

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 091**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/22** (2006.01)

**C07C 2/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2009 E 09705284 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2234945**

54 Título: **Método para preparar alfa-olefinas lineales**

30 Prioridad:

**30.01.2008 EP 08001677**

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

**11.11.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, WOLFGANG;  
FRITZ, PETER M.;  
BÖLT, HEINZ;  
WELLENHOFER, ANTON;  
WINKLER, FLORIAN;  
ROSENTHAL, UWE;  
ZANDER, HANS-JÖRG;  
PEULECKE, NORMEN;  
MÜLLER, BERND H.;  
HOFMANN, KARL-HEINZ;  
FRITZ, HELMUT;  
TAUBE, CARSTEN;  
MEISWINKEL, ANDREAS;  
SCHNEIDER, RICHARD;  
WOEHL, ANINA;  
VUGAR, ALIYEV;  
MOSA, FUAD;  
AL-HAZMI, MOHAMMED;  
PALACKAL, SYRIAC;  
AL-AYED, AYED;  
AL-OTAIBI, SULTAN y  
ZAHOOR, MOHAMMED**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 520 091 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

Método para preparar alfa-olefinas lineales

5 La presente invención se relaciona con un método para preparar alfa olefinas lineales (LAO).

Los procesos para la oligomerización de etileno utilizando un catalizador homogéneo son ampliamente conocidos. Por ejemplo, en DE 43 38 414 C1 se divulga un proceso para la oligomerización de etileno con el objeto de obtener alfa olefinas lineales, donde el etileno se convierte catalíticamente en un reactor tubular vacío que utiliza un catalizador que comprende un componente de circonio y un componente de aluminio. El proceso se lleva a cabo ventajosamente en un modo continuo donde se obtienen flujos de salida gaseosos y líquidos. El flujo de salida líquido suele contener un disolvente, un catalizador, etileno disuelto y alfa olefinas lineales. El catalizador puede desactivarse preferentemente mediante un elemento cáustico, aunque en la técnica previa se conocen otros agentes de enfriamiento como, agua, alcohol o ácidos grasos. Preferentemente el catalizador desactivado se extrae de la fase que contiene disolvente, etileno y alfa olefinas.

En US5811619 se divulga un proceso para producir alfa olefinas livianas con mayor pureza colocando etileno en contacto con un catalizador obtenido mediante la mezcla de un compuesto de circonio con un compuesto orgánico seleccionado de la clase de acetales y cetales con un compuesto de hidrocarburo de aluminio clorado o bromado. El efluente de oligomerización se trata en primer lugar con una amina, posteriormente se somete a vaporización para recolectar alfa olefinas en la fracción vaporizada.

Una desventaja de la técnica anterior es que durante la etapa de desactivación y remoción del catalizador se forma HCl que puede catalizar la isomerización de LAO, lo cual no es deseable. Hay un alto nivel de HCl, pero solo se obtienen purzas limitadas de los productos de LAO deseados. La sensibilidad de la oligomerización para una reacción de escape no intencional es bastante alta. Además, los productos LAO obtenidos solo tienen una estabilidad térmica limitada. Además, se pueden producir reacciones secundarias en el reactor de oligomerización y en el sistema de tuberías de salida del reactor como suciedad, conexión mediante rastros de alfa olefinas lineales de alto peso molecular, lo cual puede afectar la calidad del producto. En la etapa de desactivación y remoción del catalizador puede producirse una eficacia de mezcla limitada de alfa olefinas lineales y agentes cáusticos.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar alfa olefinas lineales que supera las desventajas de la técnica anterior, especialmente para proporcionar un método con el objeto de evitar la formación de HCl durante la desactivación del catalizador y lograr productos de LAO con alta pureza y estabilidad térmica, donde se evitan las reacciones secundarias en el reactor de oligomerización.

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

40 (i) colocación del etileno, disolvente y catalizador en un reactor de oligomerización,  
 (ii) oligomerización del etileno en el reactor,  
 (iii) remoción de un flujo de salida del reactor que comprende un disolvente, alfa olefinas lineales, etileno y un catalizador del reactor mediante un sistema de tuberías de salida del reactor,  
 (iv) transferencia del flujo de salida del reactor a una etapa de desactivación y remoción del catalizador, y  
 45 (v) desactivación y remoción del catalizador del flujo de salida del reactor,  
 caracterizado por que se agrega al menos una amina orgánica en el sistema de tubería de salida del reactor donde la amina orgánica se remueve del flujo de salida del reactor mediante destilación, extracción o absorción y la amina orgánica removida se recicla en el sistema de tuberías de salida del reactor, la amina orgánica es soluble en una fase orgánica que contiene alfa olefinas lineales y la amina orgánica no es soluble o tiene baja solubilidad en agua o una  
 50 mezcla de agua y elementos cáusticos, y donde el catalizador se desactiva mediante cáustico.  
 Preferentemente, la amina se agrega de manera continua.

La amina orgánica puede ser una amina primaria, secundaria, terciaria o cíclica.

55 En una realización más preferida, la amina orgánica removida se recicla en el sistema de tuberías de salida del reactor junto con el disolvente.

