inventivo evita a necessidade de materiais de construção resistentes ao ácido, uma vez que nenhum ácido para a formação do sal com a amina é necessário ser adicionado.

Para a presente invenção, é essencial que, por aplicação de uma etapa de destilação convencional para a remoção da amina, simultaneamente, uma certa porção dos isômeros seja removida juntamente com a amina na fração de amina/rica em isômeros. Como resultado, o método do invento provê um produto de hidrocarboneto de alfa olefinas lineares, que pode ser comercializado, sem qualquer restrição devido ao seu teor de amina. Além disso, o método inventivo permite a remoção fácil e suficiente da amina da corrente de hidrocarboneto. Adicionalmente, os custos para a amina utilizada nos respectivos processos de reação química, podem ser consideravelmente reduzidos, uma vez que a amina pode ser recuperada e reciclada.

Supõe-se que os isômeros contidos na corrente de hidrocarboneto podem atuar como um agente de extração (interno) na etapa de destilação, resultando em uma destilação extrativa sem a necessidade de adicionar um agente de extração externa específico.

5 Isto é especialmente verdadeiro para um método para a preparação de alfa-olefinas lineares, como descrito acima, em que uma amina orgânica é adicionada ao reator de oligomerização e/ou em um sistema de tubo de saída do reator.

Desse modo, em uma modalidade mais preferida da invenção, o
10 método para purificação é, vantajosamente, embebido em um método para a preparação de alfa-olefinas lineares (LAO) por oligomerização de etileno, de preferência na presença de um solvente e um catalisador, compreendendo as etapas de alimentação de etileno em um reator de oligomerização, oligomerizando o etileno no reator, removendo uma corrente de saída do reator
15 compreendendo alfa-olefinas lineares do reator através de um sistema de tubos de saída do reator, opcionalmente, transferindo a corrente de saída do reator para uma desativação do catalisador e uma etapa de remoção, e, opcionalmente, desativando e removendo o catalisador do fluxo de saída do reator, em que pelo menos uma amina orgânica é adicionada ao reator de
20 oligomerização e/ou no sistema de tubos de saída do reator. A corrente de saída do reator ou uma fração da mesma pode ser tomada como a corrente de hidrocarboneto da presente invenção.

A este respeito, é preferido que a oligomerização seja realizada na presença de um catalisador compreendendo um componente de zircônio
25 e um componente de organo alumínio, de preferência um componente de zircônio tendo a fórmula $ZrCl_{4-m}X_m$, em que $X = OCOR$ ou OSO_3R' com R e R' sendo, independentemente, alquila, alceno e fenila, e em que $0 \leq m \leq 4$, e em que o composto de organo alumínio é de preferência $Al(C_2H_5)_3$, $Al_2Cl_3(C_2H_5)_3$, $AlCl(C_2H_5)_2$ ou uma mistura dos mesmos.

30 O método inventivo pode ser aplicado, especialmente para as frações de LAO que incluem as respectivas aminas. As aminas podem ser, por exemplo, n-dodecil-amina, que é, depois normalmente obtida na fração

do produto C_{14} , e 2-etil-hexil-amina, que é normalmente obtida na fração C_{10} de um produto de oligomerização de LAO bruta fracionada.

Em uma modalidade preferida, a amina contida na amina/fração rica em isômero pode ser removida a partir do mesmo por reação com um
5 ácido, de um modo contínuo ou em uma operação em batelada e pode, depois, ser reciclada para a seção de reação de uma fábrica de LAO.

Alternativamente, a amina/fração rica em isômero pode ser reciclada para a seção de reação da fábrica LAO sem separação prévia para minimizar os requisitos de uma amina fresca. A fim de evitar a acumulação
10 de isômeros na fábrica, uma certa porção dessa fração tem depois de preferência ser purgada a partir da fábrica.

Características e vantagens adicionais do método da invenção irão agora tornar-se evidentes a partir da descrição detalhada de uma modalidade preferida.

15 Uma oligomerização de etileno para resultar em alfa olefinas lineares é realizada em um reator utilizando um catalisador compreendendo um componente de zircônio e um componente de organo alumínio, um processo que é bem conhecido na técnica. No reator de oligomerização e/ou no sistema de tubos de saída do reator uma amina orgânica é adicionada, no
20 presente exemplo, 2-etil-hexil-amina.

