



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

(11) PI 0719595-8 B1

(22) Data do Depósito: 22/10/2007

(45) Data de Concessão: 26/12/2017



(54) Título: MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE A-OLEFINA INFERIOR

(51) Int.Cl.: C08F 4/69; B01J 31/34; B01J 37/04; C07C 2/08; C07C 11/107; C08F 2/06; C08F 10/00; C07B 61/00

(30) Prioridade Unionista: 28/12/2006 JP 2006-354541

(73) Titular(es): MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

(72) Inventor(es): HIROKI EMOTO; KEI YOSHIZURU

"MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE α -OLEFINA INFERIOR"

Campo Técnico

A presente invenção se refere a um método para produção de um polímero de α -olefina inferior. Mais especificamente, ela se refere à produção de um polímero de α -olefina inferior, que obtém o polímero de α -olefina inferior com alto rendimento.

Convencionalmente, é conhecido um método de produção no qual um polímero de α -olefina inferior, tal como, 1-hexeno, é seletivamente obtido usando uma α -olefina, tal como, etileno, como uma matéria prima e uso de um catalisador da série cromo.

Por exemplo, o Documento de Patente 1 se refere ao método de produção no qual um polímero de α -olefina inferior contendo principalmente 1-hexeno é obtido com alto rendimento e alta seletividade usando um catalisador da série cromo compreendendo um composto cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), tal como, uma amina e um composto alquil alumínio (c).

Adicionalmente, o Documento de Patente 2 se refere a um método para prevenção da adesão de um polímero subproduzido a um reator e um aparelho de resfriamento externo por ajuste de uma quantidade de circulação de líquido e temperatura de um meio de resfriamento no aparelho de resfriamento externo para faixas específicas na produção de um polímero de α -olefina inferior, compreendendo principalmente 1-hexeno usando um catalisador da série cromo possuindo a composição semelhante e usando um aparelho de reação que possui uma circulação passando através do aparelho de resfriamento externo do reator.

Documento de Patente 1: JP-A-08-239419

Documento de Patente 2: JP-A-11-060511

Revelação da Invenção

Problemas a Serem Resolvidos Pela Invenção

Para produzir um polímero de α -olefina inferior de forma barata por sujeição de uma α -olefina tal como etileno à reação de polimerização inferior em um solvente usando um catalisador da série cromo, uma α -olefina não reagida e um solvente são separados do líquido de reação obtido pela reação de polimerização inferior de uma α -olefina, e a α -olefina não reagida e o solvente separado do líquido de reação são circulados para um reator.

Contudo, quando é repetida a operação de circulação da α -olefina não reagida e do solvente separados do líquido de reação para o reator, existe o problema da conversão de uma α -olefina em um polímero de α -olefina inferior ser diminuída.

Quando uma α -olefina tal como etileno é submetida à reação de polimerização inferior usando um catalisador da série cromo, uma solução catalisadora e um solvente são geralmente fornecidos a um reator de um tambor em uma atmosfera de gás inerte, tal como nitrogênio ou um gás raro, a fim de prevenir a desativação dos componentes catalisadores. Neste caso, uma leve quantidade de um gás inerte dissolvido na solução catalisadora e o

solvente são introduzidos em um reator. Quando a operação de circulação de uma α -olefina não reagida e o solvente separado do líquido de reação para o reator é repetida, uma concentração de gás inerte no sistema de reação é excessivamente aumentada. O que resulta disto são problemas de uma concentração relativa de uma α -olefina, tal como, etileno, usada como uma matéria-prima ser diminuída e adicionalmente, a conversão de uma α -olefina em um polímero de α -olefina inferior ser diminuída.

Especificamente, espera-se que a demanda de 1-hexeno aumente muito, principalmente como um comonomero de um polietileno de baixa densidade. Por esta razão, é necessário um método de produção para obtenção de um polímero de α -olefina inferior com alto rendimento.

A presente invenção foi realizada para solucionar os problemas descritos acima, no método de produção de um polímero de α -olefina inferior.

Consequentemente, um objetivo da presente invenção é prover um método de produção de um polímero de α -olefina inferior no qual um polímero inferior de uma α -olefina é obtido com alto rendimento.

Modos de Solucionar os Problemas

Como resultado de investigações extensivas e intensas para resolver os problemas acima, os presentes inventores chegaram a presente invenção. Isto é, o âmbito da presente invenção reside nos itens (1) a (8) que se seguem.

(1) Método de produção de um polímero de α -olefina inferior que compreende sujeição de uma α -olefina à polimerização inferior em um solvente fornecido a um reator na presença de um catalisador de série cromo, caracterizado pelo fato de que:

existe um gás inerte na fase gasosa do reator na proporção de 0,010 a 50% em volume,

uma α -olefina não reagida e o solvente são separados de um líquido de reação obtido por reação de polimerização inferior de uma α -olefina, e

a α -olefina não reagida e o solvente separado do líquido de reação são circulados para o reator.

(2) O método de produção de um polímero de α -olefina inferior descrito em (1), caracterizado pelo fato de que o gás inerte é nitrogênio, um gás raro ou uma mistura dos mesmos.

(3) O método de produção de um polímero de α -olefina inferior descrito em (1) ou (2), caracterizado pelo fato de que o gás inerte é descarregado fora do sistema de reação a partir de uma parte de fase gasosa do reator e/ou a tubulação de circulação da α -olefina não reagida (incluindo uma parte de fase gasosa do equipamento).

(4) O método de produção de um polímero de α -olefina inferior descrito em qualquer um de (1) a (3), caracterizado pelo fato de que o solvente separado do líquido de reação

obtido da reação de polimerização inferior de uma α -olefina é circulado para o reator sem passar através de um tambor de solvente.

(5) O método de produção de um polímero de α -olefina inferior descrito em qualquer um de (1) a (4), caracterizado pelo fato de que o catalisador da série cromo é constituído de uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto de nitrogênio (b) e um composto contendo alumínio (c).

