



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

(21) **PI0613242-1 A2**



(22) Data de Depósito: 02/06/2006
(43) Data da Publicação: 28/12/2010
(RPI 2086)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 6/04
C07C 11/02
C07C 69/533

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR UMA OLEFINA COM FUNCIONALIDADE EM (ALFA), (OMEGA) E UMA (ALFA)-OLEFINA CO-PRODUTO**

(30) Prioridade Unionista: 06/06/2005 US 60/687,843

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

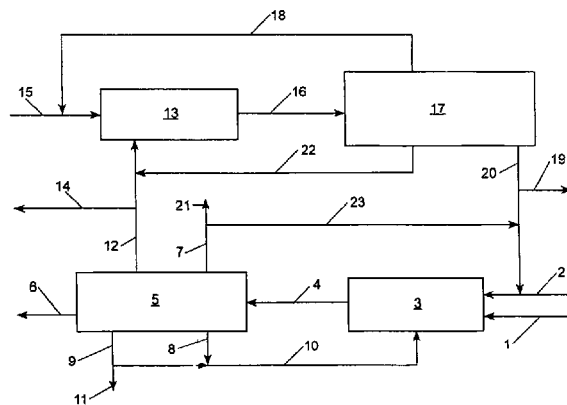
(72) Inventor(es): FRANCIS J. TIMMERS, KENNETH A. BURDETT, MORTEZA MOKHTARZADEH

(74) Procurador(es): ANTONIO MAURICIO PEDRAS ARNAUD

(86) Pedido Internacional: PCT US2006021232 de 02/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/132902 de 14/12/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR UMA OLEFINA COM FUNCIONALIDADE EM α , ω E UMA α -OLEFINA CO-PRODUTO. Processo de metátese cruzada para preparar uma defina com funcionalidade em α , ω , tal como 9-decenoato de metila, e uma cx-olefina tendo três ou mais átomos de carbono, tal como 1-deceno. O processo envolve contatar numa primeira zona de reação uma olefina interna com funcionalidade em α , tal como oleato de metila, e um monômero cx-olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, tal como 1-deceno, com um primeiro catalisador de metátese para preparar uma primeira corrente de efluente contendo a olefina com funcionalidade em α , ω , tal como 9-decenoato de metila, uma olefina interna não funcionalizada, tal como 9-octadeceno, olefinas reagentes não convertidas, e opcionalmente, um dímero olefínico interno difuncional em α , ω ; separar as ditas correntes de efluente; depois contatar numa segunda zona de reação a olefina interna não funcionalizada com etileno na presença de um segundo catalisador de metátese para obter um segundo efluente de produto contendo o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono; e girar uma porção das correntes de monômero cc-olefínico para a primeira zona de reação.



"PROCESSO PARA PREPARAR UMA OLEFINA COM FUNCIONALIDADE EM α, ω E UMA α -OLEFINA CO-PRODUTO"

Histórico da invenção

Num aspecto, esta invenção refere-se a um processo de metátese de olefina no qual se converte uma olefina interna com funcionalidade em α , tal como 9-octadecenoato de metila (oleato de metila), em duas etapas de metátese, numa olefina com funcionalidade em α, ω , tal como 9-decenoato de metila, e uma α -olefina co-produto, tal como 1-deceno.

De um modo geral, "metátese" refere-se a um processo químico no qual duas olefinas reagentes, de composições idênticas ou diferentes, reagem através de cisão de dupla ligação (C=C) e reformam para formar uma ou mais olefinas produtos que são diferentes das olefinas reagentes. Quando as olefinas reagentes são de composições idênticas, o processo é uma "homometátese". Quando as olefinas reagentes são de composições diferentes, o processo é uma "metátese cruzada".

A metátese cruzada de olefinas internas com funcionalidade em α , tais como ácidos graxos insaturados ou ésteres de ácidos graxos insaturados, com etileno produz como produtos olefinas funcionalizadas em α, ω e α -olefinas valiosas, caracterizadas, tipicamente, por comprimentos de cadeias intermediários entre os comprimentos de cadeias das olefinas reagentes. Como um exemplo, o 9-octadecenoato de metila (oleato de metila), pode sofrer metátese com etileno na presença de um catalisador de metátese para produzir 9-decenoato de metila e 1-deceno. As α -olefinas, tal como 1-deceno, são úteis na manufatura de polímeros poliolefínicos. Ésteres insaturados em α, ω , tal como 9-decenoato de metila, podem ser hidrolisados rapidamente nos ácidos insaturados em α, ω correspondentes, tal como o ácido 9-decenóico, que são úteis em aplicações de polímeros termofixos, incluindo uretanos termofixos. Alternativamente, ácidos insaturados em α, ω podem ser convertidos em α, ω -epóxi

ácidos, que são úteis, por exemplo, na fabricação de resinas epóxi.

Divulgaram-se reações de metátese cruzada, por exemplo, em WO 96/04289, na qual o 9-octadecenoato de metila sofre metátese com etileno na presença de um catalisador de rutênio para formar um ácido ou éster insaturado em α,ω , isto é, 9-decenoato de metila, e uma α -olefina coproduto, isto é, 1-deceno. Os catalisadores apropriados para este processo de metátese cruzada compreendem catalisadores homogêneos de rutênio incluindo catalisadores de Grubbs de primeira geração, exemplificado por dicloreto de bis(triciclo-hexil fosfina)-benzilideno rutênio, e catalisadores de Grubbs de segunda geração, exemplificado por dicloreto de triciclo-hexil fosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetil fenil)-4,5-diidroimidazol-2-ilideno][benzilideno]rutênio. Divulgam-se "Catalisadores de Grubbs de primeira e segunda gerações", nomeados por ser inventor principal Robert H. Grubbs, nas seguintes publicações de patentes ilustrativas: WO 96/04289 e WO 02/083742 e referências nelas existentes. Catalisadores de Grubbs de primeira geração e de segunda geração tendem ser relativamente tolerantes com relação ao ar, à umidade e a um grande número de grupos funcionais polares, tais como funcionalidades ácido e éster. Além disso, em processos de metátese, os catalisadores de Grubbs de segunda geração exibem números elevados de reposições de estoque de catalisador, contanto que os reagentes não incluam etileno. Para os propósitos desta invenção, "número de reposição de estoque de catalisador" referir-se-á ao número de mols de olefina interna com funcionalidade em α convertido por mol de catalisador de metátese. Um número "elevado" de reposição de estoque de catalisador significará um número de reposição de estoque maior que cerca de 50.000 mols de olefina interna com funcionalidade em α convertidos por mol de catalisador de metátese.

Desfavoravelmente, para metátese cruzada com etileno, os catalisadores de Grubbs de primeira e de segunda gerações exibem ou rápida desativação ou números de reposição de estoque de catalisador inaceitáveis bem abaixo de 50.000.

5 A técnica sugere que, em parte, esta instabilidade de catalisador resultante se relaciona com a presença de um complexo intermediário metal-metilideno que se forma na reação de etileno com o metal do catalisador de metátese, tipicamente, rutênio. Conseqüentemente, o técnico

10 treinado defronta-se com a tarefa de recuperar o catalisador desativado da mistura reagente homogênea, e depois regenerar e reciclar um catalisador ativado de volta para a reação de metátese. Infelizmente, a recuperação e a regeneração de catalisadores de Grubbs

15 são difíceis de executar. Portanto, a metátese cruzada de olefinas internas com funcionalidade em α com etileno (etenólise) em produtos de metátese cruzada mais valiosos, tais como olefinas com funcionalidades em α, ω e α -olefinas co-produtos, permanecem longe de

20 comercialização.

Seria desejável descobrir um processo de metátese cruzada para produzir olefinas com funcionalidades em α, ω e α -olefinas co-produtos a partir de olefinas internas com funcionalidade em α , no qual o catalisador de metátese

25 seja insensível a grupos funcionais polares, tais como ácidos carboxílicos ou ésteres substituintes, nas olefinas reagentes; no qual se minimize a formação de qualquer complexo intermediário desestabilizador de catalisador, particularmente com catalisadores de Grubbs;

30 e no qual o número de reposição de estoque de catalisador e a vida do catalisador sejam significativamente melhoradas quando comparadas com catalisadores de metátese de técnica anterior. Com aqueles progressos, o problema anterior de custo proibitivo de recuperar,

35 regenerar e reciclar um catalisador homogêneo de metátese seria evitado. Em vez disso, melhorando significativamente o número de reposição de estoque de

catalisador e a vida do catalisador, estudos econômicos indicam que pode ser empregada uma baixa concentração de catalisador, e o catalisador pode ser simplesmente descartado em resposta à sua eventual desativação.

5 Sumário da invenção

Esta invenção provê um novo processo de metátese para preparar uma olefina com funcionalidade em α, ω e uma α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono, compreendendo: (a) contatar numa primeira zona de reação
10 uma olefina interna com funcionalidade em α e um monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono na presença de um primeiro catalisador de metátese em condições de reação suficientes para preparar uma primeira corrente de efluente compreendendo uma olefina
15 funcionalizada em α, ω , uma olefina interna não funcionalizada, olefina interna com funcionalidade em α não convertida, monômero α -olefínico não convertido tendo três ou mais átomos de carbono, e opcionalmente, um dímero olefínico interno difuncional em α, ω ; (b)
20 introduzir a primeira corrente de efluente da etapa (a) numa primeira zona de separação e recuperar a partir daí uma corrente de olefina funcionalizada em α, ω , uma corrente de olefina interna não funcionalizada, uma corrente de olefina interna funcionalizada em α não
25 convertida, uma primeira corrente de monômero α -olefínico de saída sendo que o monômero tem três ou mais átomos de carbono, e opcionalmente, uma corrente de dímero olefínico interno difuncional em α, ω ; (c) contatar numa segunda zona de reação uma porção da corrente de olefina
30 interna não funcionalizada com etileno na presença de um segundo catalisador de metátese em condições de reação suficientes para preparar uma segunda corrente de efluente compreendendo o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, olefina interna não
35 funcionalizada não convertida e etileno não convertido; (d) introduzir a segunda corrente de efluente da etapa (c) numa segunda zona de separação em condições

suficientes para obter uma segunda corrente de saída de monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, uma corrente de etileno não convertido, e uma corrente de olefina interna não funcionalizada não convertida; e (e) remover uma porção da primeira e/ou da segunda corrente de saída de monômero α -olefínico como produto e girar o balanço da primeira e da segunda correntes de saída de monômero α -olefínico para a primeira zona de reação na etapa (a).

10 No balanço efetivo, o processo desta invenção consome suprimentos de olefina interna funcionalizada em α e de etileno e produz uma olefina funcionalizada em α , ω e uma α -olefina co-produto (aqui, o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono), ambos os produtos olefínicos de comprimento de cadeia mais curto que a olefina interna funcionalizada em α (e de comprimento de cadeia intermediário entre a olefina interna funcionalizada em α e o etileno). Embora o processo desta invenção compreenda duas etapas de metátese para formar os mesmos produtos que se obtêm em apenas uma etapa na técnica anterior, esta presente invenção propicia vantagens significativas sobre a técnica anterior. Primeira, o processo desta invenção leva vantagem no que se refere aos catalisadores de Grubbs, particularmente catalisadores de Grubbs de segunda geração de número de reposição de estoque elevado, que são desejavelmente insensíveis a olefinas carregando grupos funcionais polares, tais como ácidos e ésteres. Segunda, o processo desta invenção avança significativamente em relação à técnica anterior dissociando a presença de catalisador de Grubbs e etileno numa zona de reação de metátese. Tal dissociação evita vantajosamente a formação de qualquer intermediário complexo desestabilizador de catalisador. Especificamente, na primeira etapa de metátese desta invenção, a olefina interna funcionalizada em α reage com um monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, excluindo etileno, na presença de um primeiro

catalisador de metátese, preferivelmente um catalisador de Grubbs, que seja relativamente insensível ao grupo funcional. Uma vez que não se emprega etileno, atinge-se vantajosamente número de reposição de estoque de catalisador mais elevado e vida de catalisador mais longa, quando comparado com um processo semelhante no qual se substitui o etileno pelo monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono. Na segunda reação de metátese, um co-produto da primeira reação, especificamente, se utiliza vantajosamente a olefina interna não funcionalizada com etileno (etenólise) para produzir o α -olefínico reagente tendo três ou mais átomos de carbono que é necessário para a primeira etapa de metátese, circulando e acoplando desta maneira as duas etapas. Nesta segunda etapa de metátese, que não envolve nenhum grupo funcional polar, pode-se empregar qualquer catalisador de metátese, e se podem evitar os catalisadores de Grubbs sensíveis ao etileno. Os benefícios e vantagens deste processo de invenção tornar-se-ão mais aparentes na descrição detalhada que segue.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 ilustra uma incorporação preferida desta invenção para preparar olefina funcionalizada em α,ω , por exemplo, 9-decenoato de metila, e uma α -olefina co-produto tendo três ou mais átomos de carbono, por exemplo, 1-deceno.

