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

(11) **BR 112012001656-3 B1**

(22) Data do Depósito: 28/05/2010

(45) Data de Concessão: 16/10/2018

(54) Título: MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE ALFA-OLEFINAS LINEARES

(51) Int.Cl.: C07C 2/30; C07C 11/02

(30) Prioridade Unionista: 24/07/2009 EP 09 009599.3

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

(72) Inventor(es): PETER M. FRITZ; HEINZ BÖLT; ANDREAS MEISWINKEL; CARSTEN TAUBE; FLORIAN WINKLER; VOLKER GÖKE; WOLFGANG MÜLLER; ANINA WÖHL; RICHARD SCHNEIDER; UWE ROSENTHAL; HELMUT FRITZ; BERND H. MÜLLER; NORMEN PEULECKE; STEPHAN PEITZ; BHASKAR REDDY ALURI; MOHAMMED AL-HAZMI; SHAHID MAJEED AZAM; FUAD MOSA; ABDULLAH AL-DUGATHIER

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/01/2012

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DE ALFA-OLEFINAS LINEARES".**

Descrição

[001] A presente invenção se refere a um método para preparação de alfa-olefinas lineares (LAO).

[002] Os processos para oligomerização de etileno utilizando catalisadores homogêneos são amplamente conhecidos. Por exemplo, a DE 43 38 414 C1 divulga um processo para a oligomerização de etileno para obter alfa-olefinas lineares, onde o etileno é cataliticamente convertido em um reator tubular vazio que utiliza um catalisador compreendendo um componente de zircônio e um componente de alumínio. O processo é vantajosamente realizado de um modo contínuo em que as correntes de saída gasosas e líquidas são obtidas. A corrente de saída líquida geralmente contém solvente, catalisador, etileno dissolvido e alfa-olefinas lineares. O catalisador pode ser preferivelmente desativado por cáustico. De preferência, o catalisador desativado também é extraído a partir da fase contendo solvente, etileno e alfa-olefinas.

[003] O DE 198 07 226 A1 divulga a desativação do catalisador de oligomerização com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (cáustico), em que o catalisador desativado é transferido da fase orgânica para a fase aquosa.

[004] A partir da experiência operacional, soube-se que a etapa de desativação deve ser executada rápida e eficazmente. Caso contrário, existe uma chance de degradação do produto por meio de reações colaterais indesejadas que têm influência sobre a pureza do produto. A eficiência de remoção do catalisador pode ser reforçada por dispositivos de mistura estáticos ou ativos. No entanto, estes sistemas acabaram por não ser ideais para a aplicação devido aos altos custos de instalação, respectivos requisitos de manutenção intensiva.

[005] Como outra desvantagem dos processos conhecidos observou-se que tanto a formação de cloretos orgânicos assim como de toluenos alquilados pela alquilação Friedel-Crafts ocorrem.

[006] É, portanto, um objetivo da presente invenção fornecer um método para a preparação de alfa-olefinas lineares que superam os inconvenientes da técnica anterior, especialmente para fornecer um método incluindo a desativação e remoção do catalisador resultando em uma melhor pureza do produto, supressão das reações colaterais indesejada, menos requisitos de energia para a mistura, nenhuma exigência de dispositivos de mistura sofisticados e que permite a limpeza on-line da tubulação e equipamento. Da mesma forma, a formação de cloretos orgânicos e de toluenos alquilados pela alquilação Friedel-Crafts deve ser evitada.

[007] Este objetivo é alcançado por um método para a preparação de alfa-olefinas lineares (LAO) mediante a oligomerização de etileno na presença de um solvente e catalisador homogêneo, compreendendo as etapas de:

(i) alimentar etileno, solvente e catalisador dentro de um reator de oligomerização,

(ii) oligomerizar o etileno no reator,

(iii) remover uma corrente de saída do reator que compreende solvente, alfa-olefinas lineares, etileno opcionalmente não reagido e catalisador do reator através de um sistema de tubulação de saída do reator,

(iv) administrar em doses pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de álcoois, polietileno glicóis, monoéteres de polietileno glicol, diéteres de polietileno glicol, poliaminas, aminas, amino álcoois e tensoativos,

(v) transferir a corrente de saída do reator contendo o aditivo para uma seção de desativação e remoção do catalisador, e

(vi) desativar o catalisador com cáustico e remover o catalisador desativado da corrente de saída do reator,

em que o tempo de permanência do aditivo na corrente de saída do reator antes da mistura com cáustico é de pelo menos 1 segundo, de preferência pelo menos 5 segundos, mais preferivelmente pelo menos 10 segundos.

