



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017003296-1 B1



(22) Data do Depósito: 21/08/2015

(45) Data de Concessão: 08/02/2022

(54) Título: MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE POLIBUTENO

(51) Int.Cl.: C08F 10/08; C08F 2/00; C08F 210/08; C08F 210/12.

(30) Prioridade Unionista: 22/08/2014 KR 10-2014-0109548.

(73) Titular(es): DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD..

(72) Inventor(es): KIM, MYEONG SEOK; PARK, MIN SUP; SEO, HYUNG JAE; LEE, SE HYUN.

(86) Pedido PCT: PCT KR2015008776 de 21/08/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/028123 de 25/02/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/02/2017

(57) Resumo: É divulgado um método para preparação de polibuteno, em que isobuteno em uma mistura de C4 é utilizado mais eficazmente, melhorando, dessa forma, a produtividade de polibuteno em comparação com um método convencional para preparação de polibuteno pela utilização de uma mistura de C4 convencional C4. O método para preparação de polibuteno compreende as etapas de: fornecimento de uma mistura de C4 a um reator de isomerização, em que (i) 1-buteno é isomerizado em 2-buteno por uma reação de isomerização de hidrogênio utilizando um catalisador de isomerização em uma zona de isomerização do reator de isomerização, e (ii) isobuteno e 2-buteno são separados por destilação fracional em uma zona de destilação fracional; fornecimento de uma mistura de C4 contendo 2-buteno que é separada no reator de isomerização para um reator de isomerização esquelética, em que uma parte de buteno normal é isomerizada de forma esquelética em isobuteno por uma reação de isomerização esquelética utilizando um catalisador de isomerização esquelética e a mistura de isomerização esquelética obtida é fornecida e reciclada para o reator de isomerização; e fornecimento de (i) uma matéria-prima contendo o isobuteno de alta concentração e que é separada do reator de isomerização e (ii) um catalisador (...).

"MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE POLIBUTENO".

RELATÓRIO DESCRIPTIVO

CAMPO TÉCNICO

[0001] A presente invenção refere-se a um método para preparação de polibuteno e, mais particularmente, a um método para preparação de polibuteno no qual isobuteno em uma mistura de C4 é utilizado muito eficazmente, assim, a produtividade de polibuteno é melhorada em comparação com um método convencional para preparação de polibuteno pela utilização de uma mistura de C4 convencional.

TÉCNICA ANTERIOR

[0002] Polibuteno é geralmente preparado pela polimerização de componente de olefina tendo um número de átomo de carbono de 4 (C4), os quais são produzidos durante um processo de degradação de hidrocarboneto, utilizando um catalisador do tipo Friedel-Craft e tendo um peso molecular médio numérico (Mn) de cerca de 300 a 5.000. Quando 1,3-butadieno é extraído dos materiais de hidrocarboneto C4, os quais são produzidos em processo de refino de petróleo (craqueamento de óleo pesado) ou Centro de Craqueamento de Nafta (NCC | *Naphtha Cracking Center*), o restante da matéria-prima inclui parafinas, tais como isobutano, butano normal (n-butano) e olefinas, tais como 1-buteno, 2-buteno e isobuteno. Dentre esses, a quantidade de isobuteno é de cerca de 20 a 50% em peso. O isobuteno é principalmente utilizado para preparação de polibuteno ou éter metil-t-butílico (MTBE | *methyl-t-butyl ether*) que é utilizado como um potenciador de número de octano. Visto que isobuteno, dentre os

componentes de olefina de C4, tem a mais alta reatividade, o polibuteno produzido é composto principalmente da unidade de isobuteno. Além disso, isobuteno é utilizado nos campos de petroquímico e especialidades químicas. Especialmente, isobuteno é utilizado para preparar ETB (Éter mono-t-butílico de Etileno Glicol), DETB (Éter mono-t-butílico de Dietileno Glicol) que é uma matéria-prima para a fabricação de um agente de limpeza eletrônico, DIB (Di-isobuteno), e IIR (Isobutylene Isoprene Rubber | Borracha de Isobutileno Isopreno).

[0003] Entretanto, devido ao recente desenvolvimento de gás de xisto, hidrocarbonetos C2 (etileno, etc.) ou hidrocarbonetos C3 (propileno, etc.) que foram obtidos de processos de pirólise de nafta, estão sendo fornecidos a um baixo preço. Devido a isso, a etapa de pirólise (processo) de nafta perde a competitividade, e o negócio de craqueamento de nafta está encolhendo e o fornecimento de isobuteno é diminuído. Assim, o preço de isobuteno está aumentando. Portanto, há uma demanda para o desenvolvimento de um método para utilizar e aumentar, de forma eficiente, isobuteno.

[0004] Enquanto isso, em uma fração de C4 produzida durante o craqueamento catalítico de óleo pesado em um processo de refino de petróleo e em um refinado de C4 gerado em um processo de pirólise de nafta, cerca de 20 a 35% de 1-buteno estão incluídos. O 1-buteno deteriora a produtividade de polibuteno, que torna difícil produzir polibuteno de alta qualidade (quantidade de vinilideno alta e quantidade de halogênio baixa). No passado, visto que o polibuteno foi

utilizado principalmente para preparação de adesivo, cola ou óleo de isolamento, o polibuteno convencional (Con.PB), que não é altamente reativo, foi utilizado principalmente. Entretanto, recentemente, um grupo polar é introduzido no polibuteno de modo que o polibuteno pode ser utilizado para preparação de um agente antidesgaste de óleo de motor, um melhorador de índice de viscosidade ou um detergente. Portanto, a demanda para polibuteno altamente reativo (HRPB | *high reactive polybutene*) está aumentando.

[0005] Um dos produtos bem conhecidos que têm o grupo polar é o anidrido poli-isobutenil succínico (PIBSA | *poly isobut enyl succinic anhydride*) que é preparado pela reação de polibuteno com anidrido maleico. A maioria dos detergentes combustíveis ou aditivos de óleo lubrificante é preparada pela utilização de PIBSA. O polibuteno altamente reativo, no qual a ligação dupla de polibuteno está localizada no final do polibuteno, reage diretamente com anidrido maleico, resultando em um alto rendimento de PIBSA. Por outro lado, no caso de um polibuteno convencional no qual a ligação dupla está localizada no interior do polibuteno, e em particular, o número dos grupos alquila substituído para a ligação dupla é grande, a reatividade do polibuteno é baixa devido ao impedimento estérico. Após cloração do polibuteno com gás de cloro, PIBSA é preparado pela reação do polibuteno clorado com anidrido maleico.

[0006] Uma maneira de aumentar a reatividade do polibuteno é localizar a ligação dupla no final da molécula para formar um grupo vinilideno. Polibuteno tendo uma

quantidade de vinilideno maior que 70% em mol (isto é, o número de grupos vinilideno com relação ao número total de ligações duplas é de 70%) é referido como um polibuteno altamente reativo. Polibuteno tendo uma quantidade de vinilideno de 40 a 70% em mol é referido como um polibuteno meio reativo (*MVPB / mid vinylidene polybutene*). Polibuteno tendo uma quantidade de vinilideno menor que 40% em mol é referido como um polibuteno de baixa reatividade. Para produção de polibuteno altamente reativo, geralmente, trifluoreto de boro (BF_3) é utilizado como um catalisador, e álcoois, éteres e similares são utilizados como cocatalisadores. Além disso, no caso de polibuteno convencional (polibuteno meio reativo e de baixa reatividade), e tricloreto de alumínio ($AlCl_3$), o catalisador é geralmente utilizado, que não induz a formação de ligação dupla nas posições terminais do polibuteno.