A Figura 2 ilustra uma incorporação preferida desta invenção para preparar 9-decenoato de metila, e 1-deceno co-produto ilustrada para as correntes de entrada e de saída mostradas na Tabela 2.

Descrição detalhada da invenção

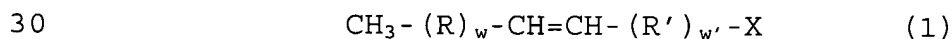
A invenção aqui descrita provê um novo processo de metátese para preparar uma olefina com funcionalidade em α,ω e uma α -olefina co-produto tendo três ou mais átomos de carbono, compreendendo: (a) contatar numa primeira zona de reação uma olefina interna com funcionalidade em α e um monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de

carbono na presença de um primeiro catalisador de metátese em condições de reação suficientes para preparar uma primeira corrente de efluente compreendendo uma olefina com funcionalidade em α, ω , uma olefina interna não funcionalizada, olefina interna com funcionalidade em α não convertida, monômero α -olefínico não convertido tendo três ou mais átomos de carbono, e opcionalmente, um dímero olefínico interno difuncional em α, ω ; (b) introduzir a primeira corrente de efluente da etapa (a) numa primeira zona de separação e recuperar a partir daí uma corrente de olefina funcionalizada em α, ω , uma corrente de olefina interna não funcionalizada, uma corrente de olefina interna funcionalizada em α não convertida, uma primeira corrente de monômero α -olefínico de saída, o monômero tendo três ou mais átomos de carbono, e opcionalmente, uma corrente de dímero olefínico interno difuncional em α, ω ; (c) contatar numa segunda zona de reação uma porção da corrente de olefina interna não funcionalizada com etileno na presença de um segundo catalisador de metátese em condições de reação suficientes para preparar uma segunda corrente de efluente compreendendo o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, olefina interna não funcionalizada não convertida, e etileno não convertido; (d) introduzir a segunda corrente de efluente da etapa (c) numa segunda zona de separação em condições suficientes para obter uma segunda corrente de saída de monômero α -olefínico, o monômero tendo três ou mais átomos de carbono, uma corrente de etileno não convertido, e uma corrente de olefina interna não funcionalizada não convertida; e (e) remover uma porção da primeira e/ou da segunda corrente de saída de monômero α -olefínico como produto e girar o balanço da primeira e da segunda correntes de saída de monômero α -olefínico para a primeira zona de reação na etapa (a).

A olefina interna não funcionalizada produzida no processo contém uma cadeia de átomos de carbono com uma

dupla ligação (C=C) numa posição interna ao longo da cadeia (isto é, não um átomo de carbono terminal). O termo "não funcionalizado" significa que as posições terminais α, ω consistem de grupos metila que não são substituídos com qualquer funcionalidade adicional. A olefina interna não funcionalizada pode se caracterizar ainda como simétrica ou assimétrica. Na forma simétrica as cadeias carbônicas em qualquer um dos lados da dupla ligação têm igual comprimento. A forma simétrica é aqui referida como um "dímero olefínico interno não funcionalizado". Na forma assimétrica as cadeias carbônicas em qualquer um dos lados da dupla ligação não têm igual comprimento. Dependendo dos comprimentos específicos de cadeia carbônica na olefina funcionalizada em α reagente e da α -olefina reagente tendo três ou mais átomos de carbono, a mistura produto pode conter uma ou mais do que uma olefina interna não funcionalizada. Tipicamente, se for produzida somente uma olefina interna não funcionalizada, a forma será simétrica. Por outro lado, se for produzida uma mistura de olefinas internas não funcionalizadas então, tipicamente, a mistura conterá uma olefina interna simétrica e pelo menos uma olefina interna assimétrica.

Numa incorporação preferida, esta invenção provê um processo para preparar uma olefina funcionalizada em α, ω e uma α -olefina co-produto tendo três ou mais átomos de carbono, compreendendo: (a) contatar numa primeira zona de reação uma olefina interna funcionalizada em α representada pela fórmula:



(na qual R, R', w, w', w X são identificados aqui abaixo) com um monômero α -olefínico, tendo três ou mais átomos de carbono, representado pela fórmula:

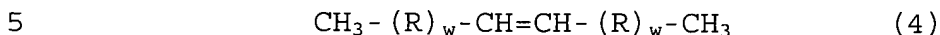


na presença de um primeiro catalisador de metátese em condições de reação suficientes para preparar uma primeira corrente de efluente compreendendo uma olefina

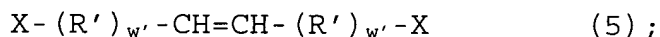
com funcionalidades em α, ω representada pela fórmula:



um dímero olefínico interno não funcionalizado representado pela fórmula:



olefina interna funcionalizada em α de fórmula (1), monômero α -olefínico não convertido tendo três ou mais átomos de carbono de fórmula (2), e opcionalmente, um dímero olefínico interno difuncional em α, ω representado
10 pela fórmula:



(b) introduzir a corrente de efluente da etapa (a) numa primeira zona de separação e recuperara uma corrente de olefina funcionalizada em α, ω , uma corrente de dímero olefínico interno não funcionalizado, uma corrente de olefina interna funcionalizada em α não convertida, uma
15 primeira corrente de saída de monômero α -olefínico, o monômero tendo três ou mais átomos de carbono, e opcionalmente uma corrente de dímero olefínico interno difuncional em α, ω , cada corrente sendo representada por sua respectiva fórmula na etapa (a); (c) contatar numa
20 segunda zona de reação uma porção da corrente de dímero olefínico interno não funcionalizado representado pela fórmula (4) com etileno na presença de um segundo catalisador de metátese em condições de reação
25 suficientes para preparar uma segunda corrente de efluente compreendendo um monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono representado pela fórmula (2), dímero olefínico interno não funcionalizado não
30 convertido de fórmula (4), e etileno não convertido; (d) introduzir a segunda corrente de efluente da etapa (c) numa segunda zona de separação em condições suficientes para obter uma segunda corrente de saída de monômero α -olefínico representado pela fórmula (2), uma corrente de
35 dímero olefínico interno não funcionalizado não convertido de fórmula (4), e uma corrente de etileno não convertido; e (e) remover uma porção da primeira e/ou

segunda corrente de saída de monômero α -olefínico como produto e girar o balanço da primeira e da segunda correntes de saída de monômero α -olefínico para a primeira zona de reação na etapa (a).

5 Na fórmula (1) acima, cada um de R e R' são independentemente selecionados de di-radicaís hidrocarbila substituídos ou não substituídos, preferivelmente, di-radicaís hidrocarbila alifáticos substituídos ou não substituídos, mais preferivelmente,
10 di-radicaís alquileno ou alquilideno, muitíssimo preferivelmente, metileno (por exemplo, $-\text{CH}_2-$); cada um de w e w' são independentemente números inteiros variando de 0 a cerca de 20, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 12; e X é um grupo funcional polar, preferivelmente,
15 um grupo funcional polar selecionado de grupos ácido carboxílico, éster, formila, e dialquilamida, mais preferivelmente, um grupo éster de C_{1-8} . Da mesma forma, nas fórmulas (2), (3), (4) e (5), define-se cada um de R, R', w, w' e X de modo semelhante à respectiva definição
20 mostrada na fórmula (1), contanto que cada um de R, R', w, w' e X nas fórmulas (2), (3), (4) e (5) seja também idêntico ao número ou grupo correspondente selecionado para a fórmula (1).

Numa incorporação mais preferida, a invenção provê um
25 processo contínuo para preparar 9-decenoato de metila e 1-deceno compreendendo: (a) contatar numa primeira zona de reação 9-octadecenoato de metila (oleato de metila) e 1-deceno na presença de um catalisador de metátese de rutênio em condições de reação suficientes para preparar
30 uma primeira corrente de efluente compreendendo 9-decenoato de metila, 9-octadeceno, 9-octadecenoato de metila não convertido, 1-deceno não convertido, e opcionalmente, 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila; (b) introduzir a primeira corrente de efluente da etapa (a)
35 numa primeira zona de separação e recuperar daí uma corrente de 9-decenoato de metila, uma corrente de 9-octadeceno, uma corrente de 9-octadecenoato de metila não

convertido, uma primeira corrente de saída de 1-deceno, e
opcionalmente, uma corrente de 9-octadeceno-1,18-dioato
de dimetila; (c) contatar numa segunda zona de reação uma
porção da corrente de 9-octadeceno com etileno na
5 presença de um catalisador heterogêneo de metátese, em
condições de reação suficientes para preparar uma segunda
corrente de efluente compreendendo 1-deceno, 9-octadeceno
não convertido e etileno não convertido; (d) introduzir a
segunda corrente de efluente da etapa (c) numa segunda
10 zona de separação em condições suficientes para obter uma
segunda corrente de saída de 1-deceno como produto e
circular o balanço da primeira e da segunda correntes de
saída de 1-deceno para a primeira zona de reação na etapa
(a).

15 Noutra incorporação preferida, a invenção provê um
processo contínuo para preparar 9-decenoato de metila e
1-octeno compreendendo: (a) contatar numa primeira zona
de reação 9-hexadecenoato de metila (palmitoleato de
metila) e 1-octeno na presença de um catalisador de
20 metátese de rutênio em condições de reação suficientes
para preparar uma primeira corrente de efluente
compreendendo 9-decenoato de metila, 7-tetradeceno, 9-
hexadecenoato de metila não convertido, 1-octeno não
convertido, e opcionalmente, 9-octadeceno-1,18-dioato de
25 dimetila; (b) introduzir a primeira corrente de efluente
da etapa (a) numa primeira zona de separação e recuperar
daí uma corrente de 9-decenoato de metila, uma corrente
de 7-tetradeceno, uma corrente de 9-hexadecenoato de
metila não convertido, uma primeira corrente de saída de
30 1-octeno, e opcionalmente, uma corrente de 9-octadeceno-
1,18-dioato de dimetila; (c) contatar numa segunda zona
de reação uma porção da corrente de 7-tetradeceno com
etileno na presença de um catalisador heterogêneo de
metátese, em condições de reação suficientes para
35 preparar uma segunda corrente de efluente compreendendo
1-octeno, 7-tetradeceno não convertido e etileno não
convertido; (d) introduzir a segunda corrente de efluente

da etapa (c) numa segunda zona de separação em condições
suficientes para obter uma segunda corrente de saída de
1-octeno, uma corrente de etileno não convertido, e uma
corrente de 7-tetradeceno não convertido; e (e) remover
5 uma porção da primeira e/o da segunda corrente de saída
de 1-octeno como produto e girar o balanço da primeira e
da segunda correntes de saída de 1-octeno para a primeira
zona de reação na etapa (a).

