



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 390**

51 Int. Cl.:
C07C 2/14 (2006.01)
C07C 2/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05016527 .3**
96 Fecha de presentación : **29.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1749806**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2007**

54 Título: **Procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales con eliminación de calor mejorada.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Linde AG.**
Leopoldstrasse 252
80807 München, DE
Saudi Basic Industries Corporation

72 Inventor/es: **Fritz, Peter;**
Bölt, Heinz;
Hoffmann, Karl-Heinz;
Köhler, Markus;
Mosa, Fuad;
Ali, Talal y
Zander, Hans-Jörg

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 318 390 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales con eliminación de calor mejorada.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales (AOL) mediante oligomerización de etileno en presencia de un primer disolvente orgánico y un catalizador homogéneo en un reactor.

La oligomerización de etileno usando un catalizador organometálico es muy conocida en la técnica. La oligomerización es sumamente exotérmica de manera que el calor de reacción tiene que eliminarse del reactor para evitar una
10 reacción fuera de control.

El documento DE 43 38 414 C1 desvela un procedimiento para la preparación de alfa-olefinas lineales en el que el etileno de calidad polímero se hace recircular para eliminar el calor de reacción. Por tanto, la alimentación de etileno (que tiene un contenido de etileno de aproximadamente el 100% con cantidades menores de impurezas) se introduce
15 en el reactor a una temperatura menor, y el etileno monomérico no oligomerizado se elimina a una temperatura mayor, se enfría y se vuelve a introducir en el reactor.

El documento WO 2004/029012 A1 desvela un procedimiento para preparar oligómeros de alfa-olefinas lineales usando un intercambiador de calor. La temperatura de la cabeza del reactor no se trata en ese documento.
20

Se encontró que sólo aproximadamente el 3% de la alimentación de etileno se usa en el procedimiento de oligomerización, utilizándose el resto como medios de refrigeración. El etileno es bastante caro.

Adicionalmente se encontró que para eliminar suficiente calor la velocidad de flujo del gas de ciclo de refrigeración del etileno tiene que ser suficientemente alta resultando en mayores exigencias de equipos, tuberías, consumo de
25 energía, etc.

Según el estado de la técnica, una temperatura de cabeza típica de un reactor para la oligomerización de etileno para producir alfa-olefinas lineales es aproximadamente 50°C, mientras que la temperatura del fondo del reactor es aproximadamente de 60 a aproximadamente 100°C. En este caso, la refrigeración de la cabeza se logra normalmente por medio de agua de refrigeración, preferentemente utilizando un condensador. Basado en estas condiciones y la aplicación de tolueno como disolvente adecuado, una pequeña cantidad de tolueno se evapora en el fondo del reactor, fluye hacia arriba a la cabeza del reactor, se condensa parcialmente y sirve de reflujo interno. Este ciclo interno sólo contribuye a la eliminación de calor del reactor en un porcentaje muy pequeño.
30

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales mediante oligomerización de etileno cuyo procedimiento salve las desventajas de la técnica anterior. Especialmente debe proporcionarse un procedimiento que muestre una eliminación de calor mejorada del reactor, junto con una reducción significativa de la velocidad de flujo del gas del ciclo de refrigeración, que dé como resultado ahorros en
35 equipos, tuberías, consumo de energía, etc.

Este objeto se alcanza refrigerando la temperatura de cabeza del reactor por medio de un refrigerante.

Preferentemente, la temperatura en la cabeza del reactor se mantiene a aproximadamente de 15 a aproximadamente
45 20°C, preferentemente mediante un condensador.

Más preferentemente, el refrigerante es propileno.

Adicionalmente, el procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de al menos un medio de refrigeración
50 añadido al reactor y condensando en la parte superior del reactor y volviendo a evaporar en el fondo del reactor.

Preferentemente, el medio de refrigeración se selecciona de manera que permanezca sustancialmente dentro del reactor mientras que opera el procedimiento.

55 En una realización también preferida, el medio de refrigeración se selecciona de un segundo disolvente orgánico inerte que tiene un punto de ebullición de al menos 120°C a presión atmosférica.

El primer disolvente orgánico puede ser tolueno.

60 Preferentemente, el catalizador comprende una sal de circonio de ácidos orgánicos y al menos un compuesto de organoaluminio.

Se propone que la sal de circonio tenga la fórmula $ZrCl_{4-m}X_m$ en la que $X = OCOR$ o OSO_3R' siendo R y R' independientemente alquilo, alqueno o fenilo, y en la que $0 < m < 4$.
65

El al menos un compuesto de aluminio puede ser $Al(C_2H_5)_3$, $Al_2Cl_3(C_2H_5)_3$, $AlCl(C_2H_5)_2$ o mezclas de los mismos.

Finalmente, la temperatura del fondo del reactor de oligomerización está entre 60 y 100°C.