(6) O método de produção de um polímero de α -olefina inferior descrito em qualquer um de (1) a (4), caracterizado pelo fato de que o catalisador da série cromo é constituído de uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), um composto contendo alumínio (c) e um composto contendo halogênio (d).

(7) O método de produção de um polímero de α -olefina inferior descrito em (1), caracterizado pelo fato de que a polimerização inferior de uma α -olefina é conduzida em um estado onde o composto de cromo (a) e o composto contendo alumínio (c) não são previamente contatados.

(8) O método de produção de um polímero de α -olefina inferior descrito em (1), caracterizado pelo fato de que a α -olefina é etileno.

De acordo com a presente invenção é provido um método de produção de um polímero de α -olefina inferior que compreende polimerização inferior de uma α -olefina em um solvente fornecido a um reator na presença de um catalisador da série cromo, caracterizado pelo fato de que um gás inerte poder existir na fase gasosa de um reator na proporção de 0,010 a 50% em volume, uma α -olefina não reagida e o solvente são separados de um líquido de reação obtido por realização de polimerização inferior de uma α -olefina, a α -olefina não reagida e o solvente separado do líquido de reação são circulados para o reator.

No método de produção de um polímero de α -olefina inferior ao qual a presente invenção se aplica, o gás inerte usado é preferivelmente nitrogênio, um gás raro ou uma mistura dos mesmos.

Adicionalmente, no método de produção de um polímero de α -olefina inferior ao qual a presente invenção se aplica, a proporção de gás inerte presente na fase gasosa excede 50% em volume, o gás inerte é preferivelmente descarregado para fora do sistema de reação a partir de uma parte de fase gasosa do reator e/ou a tubulação de circulação da α -olefina não reagida (incluindo uma parte de fase gasosa de um equipamento).

Além disto, quando o solvente separado do líquido de reação obtido pela reação de polimerização inferior de uma α -olefina é novamente retornado para o reator e o solvente é circulado e empregado, o solvente a ser circulado é preferivelmente retornado diretamente para o reator através da tubulação de circulação sem passagem através de um tambor de solvente.

No método de produção de um polímero de α -olefina inferior ao qual a presente in-

venção se aplica, o catalisador da série cromo é preferivelmente constituído de uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b) e um composto contendo alumínio (c).

Adicionalmente, o catalisador da série cromo é mais preferivelmente constituído de uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), um composto contendo alumínio (c) e um composto contendo halogênio (d).

No método de produção de um polímero de α -olefina inferior ao qual a invenção se aplica, a polimerização inferior de uma α -olefina é preferivelmente conduzida em um estado onde o composto de cromo (a) e o composto contendo alumínio (c) não foram previamente contatados. Quando a polimerização inferior de uma α -olefina é conduzida em tal estado, a reação de trimerização de uma α -olefina é conduzida seletivamente e um polímero de α -olefina inferior, tal como, 1-hexeno, é obtido com alto rendimento.

Na presente invenção, a α -olefina é preferivelmente etileno.

Vantagem da Invenção

De acordo com a presente invenção, um polímero de α -olefina inferior pode ser produzido com alto rendimento.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é uma vista explicando um exemplo de fluxo de produção de um polímero de α -olefina inferior na modalidade da invenção.

A figura 2 é uma vista explicando outro exemplo de fluxo e produção de um polímero de α -olefina inferior.

Descrição dos Números de Referência e Sinais

10 - Reator

10a - Máquina de agitação

25 10b - Tubulação de descarga de gás

11, 22, 32, 41, 42, 51 - Tubulação

11a - Tubulação de fornecimento do desativador

12 - Primeira tubulação de fornecimento

12a - Tubulação de fornecimento de etileno

30 13 - Segunda tubulação de fornecimento

13a - Tubulação de fornecimento de catalisador

14 - Terceira tubulação de fornecimento

15 - Quarta tubulação de fornecimento

21, 31 - Tubulação de circulação

35 21a - Tubulação de descarga de gás

16 - Condensador

17 - Compressor

- 20 - Tanque de desgaseificação
- 30 - Coluna de separação de etileno
- 40 - Coluna de separação de ebulição alta
- 50 - Coluna de separação de hexeno
- 5 51 - Tubulação de circulação de solvente
- 60 - Tambor de solvente

Melhor Modo de Realizar a Invenção

O melhor modo de realizar a invenção (doravante, a modalidade da invenção) é descrito em detalhes a seguir. A invenção não está limitada à modalidade que se segue e
 10 pode ser realizada com várias modificações dentro do escopo de seu âmbito. Adicionalmente, os desenhos usados são para explicar a presente modalidade e não revelam o tamanho real.

α -Olefina

No método de produção de um polímero de α -olefina inferior ao qual a modalidade
 15 da invenção se aplica, a α -olefina usada como uma matéria-prima inclui α -olefinas substituídas ou não substituídas possuindo 2 a 30 átomos de carbono. Exemplos específicos de tal α -olefina incluem etileno, propileno, 1-butenô, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-butenô e 4-metil-1-penteno. Especificamente, o etileno é preferido como a α -olefina de uma matéria-prima e quando etileno é usado como a matéria-prima, 1-hexeno como um trímero de etileno
 20 é obtido em alto rendimento e de alta seletividade. Adicionalmente, quando etileno é empregado como a matéria-prima, os componentes de impureza diferentes de etileno podem ser contidos na matéria-prima. Componentes de impureza específicos incluem metano, etano, acetileno e dióxido de carbono. Aqueles componentes estão preferivelmente em uma quantidade de 0,1 mol% ou menos com base no etileno da matéria-prima. O polímero de α -
 25 olefina inferior usado aqui significa um polímero compreendendo 2 a 10 de α -olefina como um monômero sendo ligado.