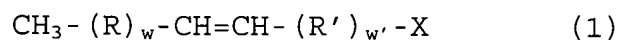
Com referência à Figura 1, ilustra-se uma incorporação
10 preferida desta invenção. Nesta incorporação preferida,
introduz-se uma carga compreendendo uma olefina
funcionalizada em α através de uma linha de alimentação
(1) num primeiro reator de metátese (3). Simultaneamente,
introduz-se uma carga compreendendo uma α -olefina tendo
15 três ou mais átomos de carbono através de uma linha de
alimentação (2) no primeiro reator de metátese (3). A
dita carga na linha de alimentação (2) pode compreender
um quantidade inicial comercial da dita α -olefina, ou uma
quantidade reciclada da dita α -olefina derivada como um
20 produto da segunda etapa de metátese deste processo
inventivo, ou alguma combinação dos mesmos. Uma corrente
de efluente do primeiro reator de metátese (3) é
transportada através de uma linha de efluente (4) para
uma primeira zona de separação (5). Na primeira zona de
25 separação (5) se obtém uma corrente de produto
compreendendo uma olefina funcionalizada em α, ω como
linha de produto (6). Também, da primeira zona de
separação (5) se obtém uma corrente (primeira de saída)
compreendendo α -olefina não convertida tendo três ou mais
30 átomos de carbono na linha de produto (7). Uma porção da
 α -olefina não convertida tendo três ou mais átomos de
carbono na linha de efluente (7) pode ser reciclada via
linha (23) para a linha (20) e na linha (2) para reciclar
para o primeiro reator de metátese (3). A porção de α -
35 olefina reciclada dependerá das necessidades
estequiométricas no primeiro reator de metátese (3). O
balanço da α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono

na linha de efluente (7) pode ser removido via linha de remoção (21).

Ainda em relação à Figura 1, da primeira zona de separação (5) se obtém uma corrente de olefina interna funcionalizada em α não convertida na linha de efluente (8), e opcionalmente, uma corrente de dímero olefínico interno difuncional em α, ω na linha de efluente (9). A olefina interna funcionalizada em α não convertida na linha de efluente (8) é transportada para a linha de reciclagem (10) para reciclar para o primeiro reator de metátese (3). Se formar o dímero olefínico interno difuncional em α, ω , então uma porção do dímero olefínico interno difuncional em α, ω na linha de efluente (9) poderá ser alimentada para a linha de reciclagem (10) para reciclar para o primeiro reator de metátese (3). O balanço do dímero olefínico interno difuncional em α, ω , se houver, da linha de efluente (9) pode ser removido como refugo via linha (11). Novamente a porção de reciclagem depende da quantidade produzida do dito produto e das necessidades estequiométricas no primeiro reator de metátese (3).

Ainda em relação à Figura 1, da primeira zona de separação (5) se obtém olefina interna não funcionalizada que é transportada via linha de efluente (12) para o segundo reator de metátese (13). Uma porção da olefina interna não funcionalizada pode ser misturada da linha de transporte (12) através da linha de remoção (14) para manter estequiometria apropriada no segundo reator de metátese. Alimenta-se etileno via linha de alimentação (15) para o segundo reator de metátese (13) para reação sobre o segundo catalisador de metátese. Na linha de efluente (16) do segundo reator de metátese (13) se obtém uma corrente de efluente compreendendo o monômero de α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono, olefina não funcionalizada não convertida, e etileno não convertido que é alimentada para a segunda zona de separação (17). Na linha de efluente (18) da segunda zona de separação

(17) se obtém uma corrente de topo compreendendo etileno que não reagiu que é reciclada via linha de alimentação de etileno (15) para o segundo reator de metátese (13). Via corrente de fundo (22) obtém-se uma corrente de fundo
 5 compreendendo olefina interna não funcionalizada não convertida que é reciclada para o segundo reator de metátese (13) para etenólise adicional. Da segunda zona de separação (17) através da linha de efluente (20) se obtém uma corrente compreendendo o monômero α -olefínico
 10 tendo três ou mais átomos de carbono (segunda corrente de saída), uma porção da qual é reciclada como carga para a primeira zona de metátese (3) via linha (2). Tipicamente, o balanço da corrente de monômero α -olefínico é extraído da segunda zona de separação (17) via linha de extração
 15 (19) como produto para instalações a jusante e para manter a estequiometria na primeira zona de metátese (3). No processo desta invenção pode ser empregada qualquer olefina interna com funcionalidade em α que seja capaz de metátese cruzada com uma α -olefina tendo três ou mais
 20 átomos de carbono para formar um produto olefínico com funcionalidade em α, ω . Tal como usado aqui, o termo "olefina interna com funcionalidade em α " referir-se-á a um composto orgânico compreendendo uma cadeia de átomos de carbono tendo uma dupla ligação carbono-carbono (C=C)
 25 interna e tendo um substituinte funcional, tal como um grupo ácido carboxílico ou éster, num dos átomos de carbono terminais. As olefinas internas com funcionalidade em α preferidas podem ser representadas pela fórmula (1) reproduzida aqui acima e repetida a
 30 seguir:



na qual cada R e R' são independentemente selecionados de di-radicais hidrocarbila substituídos ou não substituídos, preferivelmente, di-radicais hidrocarbila
 35 alifáticos substituídos ou não substituídos, mais preferivelmente di-radicais alquileno ou alquilideno, muitíssimo preferivelmente, metileno (-CH₂-); cada w e w'

são independentemente um número inteiro variando de 0 a cerca de 20, preferivelmente, de cerca de 3 a cerca de 12; e X é um grupo funcional polar, preferivelmente, um grupo funcional polar selecionado de grupos ácido carboxílico, éster, formila, e dialquilamida. Se R ou R' forem substituídos, os substituintes poderão compreender quaisquer grupos que sejam substancialmente não reativos no processo de metátese. Os substituintes apropriados incluem, sem limitação, grupos alquila de C₁₋₂₀, alquenila de C₂₋₂₀, alquinila de C₂₋₂₅, cicloalquila de C₅₋₂₀, arila de C₅₋₂₀, alquilarila de C₆₋₂₀, arilalquila de C₆₋₂₀, hidroxila, halogênio, éster, cetona, éter, amida, e carbonato. Mais preferivelmente, X é funcionalidade ácido carboxílico ou éster; e a olefina interna com funcionalidade em α compreende um ácido graxo insaturado ou um éster de ácido graxo insaturado.

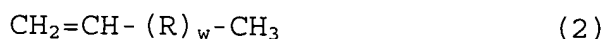
Exemplos não limitativos de ácidos graxos insaturados que podem ser usados no processo desta invenção incluem os ácidos 3-hexenóico (hidrossórbico), trans-2-heptenóico, 2-octenóico, 2-nonenóico, cis- e trans-4-decenóico, 9-decenóico (caproleico), 10-undecenóico (undecilênico), trans-3-dodecenóico (lindérico), tridecenóico, cis-9-tetradecenóico (miristoleico), pentadecenóico, cis-9-hexadecenóico (palmitoleico), trans-9-hexadecenóico (trans-9-palmitoleico), 9-heptadecenóico, cis-6-octadecenóico (petrosselínico), trans-6-octadecenóico (petrosseláidico), trans-11-octadecenóico (vaccênico), cis-5-eicosenóico, cis-9-eicosenóico (godoleico), cis-11-docosenóico (cetileico), cis-13-docosenóico (erúcico), trans-13-docosenóico (brassídico), cis-11-tetracosenóico (selacoleico), cis-17-hexacosenóico (ximênico), e cis-21-triacontenóico (lumequeico), assim como os ácidos 2,4-hexadienóico (sórbico), cis-9-cis-12-octadecadienóico (linoleico), cis-9-cis-12-cis-15-octadecatrienóico (linolênico), cis-9-trans-11-trans-13-eleoesteárico, 12-hidroxi-cis-9-octadecenóico (ricinoleico), 4-oxo-trans-9-11-trans-13-licânico, e ácidos similares. É muitíssimo

preferido o ácido oléico ou ácido palmitoleico. Os ácidos graxos insaturados podem ser obtidos comercialmente ou sintetizados saponificando ésteres de ácidos graxos, a saponificação sendo conhecida daqueles treinados na técnica.

Para os propósitos desta invenção, um éster de ácido graxo insaturado é um éster produto de um ácido graxo insaturado e um álcool. O álcool pode ser qualquer álcool monoídrico, diídrico, ou poliídrico que seja capaz de condensar com o ácido graxo insaturado para formar o correspondente éster de ácido graxo insaturado. Tipicamente, o álcool contém de 1 a cerca de 20 átomos de carbono (C_{1-20}), preferivelmente de 1 a cerca de 12 átomos de carbono (C_{1-12}), e mais preferivelmente, de 1 a cerca de 8 átomos de carbono (C_{1-8}). Preferivelmente, o álcool é um monoalcanol de C_{1-12} . Um éster preferido é um éster de metila.

Os ésteres de ácidos graxos insaturados podem ser obtidos por transesterificação de óleos de plantas e vegetais, incluindo óleos de rícino, de oliva, de amendoim, de colza, de milho, de gergelim, de algodão, de girassol, de açafrão, de linhaça, de canola, de coco, e óleos de sementes similares, assim como gorduras animais, tais como óleos de baleias. Os óleos existem in natura como os ésteres triglicérides de ácidos graxos. Para os propósitos desta invenção, define-se "transesterificação de um óleo" como um processo no qual o glicerol do triglicéride é substituído com um álcool diferente, preferivelmente, um monoalcanol inferior, isto é, um monoalcanol de C_{1-12} . Os catalisadores e condições de processo para a transesterificação de óleos são bem conhecidos na técnica. Mais preferivelmente, o éster de ácido graxo deriva de um ácido graxo insaturado de C_{8-25} e de um monoálcool de C_{1-8} . Ainda mais preferivelmente, o éster de ácido graxo é um éster de metila de ácido graxo insaturado de C_{8-25} , mais preferivelmente, oleato de metila.

Em relação à primeira etapa deste processo inventivo, exige-se um monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono. Tal como usado aqui, o termo " α -olefina" referir-se-á a um composto orgânico compreendendo uma cadeia de átomos de carbono tendo uma dupla ligação carbono-carbono (C=C) terminal. O termo "monômero" referir-se-á a uma molécula de uma só α -olefina, isto é, uma forma de peso molecular mínimo; quando comparado, por exemplo, com um "dímero" no qual dois dos monômeros se combinam numa molécula de peso molecular duas vezes (ou próximo de duas vezes) o peso molecular do monômero. Geralmente, o monômero α -olefínico não é funcionalizado com grupos polares, mas pode conter substituintes alquila ou outros substituintes não polares ao longo da cadeia carbônica. Exemplos não limitativos de monômeros α -olefínicos apropriados incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, e similares. Um monômero α -olefínico preferido pode ser representada pela fórmula (2) mostrada aqui acima e repetida a seguir:



na qual R e w são tais como definidos anteriormente aqui com relação à fórmula (1), e contanto que cada R e w na fórmula (2) seja idêntico ao R e w selecionado para a fórmula (1). Preferivelmente, o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono é uma α -olefina de C_{3-15} . Mais preferivelmente, o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono é uma α -olefina de C_{6-12} , e muitíssimo preferivelmente, ou 1-octeno ou 1-deceno. Aquele treinado na técnica deve entender que se R e w na fórmula (2) não forem idênticos a R e w na fórmula (1), então o processo desta invenção ainda será válido e operável; mas o processo conduzirá a produtos olefínicos adicionais e exigências de separação adicionais. A olefina interna com funcionalidade em α e o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono podem ser alimentados na primeira zona de reação em quaisquer

quantidades que provejam um processo de metátese operável. Tipicamente, a razão molar de olefina interna com funcionalidade em α para α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono é maior que cerca de 0,05/1,0, preferivelmente, maior que cerca de 0,3/1,0. Tipicamente, a razão molar de olefina interna com funcionalidade em α para α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono é menor que cerca de 2,0/1,0, preferivelmente, menor que cerca de 1,3/1,0, e mais preferivelmente menor que cerca de 1,0/1,0.

A primeira metátese na etapa (a) na primeira zona de reação pode começar com cargas comerciais da olefina interna com funcionalidade em α e do monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono. Embora se requeira uma carga de olefina interna com funcionalidade em α , é necessária apenas uma quantidade de partida do monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, porque o processo global desta invenção gera entre outros produtos o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono. Uma porção deste monômero α -olefínico produto pode ser removida para instalações a jusante; mas o balanço do monômero α -olefínico retorna para a primeira zona de reação para uso como carga para a etapa de processo (a). Assim, enquanto a olefina interna com funcionalidade em α é consumida como uma carga, somente se requer uma quantidade de partida de monômero α -olefínico comercial, a massa do monômero α -olefínico para a etapa (a) sendo gerada durante o processo desta invenção. Uma quantidade de partida apropriada de monômero α -olefínico é qualquer quantidade que satisfaça a faixa mostrada aqui anteriormente da razão molar de olefina interna com funcionalidade em α para α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono.