[0007] Em ambos polibutenos, convencional e altamente reativo, a qualidade do produto, a produtividade por unidade de catalisador e a produtividade por unidade de matéria-prima podem ser deterioradas devido ao buteno normal nas matérias-primas. Quanto maior a quantidade de isobuteno na matéria-prima, melhor a qualidade do produto, a produtividade por unidade de matéria-prima e a produtividade por unidade de catalisador. É preferível aumentar a quantidade de isobuteno na matéria-prima de modo a aumentar a quantidade de vinilideno no polibuteno produzido. O polibuteno altamente reativo que tem uma alta quantidade de vinilideno pode produzir um produto de alta qualidade tal

como um óleo lubrificante e um detergente de combustível. Também é preferível reduzir a quantidade de fluoreto no polibuteno produzido. O fluoreto é gerado do catalisador, e o componente de halogênio pode induzir uma corrosão do reator para preparação dos detergentes e dos lubrificantes. Para aumentar a produtividade por matéria-prima, para aumentar a produtividade por catalisador, ou para diminuir a quantidade de cloro no produto, é preferível aumentar a quantidade de isobuteno na matéria-prima.

[0008] Para remover 1-buteno que tem a maior influência na qualidade do polibuteno, a patente norte-americana nº 5.674.955 divulga um método para produção de um polibuteno pela utilização de uma matéria-prima contendo, pelo menos, 5% de 1-buteno e pela redução da quantidade de 1-buteno na matéria-prima inicial para 20% ou menos através do pré-tratamento da matéria-prima sob a condição de utilização de um catalisador de composto de halogênio e que, assim, é possível fabricar o polibuteno contendo uma alta quantidade de vinilideno e uma baixa quantidade de halogênio. Além disso, a patente norte-americana nº 6.207.115 divulga a hidrogenação seletiva de uma diolefina (butadieno, etc.) utilizando uma unidade de conversão de olefina (OCU | *olefin conversion unit*) e isomerização de 1-buteno para 2-buteno ao mesmo tempo. Dentre as matérias-primas iniciais, 1-buteno e isobuteno são difíceis de separar devido aos seus pontos de ebulição similares, mas as matérias-primas após isomerização podem ser facilmente separadas em isobuteno e 2-buteno utilizando a diferença no ponto de ebulição. No caso de OCU geral, 2-

buteno separado no fundo da coluna de destilação é relativamente alto no ponto de ebulação, assim é utilizado para preparar propileno pela reação com etileno e isobuteno separados na parte superior da coluna de destilação por causa do ponto de ebulação relativamente baixo ser utilizado para a produção de polibuteno.

[0009] Por outro lado, para preparar isobuteno de pureza alta, o isobuteno pode ser separado da mistura de C4. Por exemplo, o método de desidratação de álcool *t*-butílico (TBA | *t*-butyl alcohol) combinando uma reação de hidratação e uma reação de desidratação, o método de craqueamento de éter metil *t*-butílico (MTBE | metil *t*-butyl éter) em que metanol é adicionado ao isobuteno utilizando um catalisador ácido e então craqueado para obter isobuteno e desidrogenação de isobutano e assim por diante são bem-conhecidos, todos eles são caros e o preço do polibuteno é aumentado.

DIVULGAÇÃO

PROBLEMA TÉCNICO

[0010] Um objetivo da presente invenção é prover um método para preparação de polibuteno que pode reduzir o custo de produção e aumento da quantidade de produção do polibuteno ao utilizar ou aumentar eficazmente a quantidade de isobuteno em uma matéria-prima para preparação do polibuteno.

[0011] Outro objetivo da presente invenção é prover um método para preparação de polibuteno que pode produzir não apenas um polibuteno altamente reativo tendo uma quantidade alta de vinilideno e uma quantidade pequena de componente de halogênio, mas também um polibuteno convencional tendo uma

baixa quantidade de componente de halogênio.

SOLUÇÃO TÉCNICA

[0012] Para alcançar esses objetivos, a presente invenção provê um método para preparação de polibuteno, compreendendo as etapas de: fornecimento de uma mistura de C4 para um reator de isomerização, em que (i) 1-buteno é isomerizado em 2-buteno por uma reação de isomerização de hidrogênio, utilizando um catalisador de isomerização em uma zona de isomerização do reator de isomerização, e (ii) isobuteno e 2-buteno são separados pela destilação fracional em uma zona de destilação; fornecimento de uma mistura de C4 contendo 2-buteno que é separada no reator de isomerização para um reator de isomerização esquelética, em que uma parte do buteno normal é isomerizada de forma esquelética em isobuteno por uma reação de isomerização esquelética, utilizando um catalisador de isomerização esquelética, e a mistura de isomerização esquelética obtida é reciclada para o reator de isomerização; e fornecimento de um matéria-prima contendo o isobuteno de concentração elevada e que é separada do reator de isomerização e de um catalisador de polimerização para um reator de polimerização de polibuteno através de uma reação de polimerização.

EEFEITOS TÉCNICOS

[0013] O método de preparação de polibuteno, de acordo com a presente invenção, pode aumentar a quantidade de produção de polibuteno em mais de 20% se comparado ao caso de utilização de uma mistura de hidrocarboneto C4 misto convencional. Além disso, na presente invenção, visto que a

mistura de hidrocarboneto C4 contendo isobuteno de pureza relativamente alta é utilizada, não apenas o polibuteno altamente reativo tendo um alto teor de vinilideno e um baixo teor de halogênio, mas também um polibuteno convencional tendo um baixo teor de componente de halogênio pode ser preparado. Também, visto que o buteno normal é removido da matéria-prima, é possível produzir um produto de alta qualidade tendo excelente produtividade por unidade de matéria-prima e produtividade por unidade de catalisador. Além disso, a milhagem do catalisador é melhorada em mais de duas vezes, e o custo de fabricação do produto pode ser reduzido.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0014] A Figura 1 é um digrama de processo para ilustrar um método para preparação de polibuteno, de acordo com uma aplicação da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0015] A seguir, a presente invenção será descrita em mais detalhes com referências aos desenhos anexos.

[0016] A Figura 1 é um diagrama de processo para ilustrar um método para preparação de polibuteno, de acordo com uma aplicação da presente invenção. Primeiro, conforme mostrado na Figura 1, uma mistura de C4 (materiais de hidrocarboneto tendo número de átomo de carbono de 4) é fornecida a um reator de isomerização 10 (ou uma coluna de isomerização) e isomerização de hidrogênio e processo de destilação fracional são realizados. Especificamente, em uma zona de isomerização 12, 1-buteno é isomerizado em 2-buteno

por uma reação de isomerização de hidrogênio utilizando um catalisador de isomerização. E ao mesmo tempo, em uma zona de destilação fracional 14, isobuteno e 2-buteno são separados por destilação fracional devido à diferença dos pontos de ebulição. Quando 1-buteno, isobuteno e 2-buteno são misturados, sua diferença nos pontos de ebulição é pequena e a separação por destilação fracional não é fácil. Por essa razão, como no processo acima, antes da destilação fracional, uma etapa de isomerização de 1-buteno para 2-buteno é executada, evitando, dessa maneira, a dificuldade de separação.

