

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 261**

51 Int. Cl.:

C07C 2/30 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2009 E 09009599 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2287142**

54 Título: **Procedimiento de preparación de alfa-olefinas lineales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2014

73 Titular/es:

**LINDE AG (50.0%)
Klosterhofstrasse 1
80331 München, DE y
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**FRITZ, PETER M., DR.;
BÖLT, HEINZ;
MEISWINKEL, ANDREAS, DR.;
TAUBE, CARSTEN, DR.;
WINKLER, FLORIAN;
GÖKE, VOLKER, DR.;
MÜLLER, WOLFGANG, DR.;
WÖHL, ANINA;
SCHNEIDER, RICHARD;
ROSENTHAL, UWE, DR. PROF.;
FRITZ, HELMUT;
MÜLLER, BERND H.;
PEULECKE, NORMEN, DR.;
PEITZ, STEPHAN;
AL-HAZMI, MOHAMMED;
MAJEED AZAM, SHAHID;
MOSA, FUAD;
AL-DUGATHIER, ABDULLAH y
ALURI, BHASKAR REDDY, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 439 261 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 de preparación de alfa-olefinas lineales

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de alfa-olefinas lineales (LAO).

Los procedimientos de oligomerización de etileno usando catalizadores homogéneos son ampliamente conocidos. Por ejemplo, el documento DE 43 38 414 C1 divulga un procedimiento para la oligomerización de etileno para obtener alfa-olefinas lineales, en el que el etileno se convierte catalíticamente en un reactor tubular vacío usando un catalizador que comprende un componente de circonio y un componente de aluminio. El procedimiento se lleva a cabo ventajosamente en un modo continuo en el que se obtienen corrientes de salida gaseosas y líquidas. La corriente de salida líquida contiene habitualmente disolvente, catalizador, etileno disuelto y alfa-olefinas lineales. El catalizador puede desactivarse preferentemente con sosa cáustica. Preferentemente, el catalizador desactivo se extrae también de la fase que contiene disolvente, etileno y alfa-olefinas.

El documento DE 198 07 226 A1 divulga la desactivación del catalizador de oligomerización con una solución acuosa de hidróxido de sodio (sosa cáustica) en la que el catalizador desactivado se transfiere de la fase orgánica a la fase acuosa.

De la experiencia operativa se ha aprendido que la etapa de desactivación tiene que realizarse rápida y eficazmente. De otro modo, existe la posibilidad de una degradación del producto mediante reacciones secundarias no deseadas que tienen influencia sobre la pureza del producto. La eficacia en la retirada del catalizador puede mejorarse mediante dispositivos de mezclado estáticos o activos. No obstante, estos sistemas no han resultado ser óptimos para su aplicación, debido a los altos costes de las instalaciones y requerimientos de mantenimiento intensivos respectivos.

Otra desventaja de los procedimientos conocidos que se encontró fue que tiene lugar tanto la formación de cloruros orgánicos como de toluenos alquilados por alquilación de Friedel-Crafts. El documento US-A-5.811.619 divulga en los ejemplos 5 y 6 del mismo un procedimiento de oligomerización en el que una amina se añade a la corriente de salida del reactor que después se hace pasar a una columna de purga y a una columna de estabilización. La amina se añade como agente de desactivación.

El documento FR-A-2.857.964 divulga que una corriente de salida de un reactor de oligomerización puede tratarse con una amina durante un periodo de 12 minutos. También pueden añadirse otros aditivos, tales como alcoholes o etilenglicol.

El documento EP 0 241 596 A1 divulga un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales. El producto del procedimiento de polimerización puede tratarse con una amina y con un agente de desactivación del catalizador, por ejemplo una solución acuosa alcalina. Se proporciona el orden preferente de adición de la amina y del agente de desactivación, a saber, en primer lugar la adición de un compuesto que contiene nitrógeno y después del agente de desactivación.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales que superen las desventajas de la técnica anterior, especialmente proporcionar un procedimiento que incluya la desactivación y la retirada del catalizador dando como resultado una pureza del producto mejorada, la supresión de reacciones secundarias no deseadas, menos requerimientos de energía para el mezclado, ningún requerimiento de dispositivos de mezclado sofisticados y que permita la limpieza en línea de la conducción y el equipo. También deberá evitarse la formación de cloruros orgánicos y de toluenos alquilados por alquilación de Friedel-Crafts.