Como um procedimento de partida na circunstância especial na qual os reagentes iniciais são de fórmulas (1) e (2) mostradas aqui acima, a primeira metátese na primeira zona de reação pode começar com uma carga comercial de

olefina interna com funcionalidade em α , ausente o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono. A homometátese da olefina interna com funcionalidade em α produz olefina interna não
5 funcionalizada, que na segunda zona de reação produz monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono como um produto. Nesta incorporação alternativa, o processo pode acontecer por um tempo somente com a olefina interna com funcionalidade em α alimentada para a
10 etapa (a), até que a carga de α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono aumente gradativamente até uma quantidade útil para manter o processo na primeira zona de reação da etapa (a).

Em alguns casos um diluente líquido pode ser
15 desejavelmente adicionado na carga reagente da etapa (a), embora diluentes líquidos tendem a aumentar os requisitos de reciclagem e os custos. Entretanto, um diluente líquido poderá ser desejável quando a olefina interna com funcionalidade em α e a α -olefina tendo três ou mais
20 átomos de carbono não forem totalmente miscíveis, isto é, quando eles não existirem substancialmente como uma solução monofásica. O diluente líquido pode ser qualquer líquido termicamente estável e quimicamente estável que seja miscível também com as olefinas reagentes. O termo
25 "termicamente estável" significa que o diluente líquido não se decompõe substancialmente na temperatura de processo. O termo "quimicamente estável" significa que o diluente líquido não é essencialmente reativo com os produtos e reagentes olefínicos; e também implica que o
30 diluente líquido substancialmente não se coordena ou se liga com o catalisador de metátese de uma maneira que afete negativamente o desempenho do catalisador. O termo "miscível" significa que o diluente líquido e os reagentes olefínicos formem uma solução homogênea
35 essencialmente sem separação de fase. Exemplos não limitativos de diluentes líquidos apropriados incluem hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno,

xilenos, e similares; hidrocarbonetos aromáticos clorados, preferivelmente benzenos clorados, tais como cloro-benzeno e dicloro-benzeno; alcanos, tais como pentano, hexano, ciclo-hexano, e similares; e alcanos clorados, tais como cloreto de metileno e clorofórmio. A quantidade de diluente líquido empregado dependerá dos reagentes olefínicos específicos e catalisador. Aquele treinado na técnica pode rapidamente determinar uma quantidade apropriada de diluente. Como uma norma, uma quantidade de diluente líquido variando de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso, baseada no peso da olefina interna com funcionalidade em α , pode ser apropriadamente empregada.

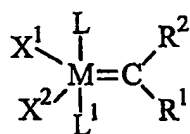
Usualmente, a olefina interna com funcionalidade em α é alimentada no reator como um líquido puro ou numa solução com o diluente líquido. A α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono pode ser alimentada no reator numa fase líquida ou gasosa dependendo das propriedades de ebulição da α -olefina e das condições operacionais no reator. O processo de metátese na primeira zona de reação pode ser executado numa atmosfera gasosa inerte, a fim de minimizar a interferência do oxigênio. As atmosferas inertes apropriadas incluem, sem limitação, hélio, neônio, argônio, nitrogênio, e misturas dos mesmos. Mais preferivelmente, o processo de metátese na primeira zona de reação é executado numa única fase líquida em pressão hidrostática suficiente para manter essencialmente quaisquer gases reagentes e produtos em solução.

Como uma opção adicional, pode se adicionar um ligante estabilizador no catalisador de metátese e/ou processo na primeira zona de reação. O ligante estabilizador pode ser qualquer molécula ou íon que promova estabilidade ao catalisador no processo de metátese, medido, por exemplo, por aumento de atividade ou extensão da vida útil de catalisador, quando comparado com um processo ocorrendo com reagentes idênticos e um catalisador idêntico em idênticas condições de processo mas na ausência do

ligante estabilizador. Exemplos não limitativos de ligantes estabilizadores incluem tri(alquil)fosfinas, tais como tri(ciclo-hexil)fosfina, tri(ciclopentil)fosfina, e tri(butil)fosfina; 5 tri(aril)fosfinas, tais como tri(fenil)fosfina, tri(metil-fenil)fosfina (isômeros orto, meta ou para substituídos), e tri(p-fluorofenil)fosfina, di(arilalquil)fosfinas, por exemplo, di(fenil-ciclo-hexil); di(alquilaril)fosfinas, tal como di(ciclo-hexil-10 fenil)fosfina; éteres, tal como anisol; piridinas, tais como 2,6-dimetil-piridina, 2-terciobutil-piridina, 2,6-difluoro-piridina, e 2-metil-piridina; óxidos de fosfina, tal como óxido de tri(fenil)fosfina; assim como fosfinitos, fosfonitos, fósforo-amiditos, e mistura de 15 quaisquer dos ligantes acima mencionados. Preferivelmente, o ligante estabilizador é uma tri(alquil)fosfina, mais preferivelmente, tri(ciclo-hexil)fosfina. A quantidade de ligante estabilizador pode variar, dependendo, entretanto, do catalisador específico utilizado e de seus componentes ligantes específicos. 20 Tipicamente, a razão molar de ligante estabilizador para catalisador é maior que cerca de 0,05/1, e preferivelmente, maior que cerca de 0,5/1. Tipicamente, a razão molar de ligante estabilizador para catalisador é 25 menor que cerca de 2,0/1, e preferivelmente, menor que cerca de 1,5/1.

O primeiro catalisador de metátese pode ser qualquer composto ou complexo que seja capaz de facilitar uma reação de metátese cruzada da olefina interna com 30 funcionalidade em α com a α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono para formar uma olefina com funcionalidade em α,ω . O catalisador pode também promover a homometátese da α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono para formar um dímero olefínico interno 35 não substituído, tal como descrito aqui anteriormente. Os catalisadores apropriados exibem uma tolerância a grupos funcionais, tais como grupos ácido carboxílico, éster,

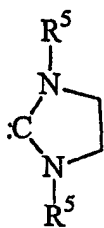
formila, álcool, e dialquilamida. Exemplos não limitativos de catalisadores apropriados incluem catalisadores de Grubbs de primeira geração e de segunda geração compreendendo complexos de ósmio e rutênio, catalisadores de Hoveyda compreendendo complexos de ósmio e rutênio, catalisadores de Schrock compreendendo complexos de molibdênio, conhecidos na técnica e divulgados nas referências seguintes, todas aqui incorporadas por referência: Scholl, M., S. Ding, C. W. Lee, e R. H. Grubbs, *Organic Letters*, 1999, I, 953; Kingsbury, J., et al., *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121, pp. 791-799; W. A. Herrmann, et al., *Angewandte Chemie, International Edition*, 1995, 21, pp. 2371-2374; R. R. Schrock et al., *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112, pp. 3875-3886; WO 93/20111; U.S. 5.312.940; WO 96/04289; WO 00/43343; e WO 02/076920. Um catalisador de metátese preferido compreende um complexo de metátese de rutênio ou ósmio, mais preferivelmente, um complexo de rutênio de Grubbs de primeira geração ou de segunda geração. Uma forma preferida dos catalisadores de Grubbs pode ser representada pela fórmula (6) seguinte:



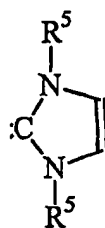
(6)

na qual M é rutênio ou ósmio; R¹ e R² são selecionados independentemente de hidrogênio ou de um hidrocarboneto selecionado do grupo consistindo de alquenila de C₂₋₂₀, alquinila de C₂₋₂₀, alquila de C₁₋₂₀, arila, carboxilato de C₁₋₂₀, alcoxi de C₂₋₂₀, alqueniloxi de C₂₋₂₀, alquiniloxi de C₂₋₂₀, ariloxi, alcoxycarbonila de C₂₋₂₀, alquil tio de C₁₋₂₀, alquilsulfonila de C₁₋₂₀, e alquilsulfinila de C₁₋₂₀; X¹ e X² são selecionados independentemente de qualquer ligante aniônico; e L¹ e L² são selecionados independentemente de qualquer doador de elétrons neutro,

independentemente de hidrogênio, radicais alquila, cicloalquila, arila, arila substituído, suficientes para satisfazer a valência de Y, preferivelmente tal que Y seja formalmente neutro; b é um número inteiro, preferivelmente de 0 a cerca de 2, representando o número total de radicais R^4 ; e Z é um di-radical orgânico que se liga tanto a Y como ao carbono (C) de carbeno a fim de formar um ligante bidentado, o qual com relação ao átomo M forma um anel de cerca de 4 a cerca de 8 átomos. Mais preferivelmente, cada L^2 na fórmula (7) é selecionado independentemente do grupo consistindo de haletos (fluoreto, cloreto, brometo, e iodeto); cianeto, tiocianato, fosfinas da fórmula PR^5_3 , aminas da fórmula NR^5_3 , água e éteres da fórmula R^5OR^5 , tioéteres da fórmula SR^5_2 , e ligantes tendo as fórmulas (8) e (9) a seguir:



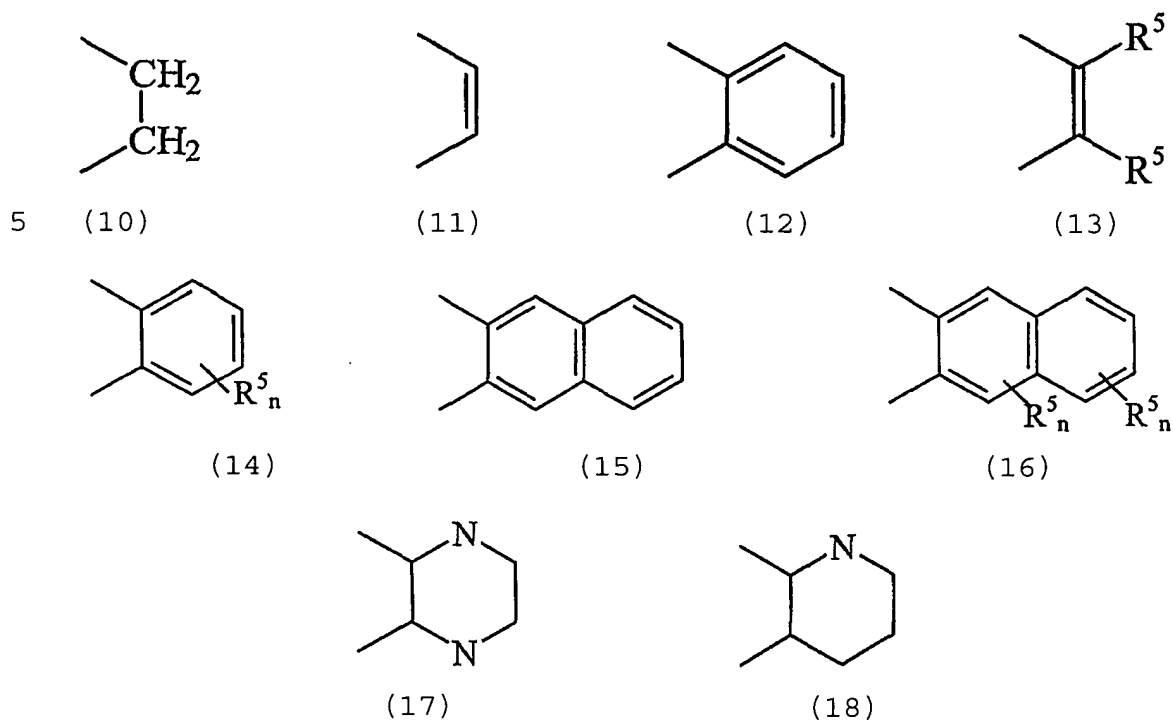
(8)



(9)

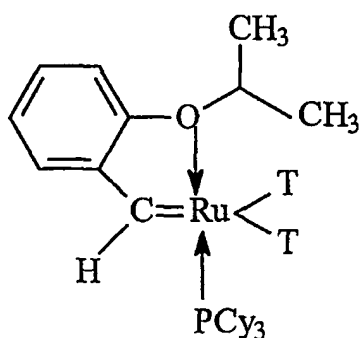
nas quais cada R^5 em qualquer uma das fórmulas acima mencionadas é selecionado independentemente do grupo consistindo de hidrogênio, radicais alquila, preferivelmente, alquila de C_{1-15} , cicloalquila, preferivelmente, cicloalquila de C_{3-8} , arila, preferivelmente, arila de C_{6-15} , e arila substituído, preferivelmente arila substituído de C_{6-15} . Podem ser empregadas misturas de quaisquer dos ligantes L^2 acima mencionados em qualquer uma das espécies dadas de fórmula (7). Mais preferivelmente, R^3 é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, radicais alquila de C_{1-15} , cicloalquila de C_{3-8} , e arila de C_{6-15} . Mais preferivelmente, R^4 é selecionado independentemente do grupo consistindo de hidrogênio, radicais alquila de C_{1-15} , cicloalquila de C_{3-8} , e arila de C_{6-15} . Preferivelmente, Z é selecionado dos seguintes di-

radicais: etileno (10), vinileno (11), fenileno (12),
vinilenos substituídos (13), fenilenos substituídos (14),
naftileno (15), naftilenos substituídos (16),
piperazindiila (17), piperidiila (18):



nas quais cada R^5 pode ser, como acima notado,
selecionado de hidrogênio, radicais alquila,
10 preferivelmente, alquila de C_{1-15} , cicloalquila,
preferivelmente, cicloalquila de C_{3-8} , e arila,
preferivelmente, arila de C_{6-15} ; e nas quais cada n é um
número inteiro de 1 a cerca de 4.