[0017] A mistura de C4 pode ser rafinado C4 gerado em um processo de pirólise de nafta ou fração de C4 produzida durante o craqueamento catalítico de óleo pesado em um processo de refino de petróleo. A mistura de C4 pode conter buteno normal de 5 % em peso ou mais, preferencialmente de 10% em peso ou mais, mais preferencialmente de 20 a 45% em peso, ainda mais preferencialmente de 25 a 40% em peso e isobuteno de 10 a 60% em peso, preferencialmente de 20 a 55% em peso, mais preferencialmente de 30 a 50% em peso. Por exemplo, rafinado C4 tendo composições conforme mostrado na Tabela 1 abaixo ou fração de C4 tendo as composições mostradas na Tabela 2 abaixo pode ser utilizado. Quando a quantidade do buteno normal contido na mistura de C4 é menor que 5% em peso, a eficiência de reciclagem de isobuteno se torna cerca de t 1/8 ou menos, em relação à matéria-prima (tendo, pelo menos, 5% em peso de buteno normal) das Tabelas 1 e 2 a seguir, as quais são utilizadas na presente invenção.

Utilizar a mistura de C4 tendo buteno normal menor que 5% em peso torna a eficiência de reciclagem de isobuteno muito baixa, e, assim, a quantidade de isobuteno que pode ser obtida através do processo de reciclagem é muito pequena, o que torna difícil a execução do processo de reciclagem que maximiza a utilização de isobuteno através da presente invenção.

Tabela 1

	isobuteno	n-butano	1-buteno	C-2-buteno	T-2-buteno	i-butano
Quantidade (% em peso)	46,5	9,9	26,2	4,5	9,4	3,5

Tabela 2

	isobuteno	n-butano	1-buteno	C-2-buteno	T-2-buteno	i-butano
Quantidade (% em peso)	35,4	16,1	35,0	2,3	7,5	3,7

[0018] Além disso, quando isobuteno e 2-buteno são separados, uma mistura de C4 contendo alta concentração de isobuteno (matéria-prima com alta concentração de isobuteno) é descarregada do reator de isomerização (coluna 10) preferencialmente conforme mostrado na Figura 1, a mistura de C4 é descarregada da parte superior do reator de isomerização 10). A matéria-prima com alta concentração de isobuteno que é obtida no reator de isomerização 10 pode incluir isobuteno de 70% em peso ou mais, preferencialmente de 80 a 98% em peso, mais preferencialmente de 85 a 95% em peso, e n-buteno de 3% em peso ou menos, preferencialmente de 2% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,1 a 1,5% em peso. Um exemplo da matéria-prima com alta concentração de isobuteno inclui um material tendo composição da Tabela 3 a seguir.

Tabela 3

	isobuteno	n-butano	1-buteno	C-2-buteno	T-2-buteno	i-butano
Quantidade (% em peso)	92,9	0,9	0,6	0,2	0,3	5,1

[0019] No entanto, quando isobuteno e 2-buteno são separados, uma mistura de C4 contendo alta concentração de 2-buteno é descarregada do reator de isomerização (coluna 10) (preferencialmente conforme mostrado na Figura 1, a mistura de C4 é descarregada da parte inferior do reator de isomerização 10). A matéria-prima com alta concentração de 2-buteno que é obtida no reator de isomerização 10 pode incluir 2-buteno de 55% em peso ou mais, preferencialmente de 60 a 90% em peso, mais preferencialmente de 65 a 80% em peso, e isobuteno de 5% em peso ou menos, preferencialmente de 3% em peso ou menos, mais preferencialmente de 0,5 a 2 % em peso. Um exemplo da matéria-prima com alta concentração de 2-buteno inclui um material tendo a composição da Tabela 4 a seguir.

Tabela 4

	isobuteno	n-butano	1-buteno	C-2-buteno	T-2-buteno	i-butano
Quantidade (% em peso)	1,6	27,6	0,5	23,3	46,3	0,7

[0020] Na reação de isomerização de hidrogênio, a fórmula molecular de 1-buteno não é carregada, mas isomerizada para 2-buteno pela mudança da posição de hidrogênio, isto é, a posição da ligação dupla na molécula. A reação de isomerização de hidrogênio deve ser executada em uma temperatura de 30 a 100°C, preferencialmente de 40 a 80°C, mais preferencialmente de 50 a 70°C. Como um catalisador de isomerização utilizado na reação de isomerização de hidrogênio, um catalisador ácido convencional ou um catalisador básico pode ser utilizado, e os metais tais como platina (Pt), paládio (Pd), e níquel (Ni) também podem ser

utilizados.

[0021] Em seguida, uma mistura de C4 contendo alta concentração de 2-buteno que é separado no reator de isomerização 10 é introduzida em um reator de isomerização esquelética (preferencialmente para a parte superior do reator de isomerização esquelética 20, conforme mostrado na Figura 1). A mistura de C4 pode incluir algum 1-buteno que não seja isomerizado no reator de isomerização 10. No reator de isomerização esquelética 20, o n-buteno é parcialmente esquelético-isomerizado em isobuteno através da reação de isomerização esquelética utilizando o catalisador de isomerização esquelética. A mistura de isomerização esquelética (mistura de C4) é descarregada do reator de isomerização esquelética 20 (preferencialmente, conforme mostrado na Figura 1, descarregada da parte inferior do reator de isomerização esquelética 20), e, por sua vez, é fornecida e reciclada para o reator de isomerização 10. O processo de isomerização esquelética é realizado dessa maneira.

[0022] A matéria-prima de isobuteno obtida no reator de isomerização esquelética 20 pode incluir isobuteno de 10 a 60% em peso, preferencialmente de 20 a 50% em peso, mais preferencialmente de 25 a 40% em peso e n-buteno de 20 a 53% em peso, preferencialmente de 30 a 50 % em peso, mais preferencialmente de 35 a 45 % em peso. Um exemplo de uma mistura de isomerização esquelética obtida do reator de isomerização esquelética 20 inclui um material tendo uma composição da Tabela 5 a seguir.

Tabela 5

	isobuteno	n-butano	1-buteno	C-2-buteno	T-2-buteno	i-butano
Quantidade (% em peso)	29,5	29,1	10,5	10,5	19,7	0,7

[0023] A reação de isomerização esquelética refere-se a uma conversão entre uma forma normal e uma isoforma, preferencialmente uma conversão de uma forma normal para uma isoforma, em que sua fórmula molecular é inalterada, mas a estrutura do esqueleto de carbono é alterada. Enquanto isso, cerca de 30 a 50%, preferencialmente de 35 a 45% do n-butano são isomerizados de forma esquelética no isobuteno, e o n-butano restante permanece como 1-buteno e 2-buteno.

[0024] A reação de isomerização esquelética deve ser executada em uma temperatura alta de 250 a 350°C, preferencialmente de 280 a 320°C, mais preferencialmente de 290 a 310°C. Quando a reação é executada em uma temperatura menor que 250°C, é uma possibilidade que a conversão de reação é baixa ou a quantidade de isobuteno produzida pela isomerização esquelética é baixa. Quando a temperatura é maior que 350°C, o rendimento do subproduto é alto, de modo que haja uma possibilidade de que o rendimento do isobuteno seja baixo ou a inativação ocorra rapidamente. Além disso, o catalisador de isomerização esquelética utilizado na reação de isomerização esquelética pode ser um catalisador ácido convencional, e preferencialmente zeólito, fosfato de alumínio, óxido de tungstênio, mais preferencialmente uma ferrierite tipo zeólito. Por outro lado, durante o processo de isomerização esquelética, uma simples reação de isomerização procede em um nível de equilíbrio, e uma reação

lateral que parcialmente produz 1-buteno pode ocorrer.