Este objeto se logra mediante un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales (LAO) mediante la oligomerización de etileno en presencia de un disolvente y de un catalizador homogéneo, que comprende las etapas de:

(i) alimentar etileno, disolvente y catalizador a un reactor oligomerización,

(ii) oligomerizar el etileno en el reactor,

(iii) retirar una corriente de salida del reactor que comprende disolvente, alfa-olefinas lineales, opcionalmente etileno sin reaccionar y catalizador del reactor mediante un sistema de conducción de salida del reactor,

(iv) dosificar al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en poliaminas, aminas y aminoalcoholes,

(v) transferir la corriente de salida del reactor que contiene el aditivo a una sección de desactivación y retirada del catalizador, y

(vi) desactivar el catalizador con sosa cáustica y retirar el catalizador desactivado de la corriente de salida del reactor,

en el que el tiempo de residencia del aditivo en la corriente de salida del reactor antes del mezclado con sosa cáustica es al menos de 10 segundos y no supera 100 segundos.

Es preferente que el aditivo se seleccione de entre $R'_2N-[(CH_2)_n]-NR'_2$, R'_3N , $R'_2N-[(CH_2)_n]-OR'$ $R' = H$, alquilo o arilo y $n = 3-300$.

- 5 Preferentemente, la amina es una amina orgánica, preferentemente una amina primaria, secundaria, terciaria o cíclica, más preferentemente se selecciona de entre t-butilamina, trietilamina, ciclopentilamina, t-octilamina, n-heptilamina, 2-heptilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, dihexilamina, 1,6-diaminohexano, tributilamina, 1,8-diaminooctano, n-dodecilamina, 3-etilheptilamina y tris-2-etilhexilamina.

De modo más preferente, el aditivo se añade en continuo a la corriente de salida del reactor.

- 10 En una realización, el aditivo se añade en una cantidad de 500 a 5000 ppm en peso con referencia al caudal de la corriente de salida del reactor.

La cantidad de dosificación se determina mediante los dos ensayos siguientes:

- La cantidad requerida en una determinada relación estequiométrica con respecto a las velocidades del catalizador y del cocatalizador introducidos en el reactor LAO
- 15 • La cantidad obtenida de la experiencia operativa práctica con el fin de realizar los efectos de limpieza en línea descritos para la conducción de salida del reactor.

Incluso preferentemente, el aditivo es soluble en una fase orgánica que contiene alfa-olefinas lineales.

En otra realización preferente, el aditivo es sustancialmente insoluble o tiene una solubilidad baja en agua o en una mezcla de agua y sosa cáustica inferior al 5 % en moles.

- 20 El aditivo puede retirarse preferentemente de la corriente de salida del reactor o de una fracción de producto por destilación, extracción, adsorción o intercambio iónico.

Más preferentemente, el aditivo retirado se recicla a la corriente de salida del reactor cuando se retira del reactor.

En una realización preferente, el aditivo se mezcla con la corriente de salida del reactor por medio de un dispositivo de mezclado, preferentemente un mezclador estático, un mezclador dinámico, un mezclador de ultrasonido o una boquilla de mezclado de Venturi.

- 25 Es preferente que el catalizador comprenda una sal de circonio de ácido orgánico y al menos un compuesto de organoaluminio.

Incluso más preferentemente, 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 arilo y en el que $0 \leq m \leq 4$.

- 30 Es más preferente que el al menos un compuesto de aluminio tenga la fórmula general $R^1_nAl_{3-n}$ o $Al_2Y_3R^1_3$, en la que R^1 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, Y representa Cl , Br o I , n es cualquier número dentro del intervalo $1 \leq n \leq 2$.

Sorprendentemente, se ha observado que la dosificación de un aditivo seleccionado del grupo que se ha divulgado anteriormente en la corriente de salida del reactor antes del mezclado de la corriente de salida del reactor con sosa cáustica acuosa solo en determinadas condiciones muy específicas mejora significativamente la eficacia de la sección de retirada del catalizador sin que se produzca ninguna reacción secundaria no deseada. Así, la pureza del producto puede mejorarse. Se ha hallado, sorprendentemente, que existe un tiempo de residencia mínimo requerido por el aditivo hasta que evolucione su efecto en el sistema. Este tiempo de residencia mínimo es al menos de 1 segundo.

- 35 40 También se ha observado que una combinación sencilla de dosificación de amina y de desactivación con sosa cáustica no será totalmente suficiente para el propósito pretendido. Es una característica principal de la invención que, sorprendentemente, se requiera un determinado tiempo mínimo de residencia entre la dosificación del aditivo y la sosa cáustica.

Se observó que todos los aditivos divulgados eran responsables de impedir alquilaciones de Friedel-Crafts del disolvente usado, así como la formación de cloruros orgánicos, especialmente impidiendo la formación de HCl que forma con LAO los cloruros orgánicos, o con los cloruros orgánicos formados y el disolvente, preferentemente tolueno, disolventes alquilados.