Catalisador da série cromo

O catalisador da série cromo é descrito a seguir. O catalisador da série cromo usado na modalidade da invenção inclui um catalisador constituído de uma combinação de pelo
 30 menos um composto de cromo (a), pelo menos um composto contendo nitrogênio (b) selecionado do grupo consistindo em uma amina, uma amida e uma imida e um composto contendo alumínio (c).

O catalisador da série cromo usado na modalidade da invenção pode apresentar um composto contendo halogênio (d) como um quarto componente de acordo com a neces-
 35 sidade. Cada componente é descrito a seguir.

Composto de cromo (a)

O composto de cromo (a) usado na modalidade da invenção inclui, pelo menos, um

composto representado pela fórmula geral CrX_n . Na fórmula geral, X representa um grupo orgânico ou grupo inorgânico opcional ou um átomo negativo e n é um inteiro de 1 a 6 e é preferivelmente 2 ou mais. Quando n é 2 ou mais, X pode ser o mesmo ou diferente.

Exemplos de grupo orgânico incluem um grupo hidrocarboneto possuindo de 1 a 30 átomos de carbono, um grupo carbonila, um grupo alcóxi, um grupo carboxila, um grupo β -dicetonato, um grupo β -cetocarboxila, um grupo β -cetoéster e um grupo amida.

Exemplos de grupo inorgânico incluem grupos de formação de sal, tais como, um grupo de ácido nítrico ou um grupo de ácido sulfúrico. Exemplos do átomo negativo incluem oxigênio e um halogênio. Um composto cromo contendo halogênio não está incluído no composto contendo halogênio (d) descrito doravante neste documento.

O número da valência de cromo (Cr) é 0 a 6. O composto de cromo preferido (a) inclui um carboxilato de cromo (Cr). Exemplos específicos do carboxilato de cromo incluem acetato de cromo (II), acetato de cromo (III), n-octanoato de cromo (III), 2-etilexanoato de cromo (III), benzoato de cromo (III) e naftenato de cromo (III). Destes, o 2-etilexanoato de cromo (III) é especificamente preferido.

Composto contendo nitrogênio (b)

O composto contendo nitrogênio (b) usado na modalidade da invenção inclui, pelo menos, um composto selecionado do grupo consistindo em uma amina, uma amida e uma imida. Exemplos de amina incluem um composto de amina primário, um composto de amina secundário e uma mistura dos mesmos. Exemplos de amida incluem um composto de metal amida derivado de um composto de amina primária ou um composto de amida secundária, uma mistura dos mesmos e um composto de amida ácida. Exemplos de imida incluem 1,2-cicloexanodicarboxiimida, succinimida, ftalimida, maleimida e aqueles sais de metal.

O composto contendo nitrogênio (b) preferido usado na modalidade da invenção inclui um composto amina secundária. Exemplos de composto amina secundária incluem pirróis, tais como, pirrol, 2,4-dimetilpirrol, 2,5-dimetilpirrol, 2-metil-5-etilpirrol, 2,5-dimetil-3-etilpirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3,4-dicloropirrol, 2,3,4,5-tetracloropirrol e 2-acetilpirrol e seus derivados. Exemplos do derivado incluem derivados de pirrolido metálico. Exemplos específicos do derivado de pirrolido metálico incluem pirrolido dietilalumínio, dipirrolido etilalumínio, tripirrolido de alumínio, pirrolido de sódio, pirrolido de lítio, pirrolido de potássio, dietilalumínio (2,5-dimetil-pirrolido), etilalumínio bis (2,5-dimetilpirrolido), alumínio tris (2,5-dimetilpirrolido), sódio (2,5-dimetilpirrolido), lítio (2,5-dimetilpirrolido) e potássio (2,5-dimetilpirrolido). Destes, 2,5-dimetilpirrolido e dietilalumínio (2,5-dimetilpirrolido) são os preferidos). (Aqui, os pirrolidos de alumínio não estão incluídos no composto contendo alumínio (c). Adicionalmente, o composto pirrol contendo halogênio (b) não está incluído no composto contendo halogênio (d)).

Composto contendo alumínio (c))

O composto contendo alumínio (c) usado na modalidade da invenção inclui pelo menos um composto, tal como, composto trialkilalumínio, um composto alcóxi-alkilalumínio e um composto alkilalumínio hidrogenado. Exemplos específicos dos mesmos incluem trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio e hidreto de dietilalumínio. Destes, o trietilalumínio é especificamente preferido.

Composto contendo halogênio (d)

O catalisador da série cromo usado nesta modalidade da invenção apresenta o composto contendo halogênio (d) como o quarto componente de acordo com a necessidade. Exemplos de composto contendo halogênio (d) incluem, pelo menos, um composto de um composto de alkilalumínio halogenado, um haloidrocarboneto linear possuindo 3 ou mais átomos de halogênio e um haloidrocarboneto cíclico possuindo 3 ou mais átomos de carbono e possuindo 3 ou mais átomos de halogênio. (O composto alkilalumínio halogenado não está incluído no composto contendo alumínio (c)). Exemplos específicos dos mesmos incluem cloreto de dietilalumínio, sesquicloreto de etilalumínio, tetracloreto de carbono, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, 1,2,3-triclorociclopropano, 1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano e 1,4-bis(triclorometil)-2,3,5,6-tetraclorobenzeno.

Na modalidade da invenção, a polimerização inferior de uma α -olefina é preferivelmente aquela onde o composto cromo (a) e o composto contendo alumínio (c) não são previamente contatados ou uma α -olefina e o catalisador da série cromo são previamente contatados em um estado onde o tempo de contato anterior é curto. Tal modalidade de contato torna possível conduzir seletivamente a reação de trimerização de etileno, pelo que, obtendo 1-hexeno de etileno como uma matéria-prima com alto rendimento.

A modalidade de contato no sistema de reação contínuo inclui (1) a (9) que se seguem.

(1) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (a), (b) e (d) e o componente catalisador (c) em um reator, respectivamente.