[0025] Convencionalmente, dentre a mistura de C4 do NCC (Centro de Craqueamento de Nafta), as misturas C4 tais como rafinado C4 gerado no processo de pirólise de nafta, em que butadieno é removido e a fração de C4 produzida durante o craqueamento catalítico de óleo pesado no processo de refino de petróleo geral, são utilizadas para preparação do polibuteno. É difícil preparar polibuteno contendo uma grande quantidade de vinilideno e uma pequena quantidade de componente de halogênio por causa de 1-buteno e outros derivados de buteno (tais como n-buteno) de grandes quantidades contidas em uma mistura de C4. Entretanto, conforme mostrado na presente invenção, quando 'o processo de destilação fracional e isomerização' e o 'processo de isomerização esquelética' são realizados, 1-buteno e outros derivados de buteno são reduzidos ou removidos de modo que se torna fácil preparar o polibuteno contendo uma grande quantidade de vinilideno e uma pequena quantidade de componente de halogênio, especialmente polibuteno altamente reativo.

[0026] Então, se necessário, C4 não reagido após a reação de polimerização de polibuteno é misturado com a matéria-prima de reação contendo uma grande quantidade de isobuteno que é separada no reator de isomerização 10 (por exemplo, uma mistura de C4 tendo a composição da Tabela 3), para formar uma mistura de C4 diluída (por exemplo, uma mistura de C4 tendo a composição mostrada na Tabela 7 abaixo). A mistura de C4 diluída, junto com os catalisadores de

polimerização, é fornecida para um reator de polimerização de polibuteno 30, para produzir polibuteno através da reação de polimerização.

[0027] O processo de produção do polibuteno será descrito em mais detalhes. No reator de polimerização de polibuteno 30, a mistura de C4 contendo isobuteno da composição mostrada na Tabela 7 abaixo e o catalisador estão em contato e polimerizados para formar um produto de reação. O produto de reação é submetido a um processo de neutralização (não mostrado) para remover o catalisador para o produto de reação e um processo de refino (não mostrado) para separar o produto de reação sem o catalisador em compostos orgânicos e água. Em um purificador de C4 40, C4 não reagido é descarregado através de destilação e passa através de uma torre de absorção 42 e então reciclado de volta para o reator e os compostos orgânicos restantes são transferidos para uma coluna de destilação de LP (*light polymer* | polímero leve) (purificador a vácuo) 50. Na coluna de destilação de LP, dos compostos orgânicos restantes, o LP é descarregado e recuperado através da destilação, e o restante pode ser obtido como polibuteno.

[0028] Do polibuteno preparado, o polibuteno convencional em que a quantidade de vinilideno no final da ligação dupla é menor que 70 % em mol pode ser polimerizado utilizando um catalisador de tricloreto de alumínio, e o polibuteno altamente reativo tendo uma quantidade de vinilideno maior que 70 % em mol pode ser polimerizado utilizando um catalisador principal tal como trifluoreto de

boro e um cocatalisador de álcool e éter. Particularmente, no caso de polibuteno altamente reativo, o componente de catalisador pode ser introduzido diretamente no reator de polimerização de polibuteno 30 na forma de um complexo compreendendo um catalisador principal e um cocatalisador, e alternativamente, o catalisador principal e o cocatalisador podem ser diretamente introduzidos no reator de polimerização de polibuteno 30, respectivamente. O componente do catalisador pode ser alimentado em um tanque de injeção separado na forma de um complexo compreendendo um catalisador principal e um cocatalisador, e então alimentado para um reator de polimerização de polibuteno, e alternativamente, o catalisador principal e o cocatalisador podem ser individualmente preparados e adicionados em tanques de injeção separados, respectivamente, e então fornecidos para o reator de polimerização de polibuteno (30). Por outro lado, visto que a reação de complexação do catalisador principal e cocatalisador, por exemplo, trifluoreto de boro e álcool, é uma reação exotérmica, para prevenir o risco de decomposição e explosão do catalisador, é preferível remover suficientemente o calor da para manter a estabilidade do catalisador, de modo que a reação de complexação seja preferencialmente executada em uma baixa temperatura de 10°C ou menos, preferencialmente 0°C ou menos, mais preferencialmente de -40°C a -10°C.

[0029] Como o álcool dentre os cocatalisadores, os álcoois primários, secundários e terciários tendo de 1 a 4 átomos de carbono podem ser utilizados. Exemplos específicos

respectivos incluem metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol e butanol terciário e assim por diante. Como o éter dentre os cocatalisadores acima, um éter primário, secundário ou terciário tendo de 2 a 8 átomos de carbono pode ser utilizado. Exemplos respectivos incluem éter dimetílico, éter dietílico, éter di-isopropílico, éter metil propílico, éter metil isopropílico, éter metil etílico, éter metil butílico, éter metil butílico terciário, éter etil propílico, éter etil isopropílico, éter etil butílico, éter etil isobutílico e éter etil butílico terciário. Além disso, os compostos listados acima podem ser misturados para serem utilizados como um cocatalisador sem limitação.

[0030] Com relação à quantidade do catalisador utilizado na reação de polimerização, é preferível utilizar de 0,02 a 1,0 partes em peso do catalisador principal, tal como trifluoreto de boro, em relação a 100 partes em peso da matéria-prima de reação. Se a quantidade do catalisador for maior que 1,0 parte em peso com base em 100 partes em peso da matéria-prima da reação, não apenas um produto de peso molecular excessivamente baixo é obtido, mas também a produtividade por catalisador é reduzida. Se a quantidade do catalisador for utilizada em uma quantidade menor que 0,02 parte em peso, o rendimento do polibuteno a ser produzido pode ser reduzido, o que pode também reduzir a eficiência econômica. A reação de polimerização para produzir o polibuteno (particularmente, polibuteno altamente reativo) pode ser executada por um método convencional, em que a temperatura de reação é preferencialmente mantida de -30 a

40°C, preferencialmente de -30 a 20°C, e a pressão de reação é preferencialmente mantida a 3 kg/cm² ou mais, de modo que a matéria-prima da reação pode manter no estado líquido sob a temperatura de reação. Na produção de polibuteno, a conversão de isobuteno é de 70% ou mais, preferencialmente de 80 a 90%, e o tempo de residência requerido para obter a conversão mencionada acima é de 5 a 100 minutos, que é economicamente vantajoso. Por outro lado, o polibuteno produzido de acordo com a presente invenção tem um peso molecular médio numérico (M_n) de 300 a 5.000 e uma quantidade de vinilideno de 80% em mol ou mais (isto é, 80% ou mais com relação ao número total de ligações duplas). Além disso, de acordo com a presente invenção, o polibuteno pode ser polimerizado com milhagem catalítica de 300 a 1200 g de polímero/ g de catalisador.

