



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

(11) PI 0614190-0 B1

(22) Data do Depósito: 13/06/2006

(45) Data de Concessão: 27/10/2015
(RPI 2338)



(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR ALFA-OLEFINAS LINEARES COM REMOÇÃO DE CALOR MELHORADA

(51) Int.Cl.: C07C 2/14; C07C 2/30

(30) Prioridade Unionista: 29/07/2005 EP 05 016527.3

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

(72) Inventor(es): PETER FRITZ, KARL-HEINZ HOFMANN, MARKUS KÖHLER, HANS-JÖRG ZANDER, TALAL ALI, HEINZ BÖLT, FUAD MOSA

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA PREPARAR ALFA-OLEFINAS LINEARES COM REMOÇÃO DE CALOR MELHORADA"**.

5 A presente invenção refere-se a um método para preparar alfa-olefinas lineares (LAO) através de oligomerização de etileno na presença de um primeiro solvente orgânico e um catalisador homogêneo em um reator.

A oligomerização de etileno empregando um catalisador organometálico é amplamente conhecida na técnica. A oligomerização é altamente exotérmica de forma que o calor da reação tem que ser removido do reator para prevenir uma fuga.

A DE 43 38 414 C1 descreve um método para a preparação de alfa-olefinas lineares, em que o etileno de grau de polímero é recirculado para remover o calor da reação. Portanto, o suprimento de etileno (tendo um teor de etileno de aproximadamente 100% com quantidades menores de impurezas) é introduzido no reator em uma temperatura mais baixa, e o etileno monomérico não oligomerizado é removido em uma temperatura mais alta, esfriado e reintroduzido no reator.

Descobriu-se que somente cerca de 3% do alimento de etileno é empregado no processo de oligomerização, onde o restante é utilizado como meio de resfriamento. O etileno é bastante caro.

Adicionalmente, descobriu-se que para remoção de calor suficiente, a taxa de fluxo de gás de ciclo de resfriamento de etileno tem que ser suficientemente elevada resultando em demandas aumentadas de equipamento, tubulação, consumo de energia, etc.

25 De acordo com o estado da técnica, uma temperatura típica da parte superior de um reator para a oligomerização de etileno para produzir alfa-olefinas lineares é cerca de 50°C, considerando que a temperatura do fundo do reator é cerca de 60 a cerca de 100°C. Neste caso, o resfriamento da parte superior é geralmente alcançado por meio de água de resfriamento, preferivelmente utilizando um condensador. Com base nestas condições e na aplicação de tolueno como solvente adequado, uma pequena quantidade de tolueno é evaporada nos fluidos do reator, flui ascendentemente para a

parte superior do reator, é em parte condensada e serve como refluxo interno. Este ciclo interno contribui com a remoção de calor do reator somente com uma porcentagem muito pequena.

É então um objetivo da presente invenção fornecer um método
 5 para preparar alfa-olefinas lineares por oligomerização de etileno cujo método supera as desvantagens da técnica anterior. Especialmente, um método deve ser fornecido mostrando uma remoção de calor melhorada do reator, juntamente com uma redução significativa da taxa de fluxo de gás de ciclo de resfriamento, resultando em economias para o equipamento, tubulação,
 10 consumo de força, etc.

Este objetivo é obtido pelo fato de que a temperatura da parte superior do reator é resfriada por meio de um refrigerante.

Preferivelmente, a temperatura na parte superior do reator é mantida em torno de 15 a cerca de 20°C, preferivelmente por um condensador.
 15

Mais preferivelmente, o refrigerante é propileno.

Adicionalmente, o método pode ser realizado na presença de pelo menos um meio de resfriamento adicionado ao reator e condensando no topo do reator e re-evaporando no fundo do reator.

20 Preferivelmente, o meio de resfriamento é selecionado de forma que substancialmente permaneça dentro do reator ao mesmo tempo em que opera o método.

Em uma modalidade também preferida, o meio de resfriamento é selecionado de um segundo solvente orgânico inerte que tem um ponto de ebulição de pelo menos cerca de 120°C em pressão atmosférica.
 25

O primeiro solvente orgânico pode ser tolueno.

Preferivelmente, o catalisador compreende um sal de zircônio de ácidos orgânicos e pelo menos um composto de organoalumínio.

É proposto que o sal de zircônio tenha a fórmula $ZrCl_{4-m}X_m$, onde
 30 $X = OCOR$ ou OSO_3R' com R e R' sendo independentemente alquila, alceno, ou fenila, e onde $0 < m < 4$.

Pelo menos um composto de alumínio pode ser $Al(C_2H_5)_3$,

$\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ou misturas destes.

Finalmente, a temperatura de fundo do reator de oligomerização está entre cerca de 60 a cerca de 100°C.

Surpreendentemente, descobriu-se que o resfriamento da parte superior do reator por meio de um refrigerante, preferivelmente por uma redução da temperatura da parte superior do reator para cerca de 15 a cerca de 20° C significativamente aumenta o ciclo de resfriamento interno. Adicionalmente, o elevado suprimento de etileno sendo até agora essencial para a remoção de calor, pode ser reduzido, e desse modo a taxa de fluxo de gás de ciclo de resfriamento pode ser reduzida significativamente. Isto resulta também em economias para o equipamento, tubulação, consumo de energia, etc.