(2) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (b) a (d) e o componente catalisador (a) em um reator, respectivamente.

(3) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (a) e (b) e uma mistura dos componentes catalisadores (c) e (d) em um reator, respectivamente.

(4) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (a) e (d) e uma mistura dos componentes catalisadores (b) e (c) em um reator, respectivamente.

(5) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (a) e (b), componente catalisador (c) e o componente catalisador (d) em um reator,

respectivamente.

(6) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (c) e (d), componente catalisador (a) e o componente catalisador (b) em um reator, respectivamente.

5 (7) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (a) e (d), componente catalisador (b) e o componente catalisador (c) em um reator, respectivamente.

(8) Método para introdução simultânea de uma mistura dos componentes catalisadores (b) e (c), componente catalisador (a) e o componente catalisador (d) em um reator,
10 respectivamente.

(9) Método para introdução simultânea e independente de cada um dos componentes catalisadores (a) a (d).

Cada um dos componentes catalisadores descritos anteriormente é geralmente dissolvido em um solvente usado na reação e fornecido a um reator.

15 A "modalidade onde o composto de cromo (a) e o composto contendo alumínio (c) não são previamente contatados" não está limitada ao tempo de início da reação e significa que tal modalidade é mantida mesmo no fornecimento adicional e subsequente da α -olefina e dos componentes catalisadores ao reator.

Adicionalmente, em um tipo de reação em batelada, é desejado que a mesma modalidade seja utilizada.
20

A razão de cada constituinte no catalisador da série cromo usado na modalidade da invenção é de modo geral, aquela onde o composto contendo nitrogênio (b) é de 1 a 50 mols, e preferivelmente de 1 a 30 mols, por mol do composto de cromo (a) e o composto contendo alumínio (c) é de 1 a 200 mols e preferivelmente de 10 a 150 mols, por mol do
25 composto de cromo. Quando o composto contendo halogênio (d) está contido no catalisador da série cromo, o composto contendo halogênio (d) é de 1 a 50 mols e preferivelmente de 1 a 30 mols por mol do composto de cromo (a).

Na modalidade da invenção, a quantidade empregada de catalisador da série cromo não está especificamente limitada, porém geralmente é de $1,0 \times 10^{-7}$ a 0,5 mol, preferivelmente de $5,0 \times 10^{-7}$ a 0,2 mol e adicional e preferivelmente de $1,0 \times 10^{-6}$ a 0,05 mol, em
30 termos de átomo de cromo do composto de cromo (a) por litro de solvente descrito aqui doravante.

Utilizando-se tal catalisador da série cromo, por exemplo, quando o etileno é empregado como a matéria-prima, hexeno que é um trímico de etileno pode ser obtido na seletividade de 90% ou mais.
35

Solvente

No método de produção de um polímero de α -olefina inferior ao qual a modalidade

da invenção se aplica, a reação de uma α -olefina pode ser conduzida em um solvente.

Tal solvente não é especificamente limitado. Contudo, são empregados, por exemplo, os hidrocarbonetos saturados da cadeia ou hidrocarbonetos saturados alicíclicos possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, tais como, butano, pentano, 3-metilpentano, hexano, heptano, 2-metilexeno, octano, cicloexano, metilcicloexano, 2,2,4-trimetilpentano e decalina; e hidrocarbonetos aromáticos, tais como, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, mesitileno e tetralina.

Especificamente, o solvente preferido se constitui em hidrocarbonetos saturados de cadeia ou hidrocarbonetos saturados alicíclicos, possuindo 4 a 10 átomos de carbono. Quando aqueles solventes são usados, subprodutos poliméricos são suprimidos, tais como, polietileno. Adicionalmente, quando os hidrocarbonetos saturados alicíclicos são empregados, a atividade superior do catalisador tende a ser obtida.

Método de produção do polímero de α -olefina inferior

O método de produção de um polímero de α -olefina inferior é descrito com referência a um exemplo de produção de 1-hexeno que é um trímico de etileno como um polímero de α -olefina inferior usando etileno como uma α -olefina.

A figura 1 é uma vista explicativa do exemplo de fluxo de produção de um polímero de α -olefina inferior na modalidade da invenção. O exemplo de fluxo de produção de 1-hexeno usando etileno como uma matéria-prima mostrado na figura 1 ilustra um reator do tipo de reator 10 de mistura e agitação completa, onde o etileno é submetido à polimerização inferior na presença de um catalisador da série cromo, um tanque de desgaseificação 20 que separa um gás de etileno não reagido de um líquido de reação retirado do reator 10, uma coluna de separação de etileno 30 que destila etileno no líquido de reação retirado do tanque de desgaseificação 20, uma coluna de separação de ebulição alta 40 que separa as substâncias com um ponto de ebulição mais alto (doravante referido neste documento como "HB" (ebulição alta)) no líquido de reação retirado da coluna de separação de etileno 30 e uma coluna de separação de hexeno 50 que destila o líquido de reação retirado da parte superior da coluna de separação de ebulição alta 40 para destilar para fora 1-hexeno.

Adicionalmente, é provido um compressor 17 que circula um etileno não reagido separado no tanque de desgaseificação 20 e o condensador 16 no reator 10 através da tubulação de circulação 21.

Na figura 1, o reator 10 inclui o reator convencional equipado com uma máquina de agitação 10a, chicana, jaqueta e semelhantes. Como a máquina de agitação 10a, uma lâmina de agitação do tipo tal como uma pá, hélice, impulsor, turbina ou semelhante é usada em combinação com uma chicana, tal como uma placa plana, um cilindro ou uma bobina em forma de grampo.