[0031] Além de efetivamente utilizar a matéria-prima de isobuteno, conforme mostrado na Figura 1, o método para a produção de polibuteno da presente invenção pode reciclar ou recircular o C4 não reagido que é recuperado da coluna de destilação de C4 40 por duas maneiras para diluir o isobuteno (rota A e rota B na Figura 1). O C4 não reagido que é recuperado da coluna de destilação de C4 40 inclui isobuteno de 2 a 20% em peso, preferencialmente de 5 a 15% em peso, mais preferencialmente de 8 a 12 % em peso, e n-buteno de 3 a 20 % em peso, preferencialmente de 5 a 15 % em peso, mais preferencialmente de 8 a 12 % em peso, e um exemplo do C4 não reagido (matéria-prima para diluição) tem a composição mostrada na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6

	isobuteno	n-butano	1-buteno	C-2-buteno	T-2-buteno	i-butano
Quantidade (% em peso)	10,0	39,3	7,2	0,9	1,6	41,0

[0032] Primeiro, o método de reciclagem do C4 não reagido de acordo com a rota A será descrito. Todo ou parte do C4 não reagido é retornado para o reator de polimerização de polibuteno 30 para ser reciclado de modo que a mistura de C4 que tem alta concentração de isobuteno fornecida do reator de isomerização 10 para o reator de polimerização de polibuteno 30 possa ser diluída (para ser uma concentração adequada para polimerização de polibuteno) de modo a facilitar a polimerização de polibuteno. O método de reciclagem de C4 não reagido ao longo da rota B é para melhorar a eficiência de utilização da matéria-prima de isobuteno (reciclagem). Nesse momento, todo ou parte do C4 não reagido é tornado para o reator de isomerização 10 ou retornado de modo a ser misturado a uma mistura de C4 alimentada para o reator de isomerização 10. Alternativamente, o C4 não reagido pode ser retornado para o reator de isomerização 10 e para o reator de polimerização de polibuteno 30 ao mesmo tempo através das duas rotas.

[0033] No processo de reciclagem do C4 não reagido de acordo com a rota A, é preferível que a alta concentração de isobuteno isolado do reator de isomerização seja diluída de modo que a concentração respectiva seja de 25 a 65 % em peso, preferencialmente de 25 a 60 % em peso, por exemplo, o isobuteno pode ter uma composição similar àquela mostrada na Tabela 7 abaixo. A razão para redução da quantidade (concentração) de isobuteno em uma mistura de C4 pela

dissolução de isobuteno dessa maneira é que se a quantidade de isobuteno for muito alta, é difícil controlar o calor da reação gerado durante a polimerização no reator de polimerização de polibuteno 30 com um permutador de calor. Entretanto, se for excessivamente diluída, a quantidade de isobuteno em uma mistura de C4 se torna excessivamente baixa, tornando difícil produzir polibuteno tendo um alto peso molecular, e o rendimento da produção também é muito baixo, levando a uma eficiência econômica deteriorada.

[0034] O C4 não reagido pode incluir uma substância orgânica tal como álcool ou éter contendo átomo de oxigênio (O), um ácido de halogênio e similar. A fim de removê-los, uma torre de adsorção 42 preenchida com uma adsorvente é preferencialmente instalada. Exemplos do adsorvente preenchido na torre de adsorção 42 inclui hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), óxido de cálcio (CaO), carbonato de cálcio (CaCO_3), cloreto de cálcio (CaCl_2), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K_2CO_3), carbonato de potássio (KHCO_3), cloreto de potássio (KCl), hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3), sílica sólida, alumina sólida, resinas de troca aniônica em que o grupo amina é anexado à resina, e as resinas de troca catiônica em que um grupo sulfona é anexado à resina. É preferível utilizar dentre eles hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio, sílica sólida, alumina sólida, e resinas, que são insolúveis em água, após adsorção de íons de halogênio (X^-) tais como íons de flúor. A torre de adsorção 42 é fornecida

com uma coluna de adsorção para remover uma substância orgânica tal como um álcool ou um éter contendo átomos de oxigênio (O) (uma substância orgânica contendo oxigênio) e uma coluna de adsorção para remover um halogênio ácido, para melhorar a eficiência de remoção para respectivas impurezas e eficiência de operação de processo.

[0035] As partículas adsorventes devem ser apropriadamente dimensionadas de modo a ser facilmente aplicadas a um reator de leito fixo tubular em que um catalisador é fixado e um material alvo de reação é fluido. O tamanho (diâmetro) das partículas adsorventes é de 0,1 a 100 mm, preferencialmente de 0,5 a 100 mm, mais preferencialmente de 1 a 100 mm. As partículas de pó fino tendo um diâmetro menor que 0,1 mm podem ser difíceis de aplicar a um reator de leito fixo tubular e as partículas tendo um diâmetro que excede 100 mm podem drasticamente reduzir a eficiência de adsorção. As partículas do adsorvente precisam ser processadas (moldadas) em um determinado formato. Por exemplo, as partículas podem ser processadas em um formato esférico, um formato cilíndrico, um formato de comprimido e similar. Dentre eles, um formato esférico é mais preferível. Com certeza, no caso do Reator de Tanque Agitado Contínuo (CSTR | *continuous stirred-tank reactor*), que é um tipo de Reator de Fluxo Misto (MFR | *Mixed Flow Reactor*), todos os tipos de catalisadores podem ser aplicados, mas o pó fino permanece nesse reator, de modo que não seja adequado como um tipo de reator.

[0036] Em um processo para preparação de polibuteno

convencional ou polibuteno altamente reativo (por exemplo, polibuteno altamente reativo tendo uma quantidade de vinilideno de 70% em mol ou mais, preferencialmente 80 % em mol ou mais e uma conversão de isobuteno de 85% ou mais), um método comumente utilizado pode ser utilizado (utilizando um catalisador de tricloreto de alumínio ou um catalisador complexo de trifluoreto de boro, e utilizando uma mistura de C4 contendo isobuteno obtido por um método de produção de isobuteno de pureza elevada high (separação) como uma matéria-prima de reação). Nesse caso, há uma desvantagem que o custo da matéria-prima é tão alto que o custo do produto aumenta. Entretanto, uma mistura de C4 contendo isobuteno obtido através do processo de acordo com a presente invenção é utilizada como uma matéria-prima de reação, é possível produzir polibuteno tendo uma qualidade similar para aquele no caso de utilizar isobuteno de pureza elevada, e para aumentar a produção de polibuteno por 20% ou mais conforme comparado com o caso de utilização de rafinado C4 ou fração de C4.

[0037] O aparelho de fabricação utilizado no método para a produção de polibuteno, de acordo com a presente invenção, inclui, conforme mostrado na Figura 1, o reator de isomerização 10 em que 1-buteno na mistura de C4 fornecida é isomerizado para 2-buteno pela reação de isomerização, e isobuteno e 2-buteno em uma mistura de C4 são separados pela destilação fracional, o reator de isomerização esquelética 20 ao qual a mistura de C4 contendo uma grande quantidade de 2-buteno separada no reator de isomerização 10 é fornecida e

no qual alguns do n-buteno são isomerizados de forma esquelética para isobuteno, e a mistura de isomerização esquelética resultante é alimentada no reator de isomerização 10 e reciclada, e o reator de polimerização de polibuteno 30 no qual o isobuteno de alta concentração separado no reator de isomerização 10 é misturado com o C4 não reagido descarregado da coluna de destilação de C4 40 para produzir uma mistura de C4 diluída (matéria-prima de reação), que é fornecida junto com o catalisador de polimerização, seguido pela polimerização para produzir um produto de reação. O aparelho de fabricação inclui, ainda, a coluna de destilação de C4 40 para descarregar e recuperar o C4 não reagido pela destilação entre o C4 não reagido e os compostos orgânicos residuais os quais são da destilação dos produtos de reação, da torre de adsorção 42 equipada com adsorventes para remoção das substâncias orgânicas e do ácido de halogênio contido no C4 não reagido antes da alimentação do C4 não reagido descarregado da coluna de destilação de C4 40 para o reator de isomerização 10 e/ou o reator de polimerização de polibuteno 30, para a reciclagem do C4 não reagido, e a torre de destilação de LP para descarregar o LP (polímero leve) dentre os compostos orgânicos residuais fornecidos da coluna de destilação de C4 para obter o polibuteno.