La amina agregada puede disolverse en un disolvente, preferentemente tolueno o una fracción de alfa olefina lineal o un producto de alfa olefina lineal.

]Además, es conveniente que la amina se mezcle en el sistema de tuberías de salida del reactor con un flujo de salida del reactor mediante un dispositivo de mezcla, preferentemente un mezclador estático, un mezclador dinámico, un mezclador ultrasónico o una boquilla de mezcla Ventury.

5 En una realización, la amina tiene un punto de ebullición que difiere del punto de ebullición del disolvente utilizado en no más de 20°C, preferentemente en no más de 10°C, preferentemente en no más de 5°C.

10 Se prefiere que el catalizador comprenda una sal de circonio de ácidos orgánicos y al menos un compuesto de organoaluminio.

Se prefiere aún que la sal de circonio tenga la fórmula  $ZrCl_{4-m}X_m$ , donde  $X = OCOR$  o  $OSO_3R'$  con  $R$  y  $R'$  que son independientemente alquilo, alquenos o fenilo y donde  $0 < m < 4$ . También se prefiere que se agregue amina orgánica en una cantidad de 0,1 a 2,0 moles equivalentes a cloruro, preferentemente entre 0,5 y 1,0 moles equivalentes a cloruro.

15 Se propone preferentemente que al menos un compuesto de aluminio tenga la fórmula general  $R^1_nAl_{3-n}$  o  $Al_2Y_3R^1_3$ , donde  $R^1$  representa un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono,  $Y$  representa Cl, Br o I,  $n$  es cualquier número entre  $1 < n < 2$ .

20 [Sorprendentemente, se descubrió que utilizando el método de la invención, es decir, agregando una amina orgánica en el sistema de tuberías de salida del reactor, se pueden evitar las desventajas de la técnica anterior.

25 En detalle, no se observó formación de HCl durante la etapa de desactivación y remoción del catalizador. Además, se obtuvieron mayores purezas de los productos de LAO dado que no había HCl. Por otra parte, se alcanzó una mejor estabilidad de reacción, es decir, menos sensibilidad al escape de la reacción dado que las aminas actúan como moderadores de la reacción. Como se inhiben las reacciones secundarias catalizadas con ácido en la sección remoción (no hay sitios ácidos presentes), los productos de LAO aumentaron su estabilidad térmica.

30 Se reconoció además que la dosis en una cantidad adecuada de amina en la línea de salida del reactor evita completamente la suciedad y el tapado del sistema de tuberías de salida del reactor. Sorprendentemente, se ha descubierto que las líneas de salida parcialmente sucias o tapadas podrían desconectarse utilizando caudales de amina adecuados. Además, la mezcla de la amina con los componentes catalizadores antes de su colocación en el reactor de oligomerización resultó en un aumento de las purezas del producto y una reducción de la suciedad/tapones en el reactor de oligomerización.

35 Se ha descubierto que se suprimen las reacciones secundarias en el reactor de oligomerización y en el sistema de tuberías de salida del reactor.

40 Finalmente, la eficacia de la mezcla en el sistema de mezcla de LAO y elementos cáusticos en la etapa de desactivación y remoción del catalizador aumenta, probablemente debido a los múltiples efectos secundarios de las aminas.

45 La amina orgánica se elimina del flujo de salida del reactor mediante destilación, extracción o absorción y la amina orgánica removida se recicla posteriormente en el sistema de tuberías de salida del reactor. El reciclaje puede realizarse preferentemente junto con un disolvente, pero más preferentemente con una fracción de los productos de LAO, más preferentemente con la fracción C10-C12. La recuperación y el reciclaje de la amina dosificada resultan en una mejora significativa de la economía del proceso, dado que los costos para la amina se ven reducidos considerablemente. Casi no hay costos para una amina fresca importada, pero solo para un flujo pequeño de relleno para cubrir toda pérdida de la planta.

50 Las aminas orgánicas son utilizadas y son solubles en la fase orgánica que contiene alfa olefinas lineales, pero no tienen solubilidad en agua o tienen poca solubilidad en agua o una mezcla de agua y elementos cáusticos. Por ejemplo, las aminas que incluyen grupos ácidos no son adecuadas, por ejemplo, aminoácidos, monoetilamina (MEA), dietilamina (DEA), etc.

55 [Las características y ventajas adicionales del método de la invención se vuelven evidentes a partir de la descripción detallada de una realización preferida de esta.

El etileno se oligomeriza en un reactor adecuado, por ejemplo, un reactor tubular vacío como se divulga en DE 43 37 414 C1, utilizando un catalizador que comprende un componente 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.