ES 2 318 390 T3

Sorprendentemente se encontró que refrigerar la cabeza del reactor por medio de un refrigerante, mediante una reducción de la temperatura de cabeza del reactor hasta de 15 a 20°C, aumenta significativamente el ciclo de refrigeración interno. Adicionalmente puede reducirse la alta alimentación de etileno que hasta este momento es esencial para la eliminación de calor y así puede reducirse significativamente la velocidad de flujo del gas del ciclo de refrigeración.

5 Esto da además como resultado ahorros en equipos, tuberías, consumo de energía, etc.

En una realización preferida, un medio de refrigeración apropiado puede introducirse adicionalmente en el reactor de AOL proporcionando otra eliminación mejorada del calor generado debido al procedimiento de oligomerización exotérmica. El medio de refrigeración que va a introducirse en el reactor, preferentemente inyectarse, se selecciona de manera que el medio de refrigeración pueda condensarse fácilmente en la parte superior del reactor, pero también pueda volver a evaporarse fácilmente en el fondo del reactor. Además, el punto de ebullición a presión atmosférica del medio de refrigeración se selecciona preferentemente de modo que evite satisfactoriamente la descarga del medio de refrigeración del reactor.

15 Según el procedimiento inventivo puede lograrse un enfriamiento interno directo.

El procedimiento de la presente invención se ilustra ahora en detalle.

Se alimenta catalizador disuelto en un disolvente adecuado, tal como tolueno, a un reactor de oligomerización. Adicionalmente se suministra etileno al reactor, y también puede proporcionarse un medio de refrigeración para introducirlo en su interior. El medio de refrigeración se selecciona de manera que pueda condensarse fácilmente en la parte superior del reactor, pero que también pueda volver a evaporarse fácilmente en el fondo del reactor. En el reactor, el etileno se oligomeriza para obtener alfa-olefinas lineales. La oligomerización del etileno se realiza en el reactor especialmente cuando la alimentación de etileno burbujea a través de la mezcla de disolvente y catalizador. Los productos de la oligomerización permanecen disueltos en el disolvente. La temperatura del fondo del reactor es de 60 a 100°C.

La temperatura de la cabeza del reactor se mantiene a 15 20°C mediante aplicación de un refrigerante, preferentemente utilizando un condensador. A este respecto, el ciclo de refrigeración interna dentro del reactor aumenta significativamente. Del reactor puede eliminarse una mezcla de etileno y alfa-olefinas ligeras por la cabeza del reactor y puede recogerse en un separador. El líquido obtenido, que comprende disolvente y alfa-olefinas, puede hacerse recircular en el al reactor. La parte del separador que queda gaseosa puede refrigerarse adicionalmente en un dispositivo de refrigeración hasta una temperatura de aproximadamente 5°C y luego se transfiere a un segundo separador. En el dispositivo de refrigeración, la refrigeración se ajusta de manera que se licuen las olefinas más pesadas que el etileno. Entonces, las alfa-olefinas lineales obtenidas pueden procesarse adicionalmente como se conoce en la técnica. El etileno no consumido puede introducirse de nuevo al reactor en mezcla con una alimentación reciente del mismo. Del reactor puede descargarse una mezcla líquida que comprende disolvente, catalizador y alfa-olefinas lineales por una tubería por encima del fondo del reactor y puede procesarse adicionalmente tal como se conoce en la técnica.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales mediante oligomerización de etileno en presencia de un primer disolvente orgánico y un catalizador homogéneo en un reactor, en el que la cabeza del reactor se refrigera por medio de un refrigerante, **caracterizado** porque la temperatura en la cabeza del reactor se mantiene a de 15 a 20°C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura en la cabeza del reactor se mantiene mediante un condensador.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el refrigerante es propileno.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un medio de refrigeración añadido al reactor que se condensa en la parte superior del reactor y se vuelve a evaporar en el fondo del reactor.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el medio de refrigeración se selecciona de manera que permanezca sustancialmente dentro del reactor mientras se realiza el procedimiento.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, en el que el medio de refrigeración se selecciona de un segundo disolvente orgánico inerte que tiene un punto de ebullición de al menos 120°C a presión atmosférica.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer disolvente orgánico es tolueno.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador comprende una sal de circonio de ácidos orgánicos y al menos un compuesto de organoaluminio.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la sal de circonio tiene la fórmula $ZrCl_{4-m}X_m$ en la que $X = OCOR$ o OSO_3R' siendo R y R' independientemente alquilo, alqueno o fenilo, y en la que $0 < m < 4$.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el menos un compuesto de aluminio es $Al(C_2H_5)_3$, Al_2Cl_3 (C_2H_5)₃, $AlCl(C_2H_5)_2$ o mezclas de los mismos.
- 55 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura del fondo del reactor de oligomerización está entre 60 y 100°C.