[0038] O efeito obtido pelo aumento da quantidade de isobuteno em uma mistura de C4 (matéria-prima de reação) de acordo com o método da presente invenção não é limitado à produção de polibuteno. Mesmo na produção da IIR (borracha de isobutileno isopreno) mencionada acima utilizada nos pneus

automotivos, vedantes, etc., éter mono-t-butílico de etileno glicol (ETB), DETB (éter mono-t-butílico de dietilenoglicol) que é uma matéria-prima para detergente para eletrônicos, tinta, revestimento, etc., e DIB (di-isobuteno) que está disponível para uma variedade de utilizações na indústria química, a utilização e quantidades crescentes de isobuteno pode resultar em quantidade crescente de e eficiência de produção. Consequentemente, a presente invenção provê um método para aumentar a quantidade de isobuteno a ser utilizada, compreendendo as etapas de fornecimento de mistura de C4 para o reator de isomerização em que 1-buteno é isomerizado em 2-buteno pela reação de isomerização de hidrogênio utilizando um catalisador de isomerização na região de isomerização do reator de isomerização, e isobuteno e 2-buteno são separados por destilação fracional na zona de destilação fracional do reator de isomerização; fornecer a mistura de C4 contendo 2-buteno separado no reator de isomerização para o reator de isomerização esquelética em uma parte de n-buteno ser esqueleticamente isomerizado por uma reação de isomerização esquelética utilizando um catalisador de isomerização esquelética e a mistura esqueleticamente isomerizada é alimentada para o reator de isomerização e reciclada; e obter a matéria-prima de isobuteno contendo a quantidade aumentada de isobuteno a partir da zona de destilação fracional.

[0039] A seguir, a presente invenção será descrita em mais detalhes com referência aos exemplos específicos. Os exemplos abaixo são apenas para ilustrar a presente invenção,

e a presente invenção não é limitada aos exemplos abaixo.

EXEMPLO 1: MEDIDA DA QUANTIDADE DE ISOBUTENO
NO MATERIAL DE REAÇÃO

[0040] De uma mistura de C4, o rafinado C4 (matéria-prima) a partir do qual o butadieno é removido (a composição conforme mostrada na Tabela 1) foi alimentado em um reator de isomerização (coluna) que é preenchido com 200 g de catalisador, suporte de alumina sendo impregnado com platina (0,5%). Então, a isomerização e a destilação fracional foram executadas em uma velocidade espacial horária mássica (WHSV | *weight hour space velocity*) de 1 h⁻¹, uma temperatura de 60°C e uma pressão de 8 bar de modo que uma mistura de C4 tendo a composição mostrada na Tabela 3 foi descarregada através da parte superior do reator e uma mistura de C4 tendo a composição mostrada na Tabela 4 foi descarregada através da parte inferior do reator. Subsequentemente, uma mistura de C4 da composição da Tabela 4 que saiu para a parte inferior do reator de isomerização foi alimentada na parte superior do reator de isomerização esquelética preenchido com 200 g de catalisador de zeólito e a isomerização esquelética foi executada em uma WHSV de 5 h⁻¹, uma temperatura de 300°C e uma pressão de 2 bar. Após conclusão da reação de isomerização esquelética, uma parte do C4 não reagido descarregado e recuperado da coluna de destilação de C4, junto com uma mistura de C4 tendo a composição mostrada na Tabela 5 que foi descarregada através da porção inferior do reator de isomerização esquelética, foi fornecida ao reator de isomerização, então um processo contínuo foi realizado.

Pode ser visto que a quantidade de isobuteno contida em uma mistura de C4 fornecida para o reator de polimerização de polibuteno, isto é, a matéria-prima de reação tendo a composição conforme mostrada na Tabela 1, foi aumentada de 465 g para 593 g por kg.

EXEMPLO 2: MEDAÇÃO DE QUANTIDADE DE ISOBUTENO
NO MATERIAL DE REAÇÃO

[0041] Os mesmos procedimentos, como no Exemplo 1, foram executados, exceto pela utilização das frações de C4 (material tendo a composição como na Tabela 2) produzidas durante o craqueamento catalítico de óleo pesado durante o processo de refino. A quantidade de isobuteno em 1 kg da matéria-prima de reação tendo a composição mostrada na Tabela 2 foi medida de modo que a quantidade fosse aumentada de 354 g para 480 g.

EXEMPLO 3: POLIMERIZAÇÃO DE POLIBUTENO
ALTAMENTE REATIVO TENDO PESO MOLECULAR DE 1.000

[0042] A um reator de pressão inoxidável (reator de polimerização de polibuteno) com um dispositivo de resfriamento, materiais de reação (mistura de C4) tendo a composição mostrada na Tabela 7 abaixo e catalisador complexo de álcool isopropílico/trifluoreto de boro (1,5 mol) de 0,19 partes em peso com respeito a 100 partes em peso das matérias-primas de reação, foram continuamente injetados. A temperatura de reação foi mantida a -18°C e a pressão de reação foi mantida a 3 kg/cm² ou mais, de modo a manter a fase líquida das matérias-primas de reação, e o tempo médio de residência foi de 30 minutos. Após 180 minutos, o produto

de reação foi passado através de um tanque de neutralização que foi tratado com uma solução de soda cáustica de 5% em peso e então passado através de um banho de água que lava o produto de reação com água utilizando o princípio de separação de camada de fase líquida. Subsequentemente, o produto de reação é transferido para a coluna de destilação de C4 a 160°C e pressão atmosférica para remover C4 não reagido, e alguns do C4 não reagido removido são reciclados para a entrada do reator de polimerização para ser a concentração de isobuteno da Tabela 7 abaixo. E o restante foi introduzido no reator de isomerização (coluna). Por outro lado, o produto de reação descarregado através da parte inferior da coluna de destilação de C4 foi transferido para uma coluna de destilação de LP (Polímero Leve) em uma temperatura de 220°C e uma pressão de 5 mmHg. Então, LP foi removido através da parte superior da coluna de destilação de LP e polibuteno foi obtido através da parte inferior da coluna de destilação de LP. O peso molecular do polibuteno preparado foi medido por GPC (*Permeation Chromatography* | Cromatografia de Permeação de Gel) e analisado por C13-NMR. Os resultados são mostrados na Tabela 8 e a conversão de isobuteno foi de 95% e a quantidade de vinilideno foi de 90 mols (Mn=970, PD=1,32). A quantidade de polibuteno na Tabela 8 foi obtida pelo tratamento de 1 kg de matérias-primas.