Conforme mostrado na figura 1, etileno é fornecido continuamente ao reator 10 a

partir de uma tubulação de fornecimento de etileno 12a através de um compressor 17 e a primeira tubulação de fornecimento 12. Quando o compressor 17 for, por exemplo, um sistema de compressão de dois estágios, uma tubulação de circulação 31 será conectada ao primeiro estágio e uma tubulação de circulação 21 será conectada ao segundo estágio, pelo que, tornando possível reduzir o consumo de eletricidade. Por outro lado, o composto de cromo (a) e o composto contendo nitrogênio (b) são fornecidos da segunda tubulação de fornecimento 13 através de uma tubulação de fornecimento de catalisador 13a, o composto contendo alumínio (c) sendo fornecido da terceira tubulação de fornecimento 14 e o composto contendo halogênio (d) é fornecido da quarta tubulação de fornecimento 15. Adicionalmente, um solvente empregado na reação de polimerização inferior de etileno é fornecido ao reator 10 a partir da segunda tubulação de fornecimento 13.

Na modalidade da invenção, a temperatura de reação no reator 10 é geralmente de 0 a 250°C, preferivelmente de 50 a 200°C e, mais preferivelmente, de 80 a 170°C.

A pressão de reação está em uma faixa de pressões geralmente normais a 24,51MPa, preferivelmente de 0,49 a 14,70 MPa e mais preferivelmente de 0,98 a 9,80 MPa.

A reação de trimerização de etileno é conduzida preferivelmente, tal que, uma razão molar de 1-hexeno para etileno no líquido de reação ((1-hexeno no líquido de reação)/(etileno no líquido de reação)) é de 0,05 a 1,5 e especificamente de 0,10 a 1,0. Especificamente, é preferido que, no caso de uma reação contínua, uma concentração de catalisador, pressão de reação e outras condições sejam ajustadas, tal que, a razão molar de 1-hexeno para etileno no líquido de reação esteja na faixa acima e, no caso de uma reação em bateladas, a reação seja parada na hora em que a razão molar estiver na faixa alta. Isto apresenta a tendência de que a subprodução de compostos possuindo um ponto de ebulição superior em relação aquele de 1-hexeno seja suprimida, pelo que, aumentando adicionalmente a seletividade de 1-hexeno.

O líquido de reação retirado continuamente da parte inferior do reator 10, através de uma tubulação 11 é aquele da reação de trimerização de etileno que é parado por um desativador fornecido de uma tubulação de fornecimento do desativador 11a e tal líquido de reação sendo fornecido ao tanque de desgaseificação 20. No tanque de desgaseificação 20, etileno não reagido é desgaseificado da parte superior do mesmo e circulado e fornecido ao reator 10 através da tubulação de circulação 21, o condensador 16, o compressor 17 e a primeira tubulação de fornecimento 12. O líquido de reação do qual o etileno não reagido foi desgaseificado é retirado da parte inferior do tanque de desgaseificação 20.

As condições de operação do tanque de desgaseificação 20 são que a temperatura seja geralmente de 0 a 250°C e preferivelmente de 50 a 200°C, e a pressão seja geralmente de pressões normais a 14,7 MPa e preferivelmente de pressões normais a 8,8 MPa.

Subseqüentemente, o líquido de reação do qual o gás etileno não reagido foi degaseificado no tanque de degaseificação 20 é retirado da parte inferior do tanque de degaseificação 20 e fornecido a uma coluna de separação de etileno 30 por uma tubulação 22. Na coluna de separação de etileno 30, o etileno é destilado fora da parte superior da coluna por destilação, circulado e fornecido ao reator 10 através da tubulação de circulação 31 e da primeira tubulação de fornecimento 12. O líquido de reação do qual o etileno foi removido é retirado da parte inferior.

As condições de operação da coluna de separação de etileno 30 são que a pressão da parte superior seja geralmente de pressões normais a 2,94 MPa e preferivelmente de pressões normais a 1,96 MPa e a taxa de refluxo (R/D) seja geralmente de 0 a 500 e preferivelmente de 0,1 a 100.

O líquido de reação do qual o etileno foi destilado para fora da coluna de separação de etileno 30 é retirado da parte inferior da coluna de separação de etileno 30 e fornecido a uma coluna de separação de ebulição alta 40 por uma tubulação 32. Na coluna de separação de ebulição alta 40, os componentes com ponto de ebulição alto (HB: ebulição alta) são retirados da parte inferior por uma tubulação 42. Um destilado do mesmo, constituído de componentes de ebulição alta, é retirado da parte superior por uma tubulação 41.

As condições de operação da coluna de separação de ebulição alta 40 são que a pressão superior seja geralmente de 0,010 MPa a 0,98 MPa e preferivelmente de 0,05 a 0,50 MPa e a taxa de refluxo (R/D) é geralmente de 0 a 100 e preferivelmente de 0,1 a 20.

Subsequentemente, o líquido de reação retirado como um destilado da parte superior da coluna de separação de ebulição alta 40 é fornecido a uma coluna de separação de hexeno 50 pela tubulação 41. Na coluna de separação de hexeno 50, 1-hexeno é destilado para fora por destilação da parte superior por uma tubulação 51. O heptano é retirado da parte inferior de uma coluna de separação de hexeno 50 e armazenado em um tambor de solvente 60, através de uma tubulação de circulação de solvente 52 e circulado e fornecido como um solvente de reação ao reator 10, através da segunda tubulação de fornecimento 13.

As condições de operação da coluna de separação de hexeno 50 são que a pressão superior seja de 0,010 MPa a 0,98 MPa e preferivelmente de 0,05 a 0,50 MPa e a taxa de refluxo (R/D) é geralmente de 0 a 100 e preferivelmente de 0,1 a 20.

Concentração de gás inerte na parte de fase gasosa no reator

Na modalidade da invenção, quando da submissão do etileno à polimerização inferior na presença de um catalisador da série cromo em um reator 10 para produzir 1-hexeno, um gás inerte pode sair na parte de fase gasosa do reator 10 na proporção de 0,01 a 50% em volume. A proporção do gás inerte que pode deixar a parte de fase gás do reator é preferivelmente de 0,02 a 40% em peso, mais preferivelmente de 0,05 a 30% em volume, adi-

cional e preferivelmente de 0,50 a 10% em volume, e mais preferivelmente de 1.000 a 5.000% em volume.