Uma incorporação mais preferida de fórmula (7) pode ser
15 representada pela fórmula (19):



(19)

na qual cada T é selecionado independentemente de Cl e

Br, e PCy_3 é tri(ciclo-hexil)fosfina.

Embora o primeiro catalisador de metátese para a etapa de processo (a) compreenda, preferivelmente, um catalisador homogêneo (isto é, um catalisador dissolvido na mistura reagente líquida), o catalisador pode alternativamente se ligar ou depositar-se em qualquer suporte de catalisador convencional, tal como sílica, alumina, sílica-alumina, silicatos de alumínio, titânia, silicatos de titânio, carbono, poliestirenos com ligações cruzadas reticulados, e similares. Se for usado um suporte de catalisador, geralmente, carrega-se o catalisador sobre o suporte numa quantidade que seja maior que cerca de 0,01 por cento em peso de metal catalítico, e preferivelmente, maior que cerca de 0,05 por cento em peso de metal catalítico, baseado no peso total do suporte mais catalisador. Geralmente, carrega-se o catalisador sobre o suporte numa quantidade que seja menor que cerca de 20 por cento em peso de metal catalítico, e preferivelmente, menor que cerca de 10 por cento em peso de metal catalítico, baseado no peso total do suporte mais catalisador.

O processo de metátese na primeira zona de reação pode ser executado em qualquer reator apropriadamente projetado para acomodar tal processo. Preferivelmente, a primeira zona de reação opera somente na fase líquida, tal como mencionado anteriormente. Tipicamente, a temperatura de processo é maior que cerca de -10°C , preferivelmente, maior que cerca de 0°C . Tipicamente, a temperatura de processo é menor que cerca de 150°C , preferivelmente, menor que cerca de 120°C . Tipicamente, a pressão total no reator é suficiente para manter o etileno na fase líquida sem borbulhamento substancial. preferivelmente, a pressão total é maior que 34,5 kPa (cerca de 5 psig), mais preferivelmente, maior que 689 kPa (cerca de 100 psig), e muitíssimo preferivelmente, maior que 1.379 kPa (cerca de 200 psig). Preferivelmente, a pressão total é menor que 6.895 kPa (cerca de 1.000 psig) para considerações de design.

Quando se executa o processo na primeira zona de reação tal como descrito anteriormente, formam-se então dois ou mais produtos de metátese, incluindo uma olefina com funcionalidade em α,ω , uma ou mais olefinas internas não

5 funcionalizadas de forma simétrica ou assimétrica, e opcionalmente, um dímero olefínico difuncional em α,ω . Para os propósitos desta invenção, o termo "olefina de funcionalidade em α,ω " é definido como um composto orgânico compreendendo uma cadeia de átomos de carbono

10 tendo uma dupla ligação carbono-carbono (C=C) num átomo de carbono terminal e tendo um substituinte funcional, tal como um grupo éster ou ácido carboxílico, no carbono terminal na extremidade oposta da cadeia. Para os propósitos desta invenção, o termo "olefina interna não

15 funcionalizada" é definido como um composto orgânico compreendendo uma cadeia de átomos de carbono tendo uma dupla ligação carbono-carbono (C=C) numa posição interna da cadeia e não tendo nenhum grupo funcional nas extremidades da cadeia. Para os propósitos desta

20 invenção, define-se o termo "dímero olefínico difuncional em α,ω " como um composto orgânico compreendendo uma cadeia de átomos de carbono tendo uma dupla ligação carbono-carbono (C=C) interna e tendo um substituinte, tal como um grupo éster ou ácido carboxílico, em cada um

25 dos átomos de carbono terminais em ambas as extremidades da cadeia. Além disso, os dois substituintes funcionais são idênticos. Como um exemplo preferido, a metátese de oleato de metila com 1-deceno produz o produto de metátese cruzada 9-decenoato de metila e os produtos de metátese 9-octadeceno e, opcionalmente, 9-octadeceno-

30 1,18-dioato de dimetila. Uma vez que estes processos se dirigem para o equilíbrio, as misturas produtos usualmente compreendem ainda olefina interna funcionalizada em α não convertida e α -olefina não

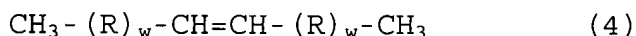
35 convertida tendo três ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, a olefina de funcionalidade em α,ω pode ser representada pela fórmula (3) aqui acima, reproduzida

a seguir:



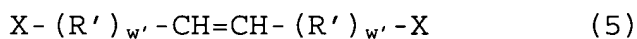
Na formula (3), R' é um di-radical hidrocarbila substituído ou não substituído, um di-radical hidrocarbila alifático substituído ou não substituído, mais preferivelmente, um di-radical alquileno ou alquilideno, muitíssimo preferivelmente metileno(-CH₂-); w' é um número inteiro variando de 0 a cerca de 20, preferivelmente, de cerca de 3 a cerca de 12; e X é um grupo funcional polar, preferivelmente, um grupo funcional polar selecionado de grupo ácido carboxílico, éster, formila, e dialquilamida; contanto que cada R', w', e X na fórmula (3) seja idêntico à sua respectiva duplicata selecionada na fórmula (1).

Preferivelmente, a olefina interna não funcionalizada é um dímero olefínico interno não funcionalizado representado pela fórmula (4) acima, reproduzida a seguir:



Na fórmula (4) cada R é idêntico e é um di-radical hidrocarbila substituído ou não substituído, preferivelmente, um di-radical hidrocarbila alifático substituído ou não substituído, mais preferivelmente, um di-radical alquileno ou alquilideno, muitíssimo preferivelmente, metileno (-CH₂-); cada w é idêntico e é um número inteiro variando de 0 a cerca de 20, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 12; contanto que cada R e w na fórmula (4) seja idêntico à sua respectiva duplicata selecionada na fórmula (1). Para os propósitos desta invenção, o termo "não funcionalizado" significa que as posições terminais α,ω da olefina interna não funcionalizada compreendem grupos metila que não são substituídos com qualquer funcionalidade adicional. Ao contrário, as posições dos carbonos internos da olefina interna não funcionalizada, por exemplo, representadas por R na fórmula (4), podem ser substituídas com uma variedade de substituintes tal como notado anteriormente.

Preferivelmente, o dímero olefínico interno com funcionalidade em α, ω pode ser representado pela fórmula (5) acima, reproduzida a seguir:



5

Na fórmula (5) cada R' é idêntico e é um di-radical hidrocarbila substituído ou não substituído, preferivelmente, um di-radical hidrocarbila alifático substituído ou não substituído, mais preferivelmente, um di-radical alquilenos ou alquilideno, muitíssimo preferivelmente, metileno ($-CH_2-$); cada w' é idêntico e é um número inteiro variando de 0 a cerca de 20, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 12; e cada X é idêntico e é um grupo funcional polar, preferivelmente um grupo funcional polar selecionado de grupos ácido carboxílico, éster, formila, e dialquilamida; contanto que cada R' , w' , e X na fórmula (5) seja idêntico à sua respectiva duplicata selecionada na fórmula (1). Mais preferivelmente, X nas fórmulas é uma funcionalidade ácido carboxílico ou éster.

Opcionalmente, na conclusão da etapa (a) da primeira metátese, o catalisador de metátese pode ser removido do produto efluente resultante por qualquer método conhecido na técnica para remoção de tal metal. Um método preferido está descrito em WO-A2-2004/037754, que aqui se incorpora por referência, que ensina a remoção de um catalisador de metátese, e preferivelmente, rutênio, de um produto efluente de metátese contactando o efluente com adsorvente, tal como carbono, ou alternativamente, destilando o produto efluente num evaporador de película seca de curto trajeto para obter um destilado destituído de metal catalítico. As condições para o método de adsorvente e para o método de destilação estão apresentadas em WO-A2-2004/037754.

Na segunda etapa do processo desta invenção, a corrente de efluente do primeiro reator, compreendendo a olefina com funcionalidade em α, ω , a olefina interna não

funcionalizada, a olefina interna com funcionalidade em α não convertida, a α -olefina não convertida tendo três ou mais átomos de carbono, e a olefina interna difuncional em α,ω opcional, é introduzida numa primeira zona de
5 separação para separação em correntes substancialmente puras de cada componente constituintes presente no efluente. A primeira zona de separação é convencional em design e pode incluir métodos de destilação, de extração, de destilação extrativa, de cristalização, e/ou
10 cromatográficos, que podem ser aplicáveis aos compostos orgânicos que estiverem sendo separados. Aquele treinado na técnica saberá como planejar tais meios de separação para o efluente específico a ser separado.

Uma incorporação preferida da primeira zona de separação
15 compreende uma série de colunas de destilação. A destilação da corrente de produtos de metátese da primeira zona de reação numa primeira coluna de destilação produz uma corrente de topo compreendendo a olefina com funcionalidade em α,ω e o monômero α -olefínico que não reagiu, e uma corrente inferior compreendendo olefina interna com funcionalidade em α que
20 não reagiu, olefina interna não funcionalizada, e opcionalmente, dímero olefínico interno difuncional em α,ω . Preferivelmente, a corrente de topo é processada numa segunda coluna de destilação para recuperar a
25 corrente de olefina produto com funcionalidade em α,ω e uma primeira corrente de saída de α -olefina não convertida contendo três ou mais átomos de carbono que, tipicamente, é reciclada pelo menos em parte de volta
30 para a primeira zona de reação de metátese. A corrente inferior da primeira coluna de destilação é destilada numa terceira coluna de destilação para recuperar uma corrente de olefina interna com funcionalidade em α , uma corrente de olefina interna não funcionalizada, e se
35 houver, uma corrente de dímero olefínico interno difuncional em α,ω . Uma parte da corrente da olefina interna com funcionalidade em α e uma parte da corrente

de dímero olefínico interno difuncional em α,ω , se houver, podem ser recicladas para o primeiro reator de metátese da etapa (a). As quantidades de materiais reciclados dependem dos requisitos estequiométricos e de
5 balanço de massa do processo de metátese da primeira reação de metátese da etapa (a).