EXEMPLO 4: POLIMERIZAÇÃO DE POLIBUTENO

ALTAMENTE REATIVO TENDO PESO MOLECULAR DE 1.300

[0043] A um reator de pressão inoxidável (reator de polimerização de polibuteno) com um dispositivo de

refriamento, os materiais de reação (mistura de C4) tendo a composição mostrada na Tabela 7 abaixo e catalisador complexo de álcool isopropílico/trifluoreto de boro (1,45 mol) de 0,19 parte em peso com relação a 100 partes em peso das matérias-primas de reação, foram continuamente injetados. O procedimento do Exemplo 3 foi repetido exceto que a temperatura de reação foi definida a -23°C, para obter o produto. O produto foi analisado, e os resultados são mostrados na Tabela 8 e a conversão de isobuteno foi de 94% e a quantidade de vinilideno foi de 90% em mol (Mn=1360, PD=1,44). Similarmente, a quantidade de polibuteno produzida na Tabela 8 é obtida pelo tratamento de 1 kg da matéria-prima.

EXEMPLO 5: POLIMERIZAÇÃO DE POLIBUTENO

ALTAMENTE REATIVO TENDO PESO MOLECULAR DE 2.300

[0044] A um reator de pressão inoxidável (reator de polimerização de polibuteno) com um dispositivo de refriamento, os materiais de reação (mistura de C4) tendo a composição mostrada na Tabela 7 abaixo e catalisador complexo de álcool isopropílico/trifluoreto de boro (1,35 mols) de 0,15 parte em peso com relação a 100 partes em peso das matérias-primas de reação, foram continuamente injetados. O procedimento do Exemplo 3 foi repetido exceto que a temperatura de reação foi definida para -28°C para obter o produto. O produto foi analisado, e os resultados são mostrados na Tabela 8 e a conversão do isobuteno foi de 93% e a quantidade de vinilideno foi de 89% em mol (Mn=2350, PD=1,61). Similarmente, a quantidade de polibuteno produzida na Tabela 8 é obtida pelo tratamento de 1 kg da matéria-prima.

Tabela 7

	isobuteno	n-butano	1-buteno	C-2-buteno	T-2-buteno	i-butano
Quantidade (% em peso)	53,0	17,2	4,4	4,0	3,3	18,1

Tabela 8

	Milhagem catalítica	Quantidade de vinilideno (% em mol)	Rendimentos do produto (polibuteno/matéria-prima, %)	Quantidade de produção de polibuteno (g)
Exemplo 3	608	90	56,8	568
Exemplo 4	683	90	56,5	565
Exemplo 5	832	89	55,3	553
Exemplo Comparativo 1	276	85	38,1	381
Exemplo Comparativo 2	173	83	21,0	210

EXEMPLO COMPARATIVO 1: POLIMERIZAÇÃO DEPOLIBUTENO ALTAMENTE REATIVO TENDO PESO MOLECULAR DE 1.000

[0045] A um reator de pressão inoxidável (reator de polimerização de polibuteno) com um dispositivo de resfriamento, os materiais de reação (mistura de C4) tendo a composição mostrada na Tabela 1 abaixo e catalisador complexo de álcool isopropílico/trifluoreto de boro (1,4 mol) de 0,37 parte em peso com relação a 100 partes em peso das matérias-primas de reação, foram continuamente injetados. A temperatura de reação foi mantida a -17°C. Polibuteno foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que o C4 não reagido removido da coluna de destilação de C4 não foi reciclado. Os resultados da análise do polibuteno produzido são mostrados na Tabela 8, e a conversão de isobuteno foi de 84% e a quantidade de vinilideno foi de 85% em mol (Mn=980, PD=1,31).

EXEMPLO COMPARATIVO 2: POLIMERIZAÇÃO DEPOLIBUTENO ALTAMENTE REATIVO TENDO PESO MOLECULAR DE 1.000

[0046] A um reator de pressão inoxidável (reator de

polimerização de polibuteno) com um dispositivo de resfriamento, os materiais de reação (mistura de C4) tendo a composição mostrada na Tabela 2 abaixo e catalisador complexo de álcool isopropílico/trifluoreto de boro (1,4 mol) de 0,45 parte em peso com relação a 100 partes em peso das matérias-primas de reação, foram continuamente injetados. A temperatura de reação foi mantida a -16°C. Polibuteno foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que o C4 não reagido removido da coluna de destilação de C4 não foi reciclado. Os resultados da análise do polibuteno produzido são mostrados na Tabela 8, e a conversão de isobuteno foi de 67% e a quantidade de vinilideno foi de 83% em mol (Mn=960, PD=1,35).

[0047] Conforme mostrado nos Exemplos e Exemplos Comparativos acima, quando o sistema de processo de acordo com a presente invenção (processo de isomerização e fracionamento, processo de isomerização esquelética e reciclagem de C4 não reagido) é utilizado, pode ser visto que não apenas a quantidade de isobuteno por unidade de matéria-prima e a quantidade de isobuteno em si são aumentadas, mas também a quantidade de polibuteno a ser polimerizada é grandemente aumentada. Além disso, a quantidade do catalisador utilizado na produção do produto (polibuteno) é reduzida mais de duas vezes, pelo que o custo de produção é notavelmente reduzido, aumentando, dessa maneira, a quantidade de polibuteno que pode ser produzida em uma única fábrica. Também, pode ser visto que a quantidade de vinilideno, que é uma propriedade física importante do

polibuteno altamente reativo, também é alta.

CRUZEIRO/NEWMARC

PROPRIEDADE INTELECTUAL

AGENTE DA PROPRIEDADE INTELECTUAL DESDE 1934

Anexos: os mencionados

CNM / MFN / MLI

Av. Paulista, 1499 – 1º andar
CEP: 01311-928
São Paulo, SP – Brasil

Fone: +55 11 3170-1122
Fax: +55 11 3170-1120
Entrada Social: Al. Casa Branca, 35

www.newmarc.com.br
cruzeiro@newmarc.com.br
Estacionamento: Al. Santos, 1518

REIVINDICAÇÕES

1. Um método para preparação polibuteno, caracterizado por compreender as etapas de:

fornecimento de uma mistura de C4 a um reator de isomerização, em que (i) 1-buteno é isomerizado em 2-buteno por uma reação de isomerização de hidrogênio utilizando um catalisador em uma zona de isomerização do reator de isomerização, e (ii) isobuteno e 2-buteno são separados pela destilação fracional em uma zona de destilação fracional;

fornecimento de uma mistura de C4 contendo 2-buteno que é separado no reator de isomerização para um reator de isomerização esquelética, em que uma parte do buteno normal é isomerizado de forma esquelética em isobuteno por uma reação de isomerização esquelética utilizando um catalisador de isomerização esquelética, e a mistura de isomerização esquelética obtida é fornecida e reciclada para o reator de isomerização; e

fornecimento de (i) uma matéria-prima contendo o isobuteno de alta concentração e que é separada do reator de isomerização e (ii) um catalisador de polimerização para um reator de polimerização de polibuteno e produzindo, dessa maneira, o polibuteno por uma reação de polimerização; e

após a reação de polimerização, compreender, ainda, uma etapa de reciclagem de todo ou parte do C4 não reagido para o reator de isomerização.

2. O método de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo catalisador de polimerização compreender um catalisador principal, um cocatalisador e um cocatalisador auxiliar, em que o catalisador principal é um ácido de Lewis selecionado do grupo consistindo em trifluoreto de boro, tricloreto de boro, tricloreto de alumínio e cloreto de zinco, o cocatalisador é selecionado do grupo consistindo em água e um composto de álcool e o cocatalisador auxiliar é um composto de éter alquílico.

3. O método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado, após a reação de polimerização de polibuteno, pela quantidade de isobuteno no C4 não reagido ser de 2 a 20% em peso.