Um método para medir uma concentração de gás inerte na parte de fase gasosa do reator 10 não é especificamente limitado. Em geral, a concentração pode ser obtida de um valor medido por um espectrômetro de massa de cromatografia de gás (GC-EM). A parte de fase gasosa do reator 10 geralmente contém gás etileno como uma matéria-prima, um produto de decomposição de catalisador, um solvente de reação parcialmente volatilizado, um polímero de α -olefina inferior e semelhante. Etano, metano, acetileno, dióxido de carbono e semelhantes que estão presentes como componentes de impureza no etileno de matéria-prima podem estar contidos.

O gás inerte não é especificamente limitado, à medida que ele não reage com o catalisador da série cromo e não se modifica em outro composto por ação do catalisador da série cromo. O gás inerte geralmente inclui nitrogênio, argônio e hélio e destes, o nitrogênio é preferido.

Quando a proporção do gás inerte que deixa a parte de fase gasosa do reator 10 é excessivamente grande, a reatividade de uma α -olefina, tal como, etileno, tende a diminuir. Quando a proporção do gás inerte que deixa a parte de fase gasosa do reator 10 é excessivamente pequena, a quantidade de α -olefina descarregada para fora do sistema tende a aumentar.

Um método que permite a saída do gás inerte na fase gasosa do reator 10 não é especificamente limitado. Por exemplo, os métodos que se seguem são exemplificados. Um método no qual cada componente do catalisador da série cromo (o composto cromo (a), o composto contendo nitrogênio (b) tal como uma amina, o composto contendo alumínio (c) e o composto contendo halogênio (d)), é previamente vedado com um gás inerte e quando cada componente dos mesmos é fornecido ao reator 10 através da tubulação de fornecimento de catalisador 13a, da segunda tubulação de fornecimento 13, da terceira tubulação de fornecimento 14 e da quarta tubulação de fornecimento 15, respectivamente, o gás inerte é fornecido ao reator 10 em conjunto com cada componente; e um método no qual quando um solvente vedado com um gás inerte é fornecido ao reator 10 através da segunda tubulação 13, o gás inerte é fornecido ao reator 10 em conjunto com o solvente.

Na modalidade da invenção, é necessário que o gás inerte deixe a parte de fase gás do reator 10 na proporção de 0,01 a 50% em volume, conforme descrito neste documento anteriormente. Quando a proporção do gás inerte na fase gasosa excede a 50% em volume, a proporção do gás inerte na parte de fase gasosa é ajustada para 50% em volume ou menos por uma dada operação.

A operação para ajuste da proporção de gás inerte na fase gás não é especificamente limitada. Em geral, a proporção pode ser ajustada por descarga do gás inerte fora do

sistema de reação operando uma válvula, enquanto monitorando a concentração do gás inerte no reator 10.

O local de onde o gás inerte é retirado pode ser qualquer local se este for o local no qual o gás inerte deixa o sistema de reação. O gás inerte é preferivelmente retirado do sistema em conjunto com a α -olefina do local no qual o gás inerte pode se acumular no sistema de reação ou uma tubulação de circulação de etileno não reagido.

Por exemplo, os métodos que se seguem são exemplificados. Um método no qual uma válvula em uma tubulação de descarga de gás 10b ajustada ao reator 10 é aberta, e o gás inerte em conjunto com uma α -olefina são diretamente descarregados para fora do sistema de reação da parte de fase gasosa do reator 10; e um método no qual uma válvula em uma tubulação de descarga de gás 21a ajustada à tubulação de circulação 21 para circular etileno não reagido separado do tanque de desgaseificação 20 no reator 10 é aberta e o gás inerte em conjunto com uma α -olefina são descarregados para fora do sistema de reação.

Quando a matéria-prima etileno contiver etano, metano, acetileno, dióxido de carbono e semelhantes como componentes de impureza, aqueles componentes serão descarregados para fora do sistema de reação quando o gás inerte for descarregado em conjunto com a α -olefina. De acordo com a necessidade, a quantidade de gás inerte descarregado fora do sistema de reação pode ser ajustada enquanto se monitora a concentração daqueles componentes, além da concentração de gás inerte na parte de fase gasosa do reator 10.

As operações descritas neste documento anteriormente podem ser realizadas independente e respectivamente ou por combinação das mesmas.

A figura 2 é uma vista explicando outro exemplo de fluxo de produção de um polímero de α -olefina inferior. As mesmas referências numéricas e sinais são empregados com relação à estrutura comum ao exemplo de fluxo de produção da figura 1.

No exemplo de fluxo de produção mostrado na figura 2, a outra extremidade da tubulação de circulação de solvente 52 conectada à parte inferior da coluna de separação de hexeno 50 não é conectada ao tambor de solvente 60, porém conectada à segunda tubulação de fornecimento 13, no lado de descarga do tambor de solvente 60.

Desta forma, o heptano obtido da parte inferior da coluna de separação de hexeno 50 pode ser diretamente circulado para dentro do reator 10, sem passagem através do tambor de solvente 60. O gás inerte que deixa a parte de fase gasosa do tambor de solvente 60 pode ser impedido de ser dissolvido no solvente de reação circulado dentro do reator 10. Como resultado, o gás inerte residual não é fornecido ao reator 10 e a concentração de gás inerte contido na parte de fase gás do reator 10 pode ser impedida de aumentar mais que o necessário.

Exemplos

A presente invenção é descrita adicional e especificamente com base nos exem-

plos. Contudo, a presente invenção não está limitada aos exemplos que se seguem, à medida que os mesmos não se encontrem fora de seu âmbito.