[008] É preferível que o aditivo seja selecionado de MOR, HO-$(CH_2-CH_2)_n$-OH, HO-$(CH_2-CH_2)_n$-OR, RO-$(CH_2-CH_2)_n$-OR, R'_2N-$[(CH_2)_n]$-NR'_2, R'_3N, R'_2N-$[(CH_2)_n]$-OR' com M = metal alcalino, R = alquila ou arila, R´ = H, alquila ou arila e n = 3 - 300.

[009] De preferência, a amina é uma amina orgânica, de preferência uma amina primária, secundária, terciária ou cíclica, mais preferivelmente selecionada de t-butil amina, trietil amina, ciclopentil amina, t-octil amina, n-heptil amina, 2-heptil amina, hexil amina, 2-etilexil amina, diexil amina, 1,6-diamino hexano, tributil amina, 1,8-diamino octano, n-dodecil amina, 3-etileptil amina e tris-2-etil hexil amina.

[0010] Mais preferivelmente o aditivo é adicionado continuamente na corrente de saída do reator.

[0011] Em uma modalidade, o aditivo é adicionado em uma quantidade de 500 a 5000 ppm em peso com referência à taxa de fluxo da corrente de saída do reator.

[0012] A quantidade de dosagem é determinada pelas seguintes duas questões:

• A quantidade requerida em uma certa relação estequiométrica certo para o catalisador e as taxas de co-catalisador como introduzidas no reator de LAO

• A quantidade obtida a partir da experiência prática operacional a fim de realizar os efeitos de limpeza on-line descritos para a tubulação de saída do reator.

Ainda preferível, o aditivo é solúvel em uma fase orgânica

contendo alfa-olefinas lineares.

[0013] Em uma outra modalidade preferida o aditivo é substancialmente insolúvel ou possui uma baixa solubilidade em água ou uma mistura de água e cáustico.

[0014] O aditivo pode ser preferivelmente removido da corrente de saída do reator ou uma fração do produto mediante a destilação, extração, adsorção ou troca iônica.

[0015] Mais preferivelmente, o aditivo removido é reciclado na corrente de saída do reator quando removido do reator.

[0016] Em uma modalidade preferida, o aditivo é misturado com o fluxo de saída do reator por meio de um dispositivo de mistura, de preferência um misturador estático, um misturador dinâmico, um misturador supersônico ou um bocal de mistura Venturi.

[0017] É preferível que o catalisador compreenda um sal de zircônio de ácido orgânico e pelo menos um composto de organoalumínio.

[0018] Ainda preferível, o sal de zircônio tem a fórmula $ZrCl_{4-m}X_m$, em que X = OCOR ou OSO_3R' com R e R' sendo independentemente alquila, alceno ou arila, de preferência fenila, e em que $0 \leq m \leq 4$.

[0019] É ainda preferível que o pelo menos um composto de alumínio tenha a fórmula geral $R^1_nAl_{3-n}$ ou $Al_2Y_3R^1_3$, em que R^1 representa um grupo de alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono, Y representa Cl, Br ou I, n é qualquer número dentro da faixa de $1 \leq n \leq 2$.

[0020] Surpreendentemente, observou-se que a dosagem de um aditivo selecionado do grupo conforme divulgado acima para a corrente de saída do reator antes da mistura da corrente de saída do reator com cáustico aquoso somente sob certas condições muito específicas melhora significativamente a eficiência da seção de remoção de catalisador sem obter quaisquer reações colaterais indesejadas. Assim, a pureza do produto pode ser melhorada. Foi surpreendentemente observado que existe um tempo de permanência mínimo requerido para

o aditivo até que o seu impacto no sistema seja evoluído. Este tempo de permanência mínimo é de pelo menos 1 segundo.

[0021] Também foi observado que uma combinação simples de dosagem de amina e uma desativação cáustica de modo algum serão suficientes para a finalidade prevista. É uma característica principal da invenção que surpreendentemente um certo tempo de permanência mínimo entre a dosagem do aditivo e o cáustico é requerido.

[0022] Todos os aditivos divulgados são observados de serem responsáveis por evitar as alquilações Friedel-Crafts do solvente utilizado, assim como a formação de cloretos orgânicos, especialmente mediante a prevenção da formação de HCl que forma com LAOs os cloretos orgânicos, ou com os cloretos orgânicos formados e o solvente, de preferência tolueno, solventes alquilados.

[0023] Além disso, é importante observar que o local de adição do aditivo é essencial. Por exemplo, a dosagem de aditivo na corrente de cáustico não irá funcionar, assim como a mistura simultânea de todas as correntes, isto é, a corrente de aditivo, corrente de saída do reator e corrente de cáustico, não vai resolver todas estas questões. Antes, é absolutamente necessário que o aditivo seja introduzido na corrente de saída do reator próximo à saída do reator de LAO, com um tempo de permanência suficiente antes do ponto de mistura com a corrente de cáustico.