4. O método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo polibuteno ser polimerizado com uma milhagem de catalisador de 300 a 1200 g de polímero /g de catalisador.

5. O método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo polibuteno ser um polibuteno convencional tendo 70% em mol ou menos de vinilideno, em que uma ligação dupla está localizada em um terminal do polibuteno.

6. O método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo polibuteno ser um polibuteno altamente reativo, tendo mais de 70% em mol de vinilideno, em que uma ligação dupla está localizada em um terminal do polibuteno e cujo peso molecular médio varia de 300 a 5.000 g/mol.

7. O método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela reação de polimerização ser executada em uma temperatura de -30 a 40°C e em uma pressão de 294000 Pa

(3 kg/cm²) ou mais para um tempo de residência de 5 a 100 minutos.

8. O método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender, ainda, uma etapa de remoção de uma substância orgânica contendo oxigênio e um ácido de halogênio contido no C4 não reagido da reação de polimerização pela utilização de uma torre de adsorção de impureza equipada com um adsorvente.

9. O método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo adsorvente ser um composto selecionado do grupo consistindo em hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), óxido de cálcio (CaO), carbonato de cálcio (CaCO₃), cloreto de cálcio (CaCl₂), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K₂CO₃), carbonato de potássio (KHCO₃), cloreto de potássio (KCl), hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃), hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃), sílica sólida, alumina sólida, zeólito, resinas de troca aniónica em que o grupo amina é anexado à resina, e resinas de troca catiônica nas quais um grupo sulfona é anexado à resina.

10. O método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela torre de adsorção ser provida com uma coluna de adsorção para remover substância orgânica contendo oxigênio contido no C4 não reagido e uma coluna de adsorção para remover ácido de halogênio contido no C4 não reagido.

11. Aparelho para preparação de polibuteno, caracterizado por compreender:

um reator de isomerização ao qual uma mistura de C4 é fornecida e em que (i) 1-buteno de uma mistura de C4

é isomerizado em 2-buteno por uma reação de isomerização de hidrogênio e (ii) isobuteno e 2-buteno de uma mistura de C4 são separados por destilação fracional;

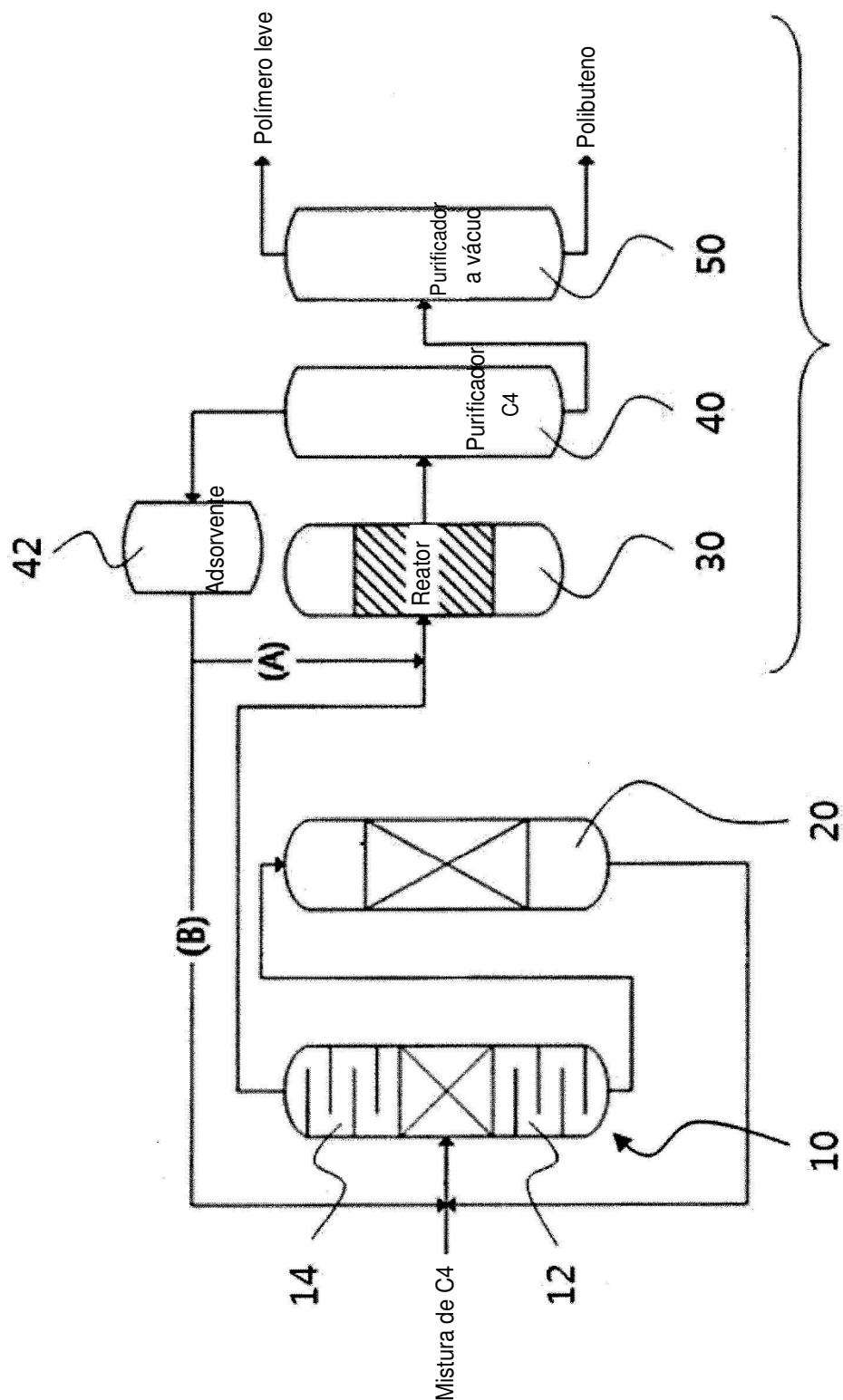
um reator de isomerização esquelética ao qual uma mistura de C4 contendo 2-buteno separado no reator de isomerização é fornecida e em que uma parte de buteno normal é isomerizada de forma esquelética em isobuteno para obter uma mistura de isomerização esquelética e a mistura de isomerização esquelética obtida é fornecida e reciclada para o reator de isomerização; e

um reator de polimerização de polibuteno ao qual (i) uma matéria-prima contendo alta concentração de isobuteno separada do reator de isomerização e (ii) um catalisador de polimerização são fornecidos e polimerizados, produzindo, dessa maneira, um produto de reação; e uma coluna de destilação de C4 para destilar o produto de reação para separar o C4 não reagido e compostos orgânicos residuais e para descarregar o C4 não reagido;

uma torre de adsorção provida com um adsorvente para remover substâncias orgânicas e ácido de halogênio que estão contidos no C4 não reagido, antes de retornar o C4 não reagido que é descarregado da coluna de destilação de C4 para o reator de isomerização e/ou para o reator de polimerização de polibuteno; e

uma coluna de destilação de LP para descarregar um polímero leve dentre os compostos orgânicos residuais fornecidos da coluna de destilação de C4, obtendo, dessa maneira, o polibuteno;

em que, o total ou parte de C4 não reagido da reação de polimerização é reciclado no reator de isomerização.



Processos de destilação de isomerização e fracional (processo de isomerização esquelética) (processo de polimerização de polibuteno)

Fig. 1