Numa incorporação ainda mais preferida na qual os reagentes de metátese na primeira zona de reação são 9-octadecenoato de metila e 1-deceno, a destilação da
10 corrente de produtos de metátese numa primeira coluna de destilação produz uma corrente de topo compreendendo o produto desejado 9-decenoato de metila e o 1-deceno que não reagiu, e uma corrente inferior compreendendo 9-octadecenoato de metila, 9-octadeceno, e se houver, 9-
15 octadeceno-1,18-dioato de dimetila. A primeira coluna de destilação pode ser apropriadamente operada numa temperatura inferior maior que cerca de 150°C (423K) e menor que cerca de 252°C (525K) e numa pressão de entrada maior que cerca de 0,13 kPa e menor que cerca de 6,6 kPa.
20 A corrente de topo é introduzida numa segunda coluna e destilada para recuperar a corrente do produto 9-decenoato de metila e uma primeira corrente de saída de 1-deceno, que pelo menos em parte é reciclada de volta para a primeira zona de reação. A segunda coluna de
25 destilação pode ser apropriadamente operada numa temperatura maior que cerca de 75°C (348K) e menor que cerca de 177°C (450K) e uma pressão de entrada maior que cerca de 0,13 kPa e menor que cerca de 6,6 kPa. A corrente inferior da primeira coluna é introduzida numa
30 terceira coluna de destilação para recuperar uma corrente de oleato de metila não convertido, uma corrente de 9-octadeceno, e se houver, uma corrente de 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila. A terceira coluna de destilação pode ser apropriadamente operada numa temperatura maior
35 que cerca de 150°C (423K) e menor que cerca de 252°C (525K) e uma pressão maior que cerca de 0,13 kPa e menor que cerca de 6,6 kPa. Tanto a corrente de oleato de

metila não convertido como uma parte da corrente de 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila, se houver, podem ser recicladas para o primeiro reator de metátese da etapa (a). As quantidades de reciclagem dependerão da estequiometria do esquema de reação.

Na terceira etapa deste processo inventivo, a olefina interna não funcionalizada, compreendendo preferivelmente 9-octadeceno, é introduzida com uma carga de etileno numa segunda zona de reação de metátese na qual os reagentes olefínicos acima mencionados são contatados com um segundo catalisador de metátese em condições de reação suficientes para gerar como produto um monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, preferivelmente, 1-deceno. O catalisador e as condições de processos apropriadas para a segunda etapa de metátese são semelhantes àquelas usadas na técnica anterior para desprotonação de olefina ou etenólise, tal como descrito, por exemplo, em U.S. 3.647.906 e U.S. 3.261.879 (processo de triolefina de Philips), incorporadas aqui por referência. Faz-se referência também a um processo mais recente, a saber, Tecnologia de Conversão de Olefina (OCT) de ABB Lummus Global, conhecido daqueles treinados na técnica, divulgado em European Chemical News, semana de 25-31 de março de 2002, páginas 20-21.

Geralmente, o catalisador para a etenólise pode ser qualquer catalisador de metátese homogêneo ou heterogêneo convencional que promova a formação de monômero α -olefínico desejado tendo três ou mais átomos de carbono. Desejavelmente, o catalisador minimiza a oligomerização do etileno e a homometátese da olefina interna não funcionalizada. Os catalisadores apropriados incluem, mas não se limitam a, óxidos de rênio sobre suporte de alumina, opcionalmente pré-tratados com compostos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos; óxidos de molibdênio e/ou óxidos de cobalto sobre suporte de alumina; e óxidos de tungstênio sobre suportes de sílica, tal como divulgado, por exemplo, em U.S. 3.261.879 e U.S.

3.647.906, incorporadas aqui por referência. Para os propósitos desta invenção, os catalisadores de Grubbs, tais como aqueles divulgados em WO 96/04289 e WO 02/083742, tipicamente, não são usados na etapa de etenólise. As condições de processo apropriadas para a etenólise também são divulgadas na técnica. Especificamente, a razão molar de etileno para olefina interna não funcionalizada pode variar, tipicamente, de cerca de 0,4:1 a cerca de 10:1. Tipicamente, a temperatura de processo da etenólise é maior que cerca de 120°C. Tipicamente, a temperatura de processo é menor que cerca de 210°C. A pressão de processo é, tipicamente, maior que cerca de 2.068 kPa (300 psig). Tipicamente, a pressão de processo é menor que cerca de 3.619 kPa (525 psig).

Na quarta etapa deste processo inventivo, o efluente da segunda zona de reação (etenólise) é alimentado numa segunda zona de separação de design convencional para separar a corrente de efluente compreendendo monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, etileno não convertido, e olefina interna não funcionalizada não convertida. Tipicamente, a segunda zona de separação compreende pelo menos uma coluna de destilação da qual se obtém uma corrente de topo de etileno não convertido, que tipicamente é reciclada para o segundo reator de metátese para alimentar a reação de etenólise. Tipicamente, a destilação produz uma fração compreendendo uma segunda corrente de saída de monômero α -olefínico, o monômero tendo três ou mais átomos de carbono; simultaneamente recupera-se uma fração inferior compreendendo olefina interna não funcionalizada que, tipicamente, é reciclada para a segunda zona de reação para etenólise adicional. Opcionalmente, uma parte da segunda corrente de saída compreendendo monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono pode ser removida como produto; o balanço pode girar para a primeira zona de reação de metátese, a porção girada dependendo da estequiometria de

processo na primeira zona de reação de metátese. Numa incorporação preferida, a carga para a segunda zona de separação compreende 1-deceno, etileno não convertido, e 9-octadeceno, não convertido. O ponto de ebulição normal (a 1 atm, 101 kPa) do etileno é -104°C; do 1-deceno é 229°C; e estima-se o do octadeceno como sendo de cerca de 313°C; portanto, a destilação fracionada de uma mistura dos mesmos está bem dentro dos limites do treino do engenheiro de projeto.

Provêm-se os exemplos seguintes como ilustrações do processo desta invenção, mas não devem ser construídos como limitativos da invenção de qualquer maneira. À luz da presente divulgação, aquele treinado na técnica reconhecerá modificações do processo que cairão dentro dos limites da abrangência desta invenção.

Exemplo 1

Empregou-se o seguinte procedimento para avaliar a exeqüibilidade de executar a metátese cruzada de oleato de metila com 1-deceno. Desgaseficou-se oleato de metila (Aldrich) e purificou-se numa coluna de alumina. Empregou-se uma quantidade de alumina igual a 50 por cento do peso do oleato de metila. Numa caixa seca, combinaram-se oleato de metila purificado e desgaseificado (6,0147 g, 20,1 mmol) e 1-deceno (6,2770 g, 40,3 mmol) com tetradeceno (1,0549 g, padrão interno) e uma barra de agitação num reator de vidro de parede pesada (Ace #8648-135), que foi capeado com um septo de borracha. Dissolveu-se dicloreto de tri(ciclohexil)fosfina[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]benzilideno rutênio (IV) (1,16 mg, 0,00125 mmol), um catalisador de Grubbs, em tolueno (2,50 mL) e a solução de catalisador resultante foi carregada numa seringa justa de gás e capeada. A razão molar de oleato de metila para 1-deceno foi 1/2. Removeu-se tanto o reator como a seringa da caixa de luvas para uma bancada de laboratório. Adicionou-se a solução de catalisador numa só porção para o reator através do

septo. Removeu-se a tampa e conectou-se rapidamente o reator a uma tubulação dupla de etileno/nitrogênio e lavou-se três vezes com nitrogênio (379 kPa, 55 psig), depois pressurizou-se a 207 kPa (30 psig) numa pressão
 5 dinâmica de nitrogênio. Colocou-se então o reator num agitador magnético e aqueceu-se a 60°C. Monitorou-se a reação por amostragem em pressão de reação via uma válvula de fechamento através de um tubo de diâmetro interno 0,01" inserido na reação. Uma única amostra (~100
 10 µL) em tempo de reação de 33 horas foi temperada sob pressão num pequeno frasco contendo excesso de butil vinil éter. Determinaram-se a conversão e a seletividade usando análise por cromatografia gasosa. Para esta amostra a concentração do diéster produto ficou abaixo do
 15 limite de detecção do método de detecção. Mostram-se os resultados na Tabela 1 como Exemplo 1b. Todas os registros na tabela são dados como porcentagens molares. A conversão (CONV) de oleato de metila e a seletividade (SEL) para produtos específicos são calculadas a seguir,
 20 todos os compostos sendo expressos como mols.

CONV de oleato de metila = $100 \times [\text{oleato de metila}_{\text{inicial}} - \text{oleato de metila}_{\text{final}}] \div (\text{oleato de metila}_{\text{inicial}})$

SEL de Composto A = $100 \times [(\text{composto A}) \div (\text{soma de todos ao compostos contendo o mesmo grupo funcional})]$

25 $\text{MDEC}_{\text{SEL}} = 100 \times ((\text{MDEC} + \text{isoMDEC}) \div (\text{MDEC} + \text{isoMDEC} + 2 \times (\text{c-DIÉSTER} + \text{t-DIÉSTER})))$

$\text{DIÉSTER}_{\text{SEL}} = 100 \times ((\text{c-DIÉSTER} + \text{t-DIÉSTER}) \div (\text{c-DIÉSTER} + \text{t-DIÉSTER} + 0,5 \times (\text{MDEC} + \text{isoMDEC})))$

30 $\text{OCTADECENO}_{\text{SEL}} = 100 \times ((\text{t-OCTA} + \text{c-OCTA}) \div (\text{t-OCTA} + \text{c-OCTA} + \text{iso-OCTA} + 0,5 \times ((\text{DEC}_{\text{I}} - \text{DEC}_{\text{F}}) + (\text{isoDEC}_{\text{I}} - \text{isoDEC}_{\text{F}})))$

Onde: MDEC é 9-decenoato de metila; isoMDEC é 9-decenoato de metila isomerizado, isto é 8-decenoato de metila; c-DIÉSTER é diéster cis; t-DIÉSTER é diéster trans; c-OCTA é octadeceno cis; t-OCTA é octadeceno trans; iso-OCTA é
 35 um isômero não identificado de octadeceno encontrado no GC; DEC_{I} é mols iniciais de deceno; DEC_{F} é mols finais de

deceno; isoDEC_I é mols iniciais de isodeceno ou 2-deceno; isoDEC_F é mols finais de isodeceno ou 2-deceno.

Tabela 1¹. Seletividade contra razão molar de oleato de metila para 1-deceno carregado.

Exem- plo	MO/1- deceno carregado	TON	Seletividade			Conversão de MO
			Decenoato de metila	Diéster	Octadeceno	
1a	1/1	68.000	72%	27%	60%	45%
1b	1/2	71.000	100%	0%	49%	48%
1c	2/1	97.000	51%	51%	73%	57%

- 5 (1) MO= oleato de metila; TON= número de reposição de estoque de catalisador (mols de MO convertidos por mol de catalisador)

Repetiu-se duas vezes o exemplo acima mencionado usando uma razão molar de oleato de metila para 1-deceno de 1/1 (Exemplo 1a) e depois uma razão molar de 2/1 (Exemplo 10 1c), com os resultados também apresentados na Tabela 1.

Da Tabela 1, observamos uma mudança na seletividade quando muda a razão molar de oleato de metila para 1-deceno. Na razão molar de oleato de metila para 1-deceno de 1/1, forma-se o diéster numa quantidade 15 significativamente menor quando comparado com octadeceno e decenoato de metila. Numa razão molar de oleato de metila para 1-deceno de 2/1, formam-se quantidades significativas de produtos de homometátese de oleato de metila, incluindo octadeceno e o diéster. 20

Este experimento ilustra a etapa (a) da invenção e a exeqüibilidade de executar a metátese cruzada de uma olefina interna com funcionalidade em α tendo três ou mais átomos de carbono na presença de um catalisador de metátese de rutênio homogêneo, especificamente, um 25 catalisador de Grubbs, para preparar uma olefina com funcionalidade em α,ω com número de reposição de estoque de catalisador melhorado. Por comparação, se a olefina interna com funcionalidade em α (oleato de metila) tiver sofrido metátese diretamente com etileno na presença do 30 catalisador idêntico em condições de processo idênticas,

o número de reposição de estoque de catalisador teria sido menor que cerca de 10.000.