[0024] Sem desejar ser limitado a qualquer teoria, acredita-se que o aditivo utilizado no método da invenção pode reduzir a tensão interfacial entre a fase de LAO de hidrocarboneto e a fase cáustica aquosa, levando à formação de menores tamanhos de gotícula, e finalmente melhorando a solubilidade dos produtos de desativação do catalisador na fase cáustica aquosa.

[0025] Apenas no caso em que o aditivo é dosado na corrente de saída do reator como ilustrado, os seguintes benefícios podem ser

alcançados:

- a mistura eficaz de LAO/cáustico veio a ser muito mais fácil,

- as purezas do produto foram melhoradas devido à supressão de reações colaterais indesejadas,

- heterogeneidade e pontos críticos na etapa de mistura de LAO/cáustico não foram observados ainda, e

- requisitos de manutenção para um misturador são reduzidos.

- incrustação/entupimento de tubulação de saída do reator de LAO é evitada devido ao efeito de limpeza on-line (isto é, remoção de partículas de ferrugem e materiais das superfícies do equipamento e paredes do tubo, mediante a utilização dos efeitos de tensoativo).

[0026] Os aspectos e vantagens adicionais da presente invenção se tornarão agora evidentes a partir da descrição detalhada de uma modalidade preferida desta.

[0027] O etileno é oligomerizado em um reator adequado, por exemplo, um reator tubular vazio conforme divulgado na DE 43 38 414 C1, utilizando um catalisador que compreende um composto de zircônio e um componente de alumínio. Um componente de zircônio adequado é tetraisobutirato de zircônio, e um componente de alumínio adequado é sesquicloreto de etil alumínio.

[0028] A oligomerização é realizada sob condições (temperatura, pressão, etc.) conhecidas na técnica. O etileno, solvente e catalisador são introduzidos e a oligomerização é iniciada. A partir do reator, uma corrente de saída orgânica líquida é descarregada em um sistema de tubulação de saída do reator contendo solvente, por exemplo, tolueno, catalisador, etileno dissolvido no solvente, e alfa-olefinas lineares. A esta corrente de saída orgânica líquida é administrada em doses um aditivo selecionado do grupo de tensoativos não iônicos e aminas, por exemplo, n-dodecil amina. A mistura da corrente de saída do reator e

do aditivo é durante pelo menos 1 segundo, antes da adição de soda cáustica em uma seção de desativação e remoção de catalisador. No entanto, o tempo de permanência não deve ultrapassar um período de 100 segundos, visto que de outra maneira o aditivo já está desativado por sofrer de diferentes etapas de reação indesejada e perdeu a sua atividade pelos efeitos positivos previstos. O catalisador é então desativado por cáustico e removido da corrente de saída. A fase cáustica pode conter hidróxido de metal alcalino, de preferência NaOH e/ou KOH. Após a desativação o catalisador desativado estará presente na fase aquosa e poderá ser removido como é conhecido na técnica.

[0029] Após a seção de desativação e remoção do catalisador, a amina pode ser removida dos produtos de LAO (a corrente de saída do reator remanescente) mediante a destilação convencional, extração ou adsorção. Os traços remanescentes da amina nos produtos podem ser adicionalmente removidos por adsorventes de proteção adequados, dependendo da especificação requerida do produto.

[0030] A prevenção de alquilação Friedel-Crafts foi demonstrada pelas experiências que seguem:

Experiência de Laboratório No. 1: Experiência básica sem aditivo

[0031] No laboratório 20 mL de tolueno, 10 mL de 1-hexeno, 5 mL de solução de EASC e 20 mL de solução de ZrCl4 foram misturados em um frasco na temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio inerte.

[0032] Sob intensa agitação a mistura foi extinta com 50 mL de solução de hidróxido de sódio de 20 % em peso.

[0033] Depois a agitação foi desligada. Após a separação de fase da fase de hidrocarboneto e da fase aquosa por gravidade, a fase de hidrocarboneto foi analisada e apresentou altas quantidades de tolueno alquilado.

Experiência de Laboratório No. 2: Experiência com uma amina como um

aditivo (tempo de permanência de 30 segundos)

[0034] No laboratório 20 mL de tolueno, 10 mL de 1-hexeno, 5 mL de solução de EASC e 20 mL de solução de ZrCl4 e 1 mL de etilexil amina foram misturados em um frasco na temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio inerte durante 30 segundos.

[0035] Sob intensa agitação a mistura foi extinta com 50 mL de solução de hidróxido de sódio de 20 % em peso.

[0036] Depois a agitação foi desligada. Após a separação de fase da fase de hidrocarboneto e da fase aquosa por gravidade, a fase de hidrocarboneto foi analisada e não apresentou nenhum tolueno alquilado.