- 45 50 Además, es importante indicar que el sitio de adición del aditivo es esencial. Por ejemplo, la dosificación del aditivo en la corriente de sosa cáustica no funcionará, así como el mezclado simultáneo de todas las corrientes, es decir, la corriente de aditivo, la corriente de salida del reactor y la corriente de sosa cáustica, no resolverá todos estos

problemas. Más aún, es absolutamente necesario que el aditivo se introduzca en la corriente de salida del reactor cerca de la salida del reactor LAO, con un tiempo de residencia suficiente antes del punto de mezclado con la corriente de sosa cáustica.

- 5 Sin pretender estar sujetos a ninguna teoría, se cree que el aditivo usado en el procedimiento de la invención puede reducir la tensión entre fases entre la fase de hidrocarburo LAO y la fase de sosa cáustica acuosa, causando la formación de tamaños de gota más pequeños y, finalmente, potenciando la solubilidad de los productos de desactivación del catalizador en la fase de sosa cáustica acuosa.

Solo en el caso de que el aditivo se dosifique a la corriente de salida del reactor tal como se ilustra, pueden lograrse los beneficios siguientes:

- 10 - el mezclado eficaz de LAO/sosa cáustica resultó ser mucho más sencillo,
 - la pureza de los productos se mejoró debido a la supresión de reacciones secundarias no deseadas,
 - no se observaron más ni falta de homogeneidad ni puntos calientes en la etapa de mezclado de LAO/sosa cáustica, y
 - se reducen los requerimientos de mantenimiento para el mezclador,
- 15 - se evita la incrustación/la obturación de la conducción de salida del reactor LAO gracias al efecto de limpieza en línea (es decir, la eliminación de partículas y materiales oxidantes de las superficies del equipo y las paredes de los conductos, mediante el uso de efectos tensioactivos).

Ahora se harán evidentes características y ventajas adicionales de la presente invención a partir de la descripción detallada de una realización preferente de la misma.

- 20 El etileno se oligomeriza en un reactor adecuado, por ejemplo un reactor tubular vacío tal como se divulga en el documento DE 43 38 414 C1, usando un catalizador que comprende un compuesto de circonio y un componente de aluminio. Un componente de circonio adecuado es tetraisobutirato de circonio y un componente de aluminio adecuado es sesquicloruro de etilaluminio.

- 25 La oligomerización se lleva a cabo en condiciones (temperatura, presión, etc.) conocidas en la técnica. El etileno, el disolvente y el catalizador se introducen y se inicia la oligomerización. Desde el reactor se descarga una corriente de salida orgánica líquida al sistema de conducción de salida del reactor que contiene disolvente, por ejemplo tolueno, catalizador, etileno disuelto en el disolvente y alfa-olefinas lineales. A esta corriente de salida orgánica líquida se dosifica un aditivo seleccionados del grupo y aminas, por ejemplos n-dodecilamina. El mezclado de la corriente de salida del reactor y el aditivo dura al menos 1 segundo antes de la adición de sosa cáustica al mismo en una sección de desactivación y retirada del catalizador. No obstante, el tiempo de residencia no excederá un periodo de 100 segundos, ya que de otro modo el aditivo ya se desactiva al experimentar diferentes etapas de reacción no deseadas y tiene pérdida de su actividad para los efectos positivos previstos. Después, el catalizador se desactiva mediante la sosa cáustica y se retira de la corriente de salida. La fase de sosa cáustica puede contener hidróxido de metal alcalino, preferentemente NaOH y/o KOH. Después de la desactivación, el catalizador desactivado estará presente en la fase acusa y puede retirarse tal como se conoce en la técnica.
- 35

Después de la sección de desactivación y retirada del catalizador, la amina puede retirarse de los productos LAO (la corriente de salida del reactor remanente) mediante destilación, extracción, intercambio iónico o adsorción convencionales. Las trazas remanentes de la amina en los productos pueden eliminarse adicionalmente mediante adsorbentes de seguridad adecuados, dependiendo de la especificación del producto requerida.

- 40 La prevención de la alquilación de Friedel-Crafts se demostró mediante los experimentos siguientes:

Experimento de laboratorio N° 1: Experimento básico sin aditivo

En el laboratorio se mezclaron 20 ml de tolueno, 10 ml de 1-hexeno, 5 ml de solución de EASC y 20 ml de solución de ZrCl₄ en un recipiente a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno inerte.

Con agitación vigorosa, la mezcla se inactivó con 50 ml de solución de hidróxido de sodio al 20 % en peso.

- 45 Después la agitación se desconectó. Después de la separación de fases de la fase de hidrocarburo y la fase acuosa por gravedad, la fase de hidrocarburo se analizó y muestra cantidades elevadas de tolueno alquilado.

Experimento de laboratorio N° 2: Experimento con una amina como aditivo (30 segundos de tiempo se residencia)

- 50 En el laboratorio se mezclaron 20 ml de tolueno, 10 ml de 1-hexeno, 5 ml de solución de EASC y 20 ml de solución de ZrCl₄ y 1 ml de etil-hexil-amina en un recipiente a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno inerte durante 30 segundos.