Exemplo 2

Com referência à Tabela 2 e à Figura 2, simulou-se o processo reivindicado usando um programa operacional ASPEN[®] (Aspen Technology, Inc., 10 Canal Park, Cambridge, MA 02141, EUA) para a seguinte incorporação preferida: etapa (a): metátese cruzada de oleato de metila e 1-deceno; etapa (b): separação da corrente de saída da etapa (a) numa corrente compreendendo, decenoato de metila, uma corrente compreendendo 9-octadeceno, uma corrente compreendendo oleato de metila não convertido, e uma corrente compreendendo 1-deceno não convertido; etapa (c): metátese cruzada de 9-octadeceno com etileno; etapa (d): separação da corrente de saída da etapa (c) numa corrente compreendendo, 1-deceno, uma corrente compreendendo etileno não convertido, e uma corrente compreendendo 9-octadeceno não convertido. As propriedades físicas de etileno, 1-deceno, e oleato de metila foram tiradas da base de dados de ASPEN[®]; entretanto, a base de dados de ASPEN[®] não contém informações sobre decenoato de metila, 9-octadeceno, e 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila. Conseqüentemente, foram levantadas as seguintes hipóteses. Substituiu-se acrilato de 2-etil-hexila por decenoato de metila. Substituiu-se 1-octadeceno por 9-octadeceno. Estas substituições basearam-se nos substituintes tendo grupos funcionais semelhantes (isto é, éster), pesos moleculares idênticos, e um número idêntico de duplas ligações. Nenhum componente na base de dados de ASPEN[®] combinou com 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila; portanto, a estrutura do diéster foi apresentada ao programa ASPEN[®] como uma inquirição para estimar suas propriedades físicas.

Além do exposto acima, presumimos que os processos de metátese estão em equilíbrio; portanto, as hipóteses acima não têm essencialmente nenhum impacto sobre as

composições de saída de reator de metátese. As hipóteses acima afetam as condições de destilação. Para cada destilação, presumiu-se uma coluna de destilação tendo 20 estágios teóricos. De acordo com nossa simulação, os pontos de ebulição normais, tomados em pressão de 101 kPa (1 atm) são os seguintes: etileno, -101°C; 1-deceno, 171°C; decenoato de metila, 216°C; octadeceno, 313°C (presumido do substituto); 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila, 387°C (estimado pelo programa operacional ASPEN®). As condições de processo, incluindo temperatura, pressão, e taxas de fluxo de massa, bem como a composição das correntes de entrada e de saída são mostradas na Tabela 2 com ilustração correspondente na Figura 2. Na Figura 2, a unidade B1 representa a primeira zona de metátese; a unidade B6 representa a segunda zona de metátese; as unidades B2, B3, B4, B7, e B8 representam colunas de destilação; e as unidades B5 e B9 representam válvulas de fechamento. Da simulação ilustrada na Tabela 2, validamos o processo global compreendendo duas etapas de metátese e duas etapas de separação.

Tabela 2¹

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura K (°C)	298,1 (25,0)	303,1 (29,9)	333,1 (60,0)	363,3 (90,3)	498,3 (225,3)	401,7 (128,7)	349,6 (76,6)	303,1 (30,0)	500,4 (227,4)	500,4 (227,4)
Pressão kPa	790,8	689,5	517,1	5,3	7,9	6,5	4,0	689,5	6,5	6,5
Fluxo de massa total kg/s	3,196	0,46	11,571	5,09	6,5	1,950	3,143	1,767	3,750	3,788
Fluxo de massa kg/s										
Etileno	0	0,46	0	0	0	0	0	0	0	0
1-deceno	0	0	3,124	3,124	Tr	Tr	3,124	1,767	Tr	Tr
Oleato de metila	3,196	0	2,334	Tr	2,334	0	0	0	2,311	2,334
Decenoato de metila	0	0	1,972	1,970	0,002	1,950	0,020	0	<0,001	<0,001
9-octadeceno	0	0	4,141	Tr	4,141	0	0	0	1,439	1,454
9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila	0	0	Tr	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 2¹ (continuação)

Correntes	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Correntes	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Temperatura K (°C)	479,4 (206,4)	298,1 (25,0)	298,1 (25,0)	458,5 (185,5)	458,5 (185,5)	361,1 (88,1)	298,1 (25,0)	500,4 (227,4)	458,5 (185,5)
Pressão kPa	5,3	517,1	5171,0	9,2	9,2	6,7	517,2	6,5	9,2
Fluxo de massa total kg/s	2,690	4,215	0,174	1,066	1,181	2,857	4,041	0,038	0,118
Fluxo de massa kg/s									
Etileno	0	0,717	0,174	0	0	0	0	0	0
1-deceno	Tr	2,886	0	0,026	0,029	2,857	2,886	Tr	0,003
Oleato de metila	<0,001	0,011	0	0,010	0,011	Tr	0,011	0,023	0,001
Decenoato de metila	0,002	0,015	0	0,013	0,015	Tr	0,015	Tr	0,001
9-octadeceno	2,687	1,129	0	1,016	1,129	Tr	1,129	0,015	0,113
9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila	0	<0,001	0	<0,001	<0,001	Tr	<0,001		

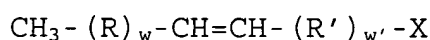
(1) Tr= traço

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma olefina com funcionalidade em α, ω e uma α -olefina co-produto, caracterizado pelo fato de compreender: (a) contatar numa primeira zona de reação uma olefina interna com funcionalidade em α e um monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono na presença de um primeiro catalisador de metátese em condições de reação suficientes para preparar uma primeira corrente de efluente compreendendo uma olefina com funcionalidade em α, ω , uma olefina interna não funcionalizada, uma olefina interna com funcionalidade em α não convertida, e um monômero α -olefínico não convertido tendo três ou mais átomos de carbono, e opcionalmente, dímero olefínico interno difuncional em α, ω ; (b) introduzir a primeira corrente de efluente da etapa (a) numa primeira zona de separação e recuperar da mesma uma corrente de olefina com funcionalidade em α, ω , uma corrente de olefina interna não funcionalizada, uma corrente de olefina interna com funcionalidade em α não convertida, uma primeira corrente de saída de monômero α -olefínico, o monômero tendo três ou mais átomos de carbono, e opcionalmente, um dímero olefínico difuncional em α, ω ; (c) contatar numa segunda zona de reação uma porção da corrente de olefina interna não funcionalizada com etileno na presença de um segundo catalisador de metátese em condições de reação suficientes para preparar uma segunda corrente de efluente compreendendo monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono, olefina interna não funcionalizada não convertida, e etileno não convertido; (d) introduzir a segunda corrente de efluente da etapa (c) numa segunda zona de separação em condições suficientes para obter uma segunda corrente de saída de monômero α -olefínico, o monômero tendo três ou mais átomos de carbono, uma corrente de etileno não convertido, e uma corrente de olefina interna não funcionalizada não convertida; e (e) remover uma porção da primeira e/ou da segunda corrente de saída de monômero

α -olefínico como produto e girar o balanço da primeira e da segunda correntes de saída de monômero α -olefínico para a primeira zona de reação na etapa (a).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a olefina interna com funcionalidade em α ser representada pela seguinte fórmula:

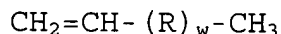


na qual cada R e R' é independentemente um di-radical hidrocarbila não substituído; cada w e w' é independentemente um número inteiro variando de 0 a cerca de 20; e X é um grupo funcional polar selecionado de grupos ácido carboxílico, éster, aldeído, e dialquilamida.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a olefina interna com funcionalidade em α ser um ácido graxo insaturado ou um éster de ácido graxo insaturado.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de a olefina interna com funcionalidade em α ser selecionada de ácido oléico ou ácido palmitoleico, ou um éster de ácido oléico ou de ácido palmitoleico.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato de o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono ser representado pela fórmula:

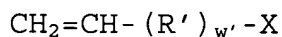


na qual R é um di-radical hidrocarbila substituído ou não substituído, e w é um número inteiro variando de 0 a cerca de 20; contanto que cada R e w na fórmula acima seja idêntico a R e w selecionados na fórmula da reivindicação 2.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono ser 1-deceno ou 1-octeno.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das

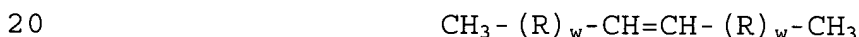
reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de a olefina com funcionalidade em α, ω ser representada pela seguinte fórmula:



5 na qual R' é um di-radical hidrocarbila substituído ou não substituído; w' é um número inteiro variando de 0 a cerca de 20; e X é um grupo funcional polar selecionado de parcelas ácido carboxílico, éster, aldeído, e dialquilamida; contanto que cada R', w', e X na fórmula
10 acima seja idêntico a R', w', e X selecionados na fórmula da reivindicação 2.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a olefina com funcionalidade em α, ω ser 9-decenoato de metila.

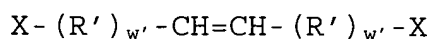
15 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 8, caracterizado pelo fato de a olefina interna não funcionalizada ser um dímero olefínico interno não funcionalizado representado pela fórmula:



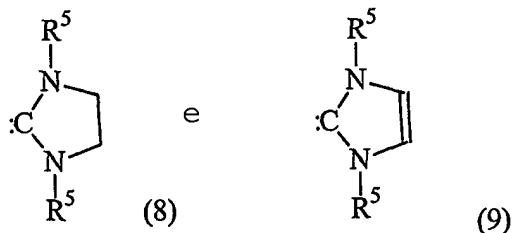
na qual cada R é idêntico e é um di-radical hidrocarbila substituído ou não substituído; e cada w é idêntico e é um número inteiro variando de 0 a cerca de 20; contanto que cada R e w na fórmula acima seja idêntico
25 respectivamente ao R e w selecionados na fórmula da reivindicação 2.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o dímero olefínico interno não funcionalizado ser 9-octadeceno.

30 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 10, caracterizado pelo fato de o dímero olefínico interno difuncional ser representado pela fórmula:



35 na qual cada R' é idêntico e é um di-radical hidrocarbila substituído ou não substituído; cada w' é idêntico e é um número inteiro variando de 0 a cerca de 20; e cada X é



nas quais cada R⁵ em qualquer uma das fórmulas acima mencionadas é selecionado independentemente do grupo consistindo de hidrogênio, radicais alquila de C₁₋₁₅, cicloalquila de C₃₋₈, e arila de C₆₋₁₅; R⁴ é selecionado, independentemente, do grupo consistindo de hidrogênio, radicais alquila de C₁₋₁₅, cicloalquila de C₃₋₈, e arila de C₆₋₁₅; e Z é selecionado dos seguintes di-radicais: etileno, vinileno, fenileno, vinilenos substituídos, fenilenos substituídos, naftileno, naftilenos substituídos, piperazindiila, piperidiila.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de o processo de metátese na primeira zona de reação empregar um catalisador selecionado do grupo consistindo de dicloreto de tri(ciclo-hexil)fosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-di-hidro-imidazol-2-ilideno] [benzilideno]rutênio; dibrometo de tri(ciclo-hexil)fosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-di-hidro-imidazol-2-ilideno] [benzilideno]rutênio; e di-iodeto de tri(ciclo-hexil)fosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-di-hidro-imidazol-2-ilideno] [benzilideno]rutênio.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de o processo de metátese na segunda zona de reação da etapa (c) ser executado numa temperatura maior que 120°C e menor que 210°C, e numa pressão total maior que 2.068 kPa (300 psia) e menor que 3.606 kPa (523 psia).

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de o processo de metátese na segunda zona de reação da etapa (c) empregar um catalisador heterogêneo selecionado de óxidos de rênio suportados em alumina, opcionalmente,

promovidos com um ou mais sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos; óxido de molibdênio suportado em alumina; óxido de cobalto suportado em alumina; e óxido de tungstênio suportado em sílica.

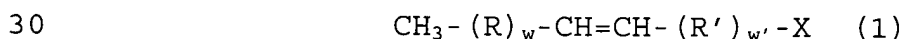
5 21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de a olefina interna com funcionalidade em α , e opcionalmente, uma porção do dímero olefínico interno difuncional em α, ω , obtidos da primeira zona de separação serem
10 reciclados para a primeira zona de reação da etapa (a).

22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono obtido da primeira zona de separação se reciclado para a
15 primeira zona de reação da etapa (a).

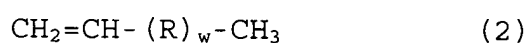
23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de o etileno não convertido obtido da segunda zona de separação ser reciclado para a segunda zona de reação da
20 etapa (c).

24. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de a olefina interna não funcionalizada não convertida obtida da segunda zona de separação ser reciclada para a segunda
25 zona de reação da etapa (c).