Exemplo 1

Uma reação de polimerização inferior contínua de etileno é realizada em um processo possuindo o reator do tipo de mistura completa e agitação 10, o tanque de desgaseificação 20, a coluna de separação de etileno 30, a coluna de separação de ebulição alta 40, a coluna de separação de hexeno 50 e o tambor de solvente 60 que armazena um solvente de circulação, onde a outra extremidade da tubulação de circulação de solvente 52 conectada à parte inferior da coluna de separação de hexeno 50 é conectada à segunda tubulação de fornecimento 13, pelo que, desviando do tambor de solvente 20, conforme mostrado na figura 2.

A partir da primeira tubulação de fornecimento 12, etileno não reagido separado do tanque de desgaseificação 20 e a coluna de separação de etileno 30 são fornecidos continuamente em conjunto com etileno fornecido recentemente da tubulação de fornecimento de etileno 12a ao reator 10 pelo compressor 17. A partir da segunda tubulação 13, o solvente de n-heptano recuperado e separado na coluna de separação de hexeno 50 é desviado do tambor de solvente 60 (vedação de nitrogênio de 0,196 MPa) e é continuamente fornecido ao reator 10 em uma taxa de fluxo de 34 litros por hora.

Em seguida, a solução de n-heptano contendo 2-etilexanoato de cromo (III) (a) e 2,5-dimetilpirrol (b) é fornecido da tubulação de fornecimento de catalisador 13a em uma taxa de fluxo de 0,1 L/hora e é continuamente fornecida ao reator 10 através da segunda tubulação de fornecimento 13. A solução de n-heptano de trietilalumínio (c) é continuamente fornecida ao reator 10 a partir da terceira tubulação de fornecimento 14 em uma taxa de fluxo de 0,03 L/hora. Adicionalmente, a solução de n-heptano de hexacloroetano (d) é continuamente fornecida ao reator 10, a partir da quarta tubulação de fornecimento 15, em uma taxa de fluxo de 0,02 L/hora.

A solução de cada um dos componentes catalisadores é fornecida de um tanque de vedação de nitrogênio (não mostrado) de 0,196 MPa.

O catalisador é continuamente fornecido ao reator 10, tal que a razão molar de cada componente é (a):(b):(c):(d) = 1:6:40:4. As condições de reação são de 140°C e 6,96 MPa.

2-Etilexanol como um agente de solubilização de metal é adicionado ao líquido de reação retirado continuamente do reator 10 do tubo de fornecimento do desativador 11a em uma razão de fluxo de 0,005 L/h e tal líquido de reação é então sucessivamente tratado no tanque de desgaseificação 30, a coluna de separação de ebulição alta 40 e a coluna de separação de hexeno 50.

Neste processo, a concentração de nitrogênio na parte de fase gasosa do reator 10

é obtida pela medição com um espectrômetro de massa de cromatografia de gás (GC-MS). Uma válvula na tubulação de descarga de gás 10b ajustada ao reator 10 é aberta, tal que, esta válvula comporta 0,070% em peso, um gás é descarregado continuamente da parte de fase gasosa do reator 10, sendo obtidas a taxa de perda de etileno (taxa de perda de ETY) e eficiência do catalisador (CE). Os resultados são mostrados na Tabela 1.

A taxa de perda de etileno (taxa de perda de ETY) é a proporção (PETY/SETY) de PETY em peso de etileno (unidade: g/hora) descarregada fora do sistema para SETY em peso de etileno (unidade: g/hora) fornecida recentemente. A quantidade de desaparecimento de etileno é pequena uma vez que o valor é pequeno.

A eficiência do catalisador (CE) é um peso de produto (unidade: g) produzido em 1 hora por peso de átomo de cromo (unidade: g) do componente catalisador fornecido em 1 hora. A eficiência do catalisador será alta se o valor for grande.

Exemplos 2 a 6 e Exemplos Comparativos 1 e 2

De acordo com o processo do Exemplo 1, é realizada uma reação de polimerização inferior contínua de etileno, a quantidade de gás descarregado da tubulação de descarga de gás 10b ajustada ao reator 10 é alterada, tal que, uma concentração de nitrogênio na parte de fase gasosa do reator 10 é o valor mostrado na Tabela 1, e a taxa de perda de etileno (taxa de perda de ETY) e a eficiência do catalisador (CE) são obtidas. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

		Concentração de nitrogênio na parte de fase gasosa do reator (% em volume)	Taxa de perda de ETY (%)	Eficiência do Catalisador (CE)
Exemplo	1	0,070	2,4	520000
	2	0,240	0,83	520000
	3	1,200	0,17	510000
	4	5,000	0,038	480000
	5	13,40	0,015	430000
	6	26,50	0,008	350000
Exemplo Comparativo	1	69,20	0,003	110000
	2	0,005	28	520000

É visto dos resultados mostrados na Tabela 1 que quando a concentração de nitrogênio contida na fase gasosa do reator 10 está em uma faixa de 0,010 a 50% em volume (0,070 a 26,50% em volume: Exemplos 1 a 6), a taxa de perda de ETY é baixa e a eficiência é alta.

Ao contrário, quando a concentração de nitrogênio contido na fase gasosa do reator

10 for de 69,20% em volume, não sendo inferior a 50% em volume (Exemplo Comparativo 1), a eficiência do catalisador será diminuída. Adicionalmente, quando a concentração de nitrogênio contido na fase gasosa do reator 10 for de 0,005% em volume, não sendo superior a 0,010% em volume (Exemplo Comparativo 2), a taxa em peso de ETY será aumentada.

5 Exemplos 7 a 9 e Exemplos Comparativos 3 e 4

De acordo com o processo do Exemplo 1, é realizada uma reação de polimerização contínua inferior, a quantidade de gás descarregado da tubulação de descarga de gás 21a estabelecida na tubulação de circulação 21 é alterada, tal que, a concentração de nitrogênio na parte de fase gasosa do reator 10 é o valor mostrado na Tabela 2, sendo obtidas a taxa de perda de etileno (taxa de perda de ETY) e a eficiência do catalisador (CE).