Em uma modalidade preferida, um meio de resfriamento apropriado pode ser também introduzido no reator de LAO fornecendo uma remoção melhorada e adicional do calor gerado devido ao processo de oligomerização exotérmica. O meio de resfriamento que deve ser introduzido no reator, preferivelmente injetado, é selecionado de forma que o meio de resfriamento possa facilmente condensar-se no topo do reator, porém possa também ser facilmente re-evaporado no fundo do reator. Além disso, o ponto de ebulição em pressão atmosférica do meio de resfriamento é preferivelmente selecionado pelo fato de que satisfatoriamente evita a descarga do meio de resfriamento do reator.

De acordo com o método inventivo, um resfriamento interno direto pode ser obtido.

O método da presente invenção é ilustrado agora em detalhes.

O catalisador dissolvido em um solvente adequado, tal como tolueno, é fornecido a um reator de oligomerização. Adicionalmente, o etileno é fornecido para o reator, e um meio de resfriamento também pode ser fornecido para introdução aqui. O meio de resfriamento é selecionado de forma que possa facilmente condensar no topo do reator, porém também pode ser facilmente re-evaporado no fundo do reator. No reator, o etileno é oligomerizado para obter alfa-olefinas lineares. Especialmente, a oligomeri-

zação de etileno é conduzida no reator, quando o suprimento de etileno borbulha através da mistura de solvente e catalisador. Os produtos do oligomerização permanecem dissolvidos no solvente. A temperatura do fundo de reator é cerca de 60 a cerca de 100°C.

5 A temperatura da parte superior do reator é mantida em cerca de 15 a cerca de 20°C, preferivelmente por aplicação de um refrigerante, preferivelmente utilizando um condensador. Neste assunto, o ciclo de resfriamento interno dentro do reator é significativamente aumentado. Do reator, uma mistura de etileno e alfa-olefinas leves pode ser removida através da parte superior do reator e pode ser coletada em um separador. O líquido obtido, compreendendo solvente e alfa-olefinas, pode ser recirculado no reator. A parte do separador que permanece gasosa pode ser também resfriada em um dispositivo de resfriamento a uma temperatura de cerca de 5°C e é transferida então para dentro de um segundo separador. No dispositivo de resfriamento, o resfriamento é ajustado de forma que as olefinas mais pesadas do que etileno sejam liquefeitas. As alfa-olefinas lineares obtidas possam então ser também processadas como é conhecido na técnica. O etileno não consumido pode ser, na mistura com um novo suprimento deste, novamente introduzido no reator. Uma mistura líquida compreendendo solvente, catalisador e alfa-olefinas lineares pode ser descarregada do reator por uma tubulação acima do fundo do reator e pode ser também processada como conhecido na técnica.

25 As características descritas na descrição precedente, no desenho ou nas reivindicações podem, tanto separadamente quanto em qualquer combinação dessas, ser essenciais para realizar a invenção em diversas formas desta.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar alfa-olefinas lineares para oligomerização de etileno na presença de um primeiro solvente orgânico e um catalisador homogêneo em um reator, em que a parte superior do reator é refrigerada por meio de um refrigerante, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura na parte superior do reator é mantida em 15 até 20° C.

2. Método de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura na parte superior do reator é mantida por um condensador.

10 3. Método de acordo com reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o refrigerante é propileno.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o método é executado na presença de pelo menos um meio de resfriamento adicionado ao reator e condensando no topo do reator e re-evaporando no fundo do reator.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o meio de resfriamento é selecionado de forma que ele, substancialmente, permaneça dentro do reator ao mesmo tempo em que opera o método.

20 6. Método de acordo com reivindicação 4 ou 5, **caracterizado** pelo fato de que o meio de resfriamento é selecionado de um segundo solvente orgânico inerte que tem um ponto de ebulição de pelo menos cerca de 120°C em pressão atmosférica.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o primeiro solvente orgânico é tolueno.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador compreende um sal de zircônio de ácidos orgânicos e pelo menos um composto de organoalumínio.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o sal de zircônio tem a fórmula $ZrCl_{4-m}X_m$, onde $X = OCOR$ ou OSO_3R' com R e R' sendo independentemente alquila, alceno ou fenila, e onde $0 < m < 4$.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um composto de alumínio é $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ou misturas destes.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1a
- 5 10, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura do fundo do reator de oligomerização está entre cerca de 60 a cerca de 100°C.

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA PREPARAR ALFA-OLEFINAS LINEARES COM REMOÇÃO DE CALOR MELHORADA"**.

5 A presente invenção refere-se a um método para preparar alfa-olefinas lineares por oligomerização de etileno na presença de um primeiro solvente orgânico e um catalisador homogêneo em um reator, caracterizado pelo fato de que a parte superior do reator é resfriada por meio de um refrigerante.