Con agitación vigorosa, la mezcla se inactivó con 50 ml de solución de hidróxido de sodio al 20 % en peso.

Después la agitación se desconectó. Después de la separación de fases de la fase de hidrocarburo y la fase acuosa por gravedad, la fase de hidrocarburo se analizó y no muestra nada de tolueno alquilado.

Experimento de laboratorio N° 3: Experimento con amina como aditivo (adición simultánea)

- 5 En el laboratorio se mezclaron 10 ml de tolueno, 10 ml de 1-hexeno, 5 ml de solución de EASC y 20 ml de solución de $ZrCl_4$ en un recipiente a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno inerte. En un segundo recipiente se mezclaron 10 ml de tolueno y 1 ml de etil-hexil-amina.

Con agitación intensiva se vertieron ambas mezclas en 50 ml de una solución de hidróxido de sodio al 20 % en peso simultáneamente.

- 10 Después la agitación se desconectó. Después de la separación de fases de la fase de hidrocarburo y la fase acuosa por gravedad, la fase de hidrocarburo se analizó y muestra algo de tolueno alquilado, pero menos que en el Experimento N° 1.

Experimento de laboratorio N° 4: Experimento con amina como aditivo en la solución de hidróxido de sodio

- 15 En el laboratorio se mezclaron 20 ml de tolueno, 10 ml de 1-hexeno, 5 ml de solución de EASC y 20 ml de solución de $ZrCl_4$ en un recipiente a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno inerte.

Con agitación vigorosa esta mezcla se inactivó con una mezcla de 50 ml de solución de hidróxido de sodio al 20 % en peso y 1 ml de etil-hexil-amina.

- 20 Después la agitación se desconectó. Después de la separación de fases de la fase de hidrocarburo y la fase acuosa por gravedad, la fase de hidrocarburo se analizó y muestra casi la misma cantidad de tolueno alquilado que en el Experimento N° 1.

Estos experimentos sencillos confirman con claridad la importancia y el efecto positivo de la combinación de un aditivo y la sosa cáustica para la prevención de reacciones secundarias no deseadas en la sección de desactivación y retirada del catalizador del procedimiento de LAO. Se clarifica que el efecto positivo del aditivo también es función del tiempo de residencia del aditivo en la corriente de salida del reactor antes del mezclado con sosa cáustica.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de alfa-olefinas (LAO) mediante oligomerización de etileno en presencia de un disolvente y de un catalizador homogéneo, que comprende las etapas de:
- (i) alimentar etileno, disolvente y catalizador a un reactor de oligomerización,
 - 5 (ii) oligomerizar el etileno en el reactor,
 - (iii) retirar una corriente de salida del reactor que comprende disolvente, alfa-olefinas lineales, opcionalmente etileno sin reaccionar y catalizador del reactor mediante un sistema de conducción de salida del reactor,
 - (iv) dosificar al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en poliaminas, aminas y aminoalcoholes,
 - 10 (v) transferir la corriente de salida del reactor que contiene el aditivo a una sección de desactivación y retirada del catalizador, y
 - (vi) desactivar el catalizador con sosa cáustica y retirar el catalizador desactivado de la corriente de salida del reactor,
- en el que el tiempo de residencia del aditivo en la corriente de salida del reactor antes del mezclado con sosa cáustica es al menos de 10 segundos y no supera 100 segundos.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aditivo está seleccionado de $R'_2N-[(CH_2)_n]-NR'_2$, R'_3N o $R'_2N-[(CH_2)_n]-OR'$ con $R' = H$, alquilo o arilo y $n = 3-300$.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la amina es una amina orgánica.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo es añadido en continuo a la corriente de salida del reactor.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo es añadido en una cantidad de 500 a 5000 ppm en peso.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo es soluble en una fase orgánica que contiene alfa-olefinas lineales.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo es sustancialmente insoluble o tiene una solubilidad en agua o una mezcla de agua y sosa cáustica inferior al 5 % en moles.
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo es retirado de la corriente de salida del reactor o de una fracción de producto por destilación, extracción, adsorción o intercambio iónico.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el aditivo retirado es reciclado e introducido en la corriente de salida del reactor retirada del reactor.
- 30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo es mezclado con la corriente de salida del reactor por medio de un dispositivo de mezclado.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende una sal de circonio de ácido orgánico y al menos un compuesto de organoaluminio.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, 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 arilo, y en la que $0 \leq m \leq 4$.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12 en el que al menos un compuesto de aluminio tiene la fórmula general R^nAl_{3-n} o $Al_2Y_3R^1_3$, en la que R^1 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, Y representa Cl , Br o I , n es cualquier número dentro del intervalo $1 \leq n \leq 2$.