Depois de uma primeira etapa de fracionamento do produto LAO do reator de oligomerização uma fração crua de C_{10} é obtida compreendendo 1-deceno, como produto principal, amina orgânica e vários isômeros de deceno, tais como decenos internos e ramificados. A fração crua de C_{10}
25 possui a seguinte composição (em percentagem em peso):

1-deceno	90
Amina	3
Isômeros de Deceno	7

A fração C_{10} crua é depois encaminhada para uma coluna de destilação com 70 placas teóricas, operando à pressão atmosférica.

A destilação é operada em condições estacionárias estáveis de modo que uma certa porção dos isômeros C_{10} pode ser removida em con-

junto com a amina no produto de topo, dependendo da especificação individual requerida para a comercialização do produto C₁₀.

- 5 A destilação foi realizada sob pressão atmosférica para um momento específico. O produto de topo da coluna e o produto de fundo foram depois analisados para resultar nos seguintes graus de pureza:

	Produto de topo	Produto de fundo
1-deceno	22	97
Amina	25	1 ppm em peso
Isômeros de deceno	53	Equilíbrio

(Figuras geralmente dadas em % em peso. Figura para amina é 1 ppm em peso)

- 10 Desse modo, ficou provado que a amina pode ser removida da fração C₁₀ para um nível adequado, e, além disso, a pureza desse produto (produto de fundo da destilação) foi melhorada para 97 por cento em peso.

- 15 A análise do produto de topo e do produto de fundo é possível por meios bem conhecidos na técnica, por exemplo, por cromatografia gasosa. Como é óbvio para a pessoa versada na técnica, a análise das frações pode ser realizada no final do processo de destilação, ou pode ser feita pegando amostras da fração durante a destilação, por exemplo, sobre uma base em linha. Desse modo, o final da etapa de destilação pode ser fixado pelo operador, isto é, quando uma quantidade desejada de amina e/ou isômeros pode ser detectada no produto de topo.

- 20 As características descritas na descrição anterior e nas reivindicações podem, tanto separadamente como em qualquer combinação dos mesmos, ser material para realizar a invenção nas diversas formas dos mesmos.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para purificação de uma corrente de hidrocarboneto contendo alfa olefinas lineares, isômeros, e pelo menos uma amina orgânica, as alfa olefinas lineares, isômeros e a amina tendo pontos de ebulição sobressão atmosférica que diferem em não mais de 5°C, compreendendo a
5 etapa de remoção de uma grande quantidade de amina orgânica da corrente de hidrocarboneto, por destilação, em que a destilação é realizada de modo que, em conjunto com a amina, entre 5% e 95% em peso de isômeros, com base na quantidade total dos isômeros na corrente de hidrocarboneto são
10 removidos da corrente de hidrocarboneto em uma fração de amina/rica em isômeros da destilação.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que os pontos de ebulição sobressão atmosférica de alfa olefinas lineares, seus isômeros e a amina orgânica diferem em não mais de 3°C, de preferência de 0,5 -
15 3°C.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a destilação é realizada sob a pressão atmosférica.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que uma coluna de destilação é utilizada para remover a maior
20 quantidade da amina orgânica, de preferência tendo de 50 a 100 placas teóricas.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a corrente de hidrocarboneto contém como um dos principais constituintes alfa olefinas lineares C₁₀ e seus isômeros e/ou alfa olefinas
25 lineares C₁₄ e seus isômeros.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a fração de amina/rica em isômeros é ainda separada pela remoção da amina orgânica contida nela através da conversão com um ácido, formando um sal de amina, extraindo o sal de amina formado em uma
30 fase aquosa, e, opcionalmente, isolando a amina orgânica.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que a separação adicional da amina orgânica é em um lote ou uma operação contínua.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a fração de amina/rica em isômeros é reciclada para uma seção de reação de uma fábrica de oligomerização, sem separação prévia.

- 5 9. Método, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, em que a amina orgânica isolada é reciclada para uma seção de reação de uma fábrica de oligomerização.