Tabela 2

		Concentração de nitrogênio na parte de fase gasosa do reator (% em volume)	Taxa de perda de ETY (%)	Eficiência do Catalisador (CE)
Exemplo	7	12,00	0,021	440000
	8	28,50	0,010	330000
	9	1,200	0,210	510000
Exemplo Comparativo	3	68,50	0,005	110000
	4	0,005	30	520000

Pode ser visto dos resultados mostrados na Tabela 2 que, quando a concentração de nitrogênio contido na fase gasosa do reator 10 estiver na faixa de 0,01 a 50% em volume (1,200 a 28,50% em volume: Exemplos 7 a 9), a taxa de perda de ETY será baixa e a eficiência do catalisador será alta.

Contrário a isto, quando a concentração de nitrogênio contido na fase gasosa do reator 10 for de 68,50% em volume, não sendo inferior a 50% em volume (Exemplo Comparativo 3), a eficiência do catalisador será diminuída. Adicionalmente, quando a concentração de nitrogênio contido na fase gasosa do reator 10 for de 0,005% em volume, não sendo superior a 0,010% em volume (Exemplo Comparativo 4), a razão de perda de ETY será aumentada.

Exemplo 10 e Exemplos Comparativos 5 e 6

Uma reação de polimerização contínua inferior de etileno é realizada em um processo apresentando o reator do tipo de mistura completa e agitação 10, o tanque de desgasificação 20, a coluna de separação de etileno 30, a coluna de ebulição alta 40, a coluna de separação de hexeno 50 e o tambor de solvente 60 que armazena um solvente de circulação, onde o n-heptano recuperado e separado na coluna de separação de hexeno 50 é passado através do tambor de solvente 60 vedado com nitrogênio a 0,196 MPa e então con-

tinuamente fornecido ao reator 10 em uma taxa de fluxo de 34 L/hora, conforme mostrado na figura 1.

A quantidade de gás descarregado da tubulação de descarga de gás 10b ajustada em relação ao reator 10 é alterada, tal que, a concentração de nitrogênio na parte de fase gasosa do reator é o valor mostrado na Tabela 3, sendo obtidas a taxa de perda de etileno (taxa de perda de ETY) e a eficiência do catalisador (CE). Os resultados são mostrados na Tabela 3.

		Concentração de nitrogênio na parte de fase gasosa do reator (% em volume)	Taxa de perda de ETY (%)	Eficiência do Catalisador (CE)
Exemplo	10	1,200	1,130	510000
Exemplo	5	68,50	0,024	110000
Comparativo	6	0,007	66	520000

Pode ser visto dos resultados mostrados na Tabela 3 que, quando a concentração de nitrogênio contido na parte de fase gasosa do reator 10 estiver em uma faixa de 0,010 a 50% em volume (1,200% em volume: Exemplo 10), a razão de perda de ETY será baixa e a eficiência do catalisador será alta.

Contrário a isto, quando a concentração de nitrogênio contido na fase gasosa do reator 10 for de 68,50% em volume, não sendo inferior a 50% em volume (Exemplo Comparativo 5), a eficiência do catalisador será diminuída. Adicionalmente, quando a concentração de nitrogênio contido na fase gasosa do reator 10 for de 0,007% em volume, não sendo superior a 0,010% em volume (Exemplo Comparativo 6), a razão de perda de ETY será aumentada.

Nos exemplos e Exemplos Comparativos, o gás nitrogênio é usado como o gás inerte, porém pode-se esperar que o mesmo resultado seja obtido mesmo no uso de um gás rato, tal como argônio. A razão para isto não é sempre clara, porém em razão do gás rato, tal como hélio, ter a solubilidade maior que aquela do nitrogênio, existe a possibilidade de que se o gás rato for dissolvido em uma solução catalisadora e um solvente mesmo em uma quantidade leve, o gás rato será acumulado no sistema de reação. Portanto, o gás rato deve ser purgado fora do sistema.

Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes e com referência às modalidades específicas da mesma, ficará claro a um versado na técnica que várias alterações e modificações podem ser feitas sem co isto fugir do espírito e escopo da invenção.

Este Pedido se baseia no Pedido de Patente Japonês (Pedido de Patente número 2006-354541) depositado em 28 de dezembro de 2006, o conteúdo total do mesmo sendo incorporado neste documento como referência.

Aplicabilidade Industrial

De acordo com a invenção pode ser produzido um polímero de α -olefina inferior com alto rendimento. Portanto, o valor da presente invenção é notável.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior que compreende sujeitar uma α -olefina à polimerização inferior em um solvente suprido a um reator na presença de um catalisador da série cromo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

5 existe um gás inerte na fase gasosa do reator na proporção de 0,010 a 50% em volume,

 uma α -olefina não reagida e o solvente são separados de um líquido de reação obtido por reação de polimerização inferior de uma α -olefina, e

10 a α -olefina não reagida e o solvente separados do líquido de reação são circulados para o reator.

2. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o gás inerte é nitrogênio, um gás raro ou uma mistura dos mesmos.

15 3. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o gás inerte é descarregado fora do sistema de reação de uma parte de fase gasosa do reator, uma tubulação de circulação da α -olefina não reagida ou de ambas.

20 4. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente separado do líquido de reação obtido da reação de polimerização inferior de uma α -olefina é circulado para o reator sem passar através de um tambor de solvente.

25 5. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador da série cromo é constituído de uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto de nitrogênio (b) e um composto contendo alumínio (c).

30 6. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador da série cromo é constituído de uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), um composto contendo alumínio (c) e um composto contendo halogênio (d).

30 7. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a polimerização inferior de uma α -olefina é conduzida em um estado onde o composto de cromo (a) e o composto contendo alumínio (c) não são previamente contatados.

35 8. Método de produção de um polímero de α -olefina inferior, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a α -olefina é etileno.