Experiência de Laboratório No. 3: Experiência com amina como um aditivo (adição simultânea)

[0037] No laboratório 10 mL de tolueno, 10 mL de 1-hexeno, 5 mL de solução de EASC e 20 mL de solução de ZrCl4 foram misturados em um frasco na temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio inerte. Em um segundo frasco 10 mL de tolueno e 1 mL de etilexil amina foram misturados.

[0038] Sob intensa agitação, ambas as misturas foram despejadas em uma solução de hidróxido de sódio 50 mL de 20 % em peso simultaneamente.

[0039] Depois a agitação foi desligada. Após a separação de fase da fase de hidrocarboneto e da fase aquosa por gravidade, a fase de hidrocarboneto foi analisada e apresentou um pouco de tolueno alquilado, mas menos do que na Experiência No. 1.

Experiência de Laboratório No. 4: Experiência com amina como um aditivo na solução de hidróxido de sódio

[0040] No laboratório 20 mL de tolueno, 10 mL de 1-hexeno, 5 mL de solução de EASC e 20 mL de solução de ZrCl4 foram misturados em um frasco na temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio

inerte.

[0041] Sob intensa agitação a mistura foi extinta com uma mistura de 50 mL de solução de hidróxido de sódio de 20 % em peso e 1 mL de etilexil amina.

[0042] Depois a agitação foi desligada. Após a separação de fase da fase de hidrocarboneto e da fase aquosa por gravidade, a fase de hidrocarboneto foi analisada e apresentou quase a mesma quantidade de tolueno alquilado como na Experiência No. 1.

[0043] Estas simples experiências confirmam claramente a importância e o efeito positivo da combinação de um aditivo e o cáustico para a prevenção de reações colaterais indesejáveis na secção de desativação e remoção de catalisador do processo de LAO. Torna-se claro que o efeito positivo do aditivo também é uma função do tempo de permanência do aditivo na corrente de saída do reator antes da mistura com cáustico.

[0044] A necessidade de um tempo de permanência adequado para a realização de um impacto positivo sobre a formação de tolueno alquila também pode ser vista no gráfico anexo, que foi preparado com base nas análises das experiências de laboratório.

[0045] Os aspectos divulgados na seguinte descrição e nas reivindicações podem, tanto separadamente quanto em qualquer combinação destes, ser material para a realização da invenção em suas diversas formas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparação de alfa-olefinas lineares (LAO) mediante a oligomerização de etileno na presença de um solvente e um catalisador homogêneo, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(i) alimentar etileno, solvente e catalisador dentro de um reator de oligomerização,

(ii) oligomerizar o etileno no reator,

(iii) remover uma corrente de saída do reator que compreende solvente, alfa-olefinas lineares, etileno opcionalmente não reagido e catalisador do reator através de um sistema de tubulação de saída do reator,

(iv) administrar em doses pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo em poliaminas, aminas e amino álcoois.

(v) transferir a corrente de saída do reator contendo o aditivo para uma seção de desativação e remoção do catalisador, e

(vi) desativar o catalisador com cáustico e remover o catalisador desativado da corrente de saída do reator; e

sendo que o tempo de permanência do aditivo na corrente de saída do reator, antes da mistura com cáustico, é de pelo menos 10 segundos e não ultrapassa um período de 100 segundos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aditivo é selecionado dentre $R'_2N-[(CH_2)_n]-NR'_2$, R'_3N, ou $R'_2N-[(CH_2)_n]-OR'$, sendo que R´ = H, alquila ou arila, e n = 3 - 300.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a amina é uma amina orgânica.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o aditivo é adicionado continuamente na corrente de saída do reator.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1 a 4, caracterizado pelo fato de que o aditivo é adicionado em uma quantidade de 500 a 5000 ppm em peso.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o aditivo é solúvel em uma fase orgânica contendo alfa-olefinas lineares.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o aditivo é substancialmente insolúvel ou possui uma solubilidade em água ou uma mistura de água e cáustico de menos do que 5 % molar.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o aditivo é removido da corrente de saída do reator ou uma fração do produto mediante a destilação, extração, adsorção ou troca iônica.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o aditivo removido é reciclado na corrente de saída do reator removida do reator.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o aditivo é misturado com a corrente de saída do reator por meio de um dispositivo de mistura.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um sal de zircônio de ácido orgânico e pelo menos um composto de organoalumínio.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o sal de zircônio apresenta a fórmula

$$ZrCl_{4-m}X_m,$$

na qual

X = OCOR ou OSO_3R', com R e R' sendo independentemente alquila, alceno ou arila, de preferência fenila, e

$0 \leq m \leq 4$.

13. Método, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto de alumínio apresenta a fórmula geral

$$R^1_nAl_{3-n} \text{ ou } Al_2Y_3R^1_3,$$

na qual

R^1 representa um grupo de alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono,

Y representa Cl, Br ou I, e

n é qualquer número dentro da faixa de $1 \leq n \leq 2$.