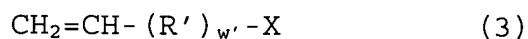
25. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 13 a 24, caracterizado pelo fato de a olefina interna com funcionalidade em α ser representada pela fórmula:



na qual o monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de carbono é representado pela fórmula:

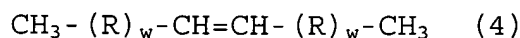


a olefina com funcionalidades em α, ω é representada pela
35 fórmula:

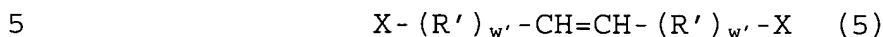


a olefina interna não funcionalizada é representada pela

fórmula:



e o dímero olefínico interno difuncional em α, ω é representado pela fórmula:



nas quais cada R e R' é independentemente selecionado de di-radicaís hidrocarbila; cada w e w' é independentemente selecionado de um número inteiro variando de 0 a cerca de 20; e X é um grupo funcional polar selecionado de grupos
10 ácido carboxílico, éster, formila, e dialquilamida; contanto que nas fórmulas (2), (3), (4) e (5), cada R, R', w, w' e X seja idêntico ao número ou grupo correspondente selecionado para a fórmula (1).

26. Processo, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1, 13 a 24, para preparar 9-decenoato de metila e 1-deceno, caracterizado pelo fato de compreender: (a) contatar numa primeira zona de reação 9-octadecenoato de metila (oleato de metila) e 1-deceno na presença de um catalisador de metátese de rutênio em
20 condições de reação suficientes para preparar uma primeira corrente de efluente compreendendo 9-decenoato de metila, 9-octadeceno, 9-octadecenoato de metila não convertido, 1-deceno não convertido, e opcionalmente, 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila; (b) introduzir a
25 primeira corrente de efluente da etapa (a) numa primeira zona de separação e recuperar daí uma corrente de 9-decenoato de metila, uma corrente de 9-octadeceno, uma corrente de 9-octadecenoato de metila não convertido, uma primeira corrente de saída de 1-deceno, e opcionalmente,
30 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila; (c) contatar numa segunda zona de reação uma porção da corrente de 9-octadeceno com etileno na presença de um segundo catalisador de metátese selecionado de óxido de rênio suportado em alumina, opcionalmente, compreendendo
35 compostos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, óxido de molibdênio suportado em alumina, óxido de cobalto suportado em alumina, e óxido de tungstênio suportado em

sílica, em condições de reação suficientes para preparar uma segunda corrente de efluente compreendendo 1-deceno, 9-octadeceno não convertido e etileno não convertido; (d) introduzir a segunda corrente de efluente da etapa (c) numa segunda zona de separação em condições suficientes para obter uma segunda corrente de saída de 1-deceno, uma corrente de etileno não convertido, e uma corrente de olefina interna não funcionalizada não convertida; e (e) remover uma porção da primeira e/ou segunda correntes de saída de 1-deceno como produto e girar o balanço da primeira e da segunda correntes de 1-deceno para a primeira zona de reação na etapa (a).

27. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 13 a 24, caracterizado pelo fato de a olefina interna com funcionalidade em α ser 9-hexadecenoato de metila (palmitoleato de metila); a α -olefina tendo três ou mais átomos de carbono ser 1-octeno; a olefina com funcionalidade em α,ω ser 9-decenoato de metila; a olefina interna não funcionalizada ser 7-tetradeceno; e o dímero olefínico interno com funcionalidade em α,ω ser 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetila.

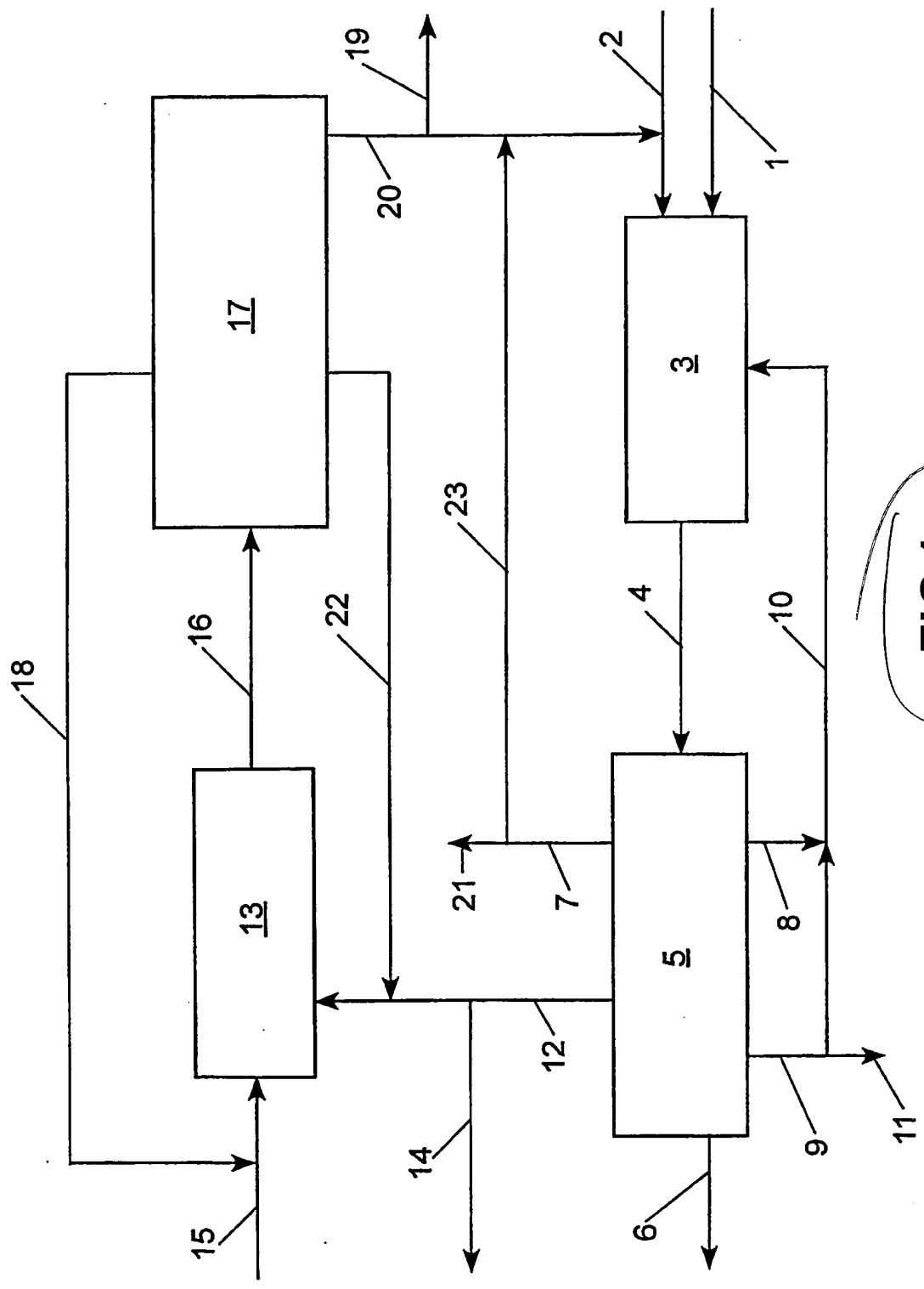


FIG.1

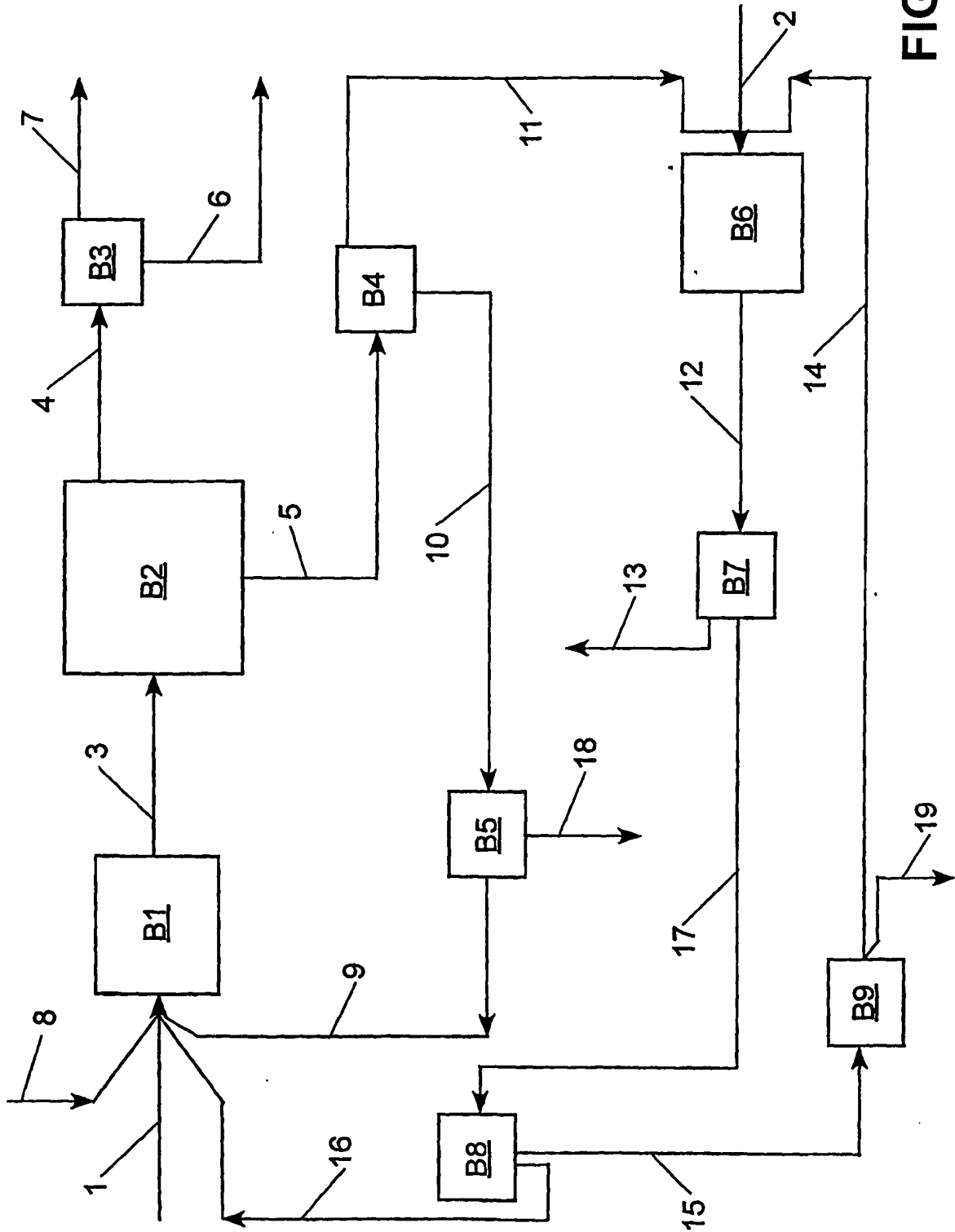


FIG.2

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA OLEFINA COM FUNCIONALIDADE EM α, ω E UMA α -OLEFINA CO-PRODUTO"

5 Processo de metátese cruzada para preparar uma olefina
com funcionalidade em α, ω , tal como 9-decenoato de
metila, e uma α -olefina tendo três ou mais átomos de
carbono, tal como 1-deceno. O processo envolve contatar
numa primeira zona de reação uma olefina interna com
10 funcionalidade em α , tal como oleato de metila, e um
monômero α -olefínico tendo três ou mais átomos de
carbono, tal como 1-deceno, com um primeiro catalisador
de metátese para preparar uma primeira corrente de
efluente contendo a olefina com funcionalidade em α, ω ,
tal como 9-decenoato de metila, uma olefina interna não
15 funcionalizada, tal como 9-octadeceno, olefinas reagentes
não convertidas, e opcionalmente, um dímero olefínico
interno difuncional em α, ω ; separar as ditas correntes
de efluente; depois contatar numa segunda zona de reação
a olefina interna não funcionalizada com etileno na
20 presença de um segundo catalisador de metátese para obter
um segundo efluente de produto contendo o monômero α -
olefínico tendo três ou mais átomos de carbono; e girar
uma porção das correntes de monômero α -olefínico para a
primeira zona de reação.