5 La oligomerización se realiza en condiciones (temperatura, presión, etc.) conocidas en la técnica. Se introducen etileno, disolvente y catalizador. Del reactor, se descarga un flujo de salida orgánico líquido en un sistema de tuberías de salida de un reactor que contiene disolvente, por ejemplo, tolueno, catalizador, etileno disuelto en el disolvente y alfa olefinas lineales. Este flujo de salida orgánico líquido se transfiere a una sección de desactivación y remoción del catalizador. El catalizador se desactiva mediante cáustico y se remueve del flujo de salida. La fase cáustica puede contener hidróxido de metal alcalino, preferentemente NaOH y/o KOH. El reactor puede comprender un cable de alimentación para colocar la amina orgánica en el sistema de tuberías de salida del reactor. La amina agregada en el sistema de tuberías de salida del reactor puede mezclarse con el flujo de salida del reactor mediante un dispositivo de mezcla como un mezclador estático, un mezclador dinámico, un mezclador ultrasónico o una boquilla mezcladora Ventury.

10 Describimos que las aminas pueden dirigirse a través de la unidad de separación de la planta de LAO para separar las alfa olefinas lineales en fracciones independientes, terminar en uno o más productos y se remueven de los productos, por ejemplo, por destilación, extracción o absorción.

15 Sin embargo, de conformidad con la invención, la amina se remueve del flujo de salida del reactor antes de la separación del flujo de salida en fracciones individuales, también por destilación, extracción o absorción.

20 La amina puede utilizarse en un modo de operación único.

Las aminas se recuperan y reciclan en el sistema de tuberías de salida del reactor.

25 En un ejemplo más detallado, una mezcla de 3-etilheptil-amina y LAO reciclado de la sección de separación de una planta de LAO se coloca en la línea de salida del reactor de LAO. La cantidad de dosis se ajusta para alcanzar una concentración amina de 1000 peso-ppm.

30 La amina, que tiene un punto de ebullición entre productos de LAO C10 y C12, se dirige a la sección de separación de la planta de LAO junto con la fracción de LAO total.

35 En la sección de separación, la amina se remueve de los productos de LAO mediante destilación convencional. Los rastros remanentes de la amina en los productos C10 y C12 se removerán mediante absorbentes adecuados dependiendo de la especificación requerida del producto. La producción de una fracción de amina pura no se requiere porque la amina se recicla en los reactores de LAO, es decir, el flujo reciclado es una mezcla de 3 etil-heptil-amina y LAO C10 y C12.

40 Se coloca un pequeño flujo de relleno de amina de un vehículo de almacenamiento de amina en el sistema de aminas para compensar toda pérdida de aminas. Por lo tanto, la sección de separación se proporciona para remover la amina de los productos de LAO, y opcionalmente, para proporcionar una separación del producto de LAO en las fracciones independientes para mayor procesamiento. Preferentemente, la sección de separación se produce después de la etapa de desactivación y remoción del catalizador.

45 La incorporación de una amina orgánica en un método para preparar alfa olefinas lineales mediante oligomerización del etileno resulta en las ventajas descritas anteriormente.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para preparar alfa olefinas lineales (LAO) mediante oligomerización del etileno en presencia de un disolvente y un catalizador homogéneo, que comprende las etapas de:
- (i) colocación del etileno, disolvente y catalizador en un reactor de oligomerización,  
 (ii) oligomerización del etileno en el reactor,  
 (iii) remoción de un flujo de salida del reactor que comprende un disolvente, alfa olefinas lineales, etileno, y catalizador del reactor mediante un sistema de tuberías de salida del reactor,  
 10 (iv) transferencia del flujo de salida del reactor a una etapa de desactivación y remoción del catalizador, y  
 (v) desactivación y remoción del catalizador del flujo de salida del reactor,
- caracterizado por que se agrega al menos una amina orgánica en el sistema de tuberías de salida del reactor donde la amina orgánica se remueve del flujo de salida del reactor mediante destilación, extracción o absorción y la amina orgánica removida se recicla en el sistema de tuberías de salida del reactor, la amina orgánica es soluble en fase orgánica que contiene alfa olefinas lineales y la amina orgánica no es soluble o tiene baja solubilidad en agua o una mezcla de agua y elementos cáusticos, y donde el catalizador se desactiva mediante elementos cáusticos.
- 15 2. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por que se agrega amina de manera continua.
- 20 3. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la amina orgánica es una amina primaria, secundaria, terciaria o cíclica.
- 25 4. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la amina orgánica removida se recicla en el sistema de tuberías de salida del reactor junto con el disolvente.
5. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la amina agregada se disuelve en un disolvente, preferentemente tolueno o una fracción de alfa olefina lineal o un producto de alfa olefina lineal.
- 30 6. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la amina se mezcla en el sistema de tuberías de salida del reactor con el flujo de salida del reactor mediante un dispositivo de mezcla, preferentemente, un mezclador estático, un mezclador dinámico, un mezclador ultrasónico o una boquilla mezcladora Ventury.
- 35 7. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la amina tiene un punto de ebullición que difiere del punto de ebullición del disolvente utilizado en no más de 20°C, preferentemente en no más de 10°C, preferentemente en no más de 5°C.
- 40 8. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador comprende una sal de circonio de ácidos orgánicos y al menos un compuesto de organoaluminio.
9. El método de conformidad con la reivindicación 8, donde la sal de circonio tiene la fórmula  $ZrCl_{4-m}X_m$ , donde  $X = OCOR$  o  $OSO_3R'$  con R y R' son independientemente alquilo, alquenos, fenilo, y donde  $0 < m < 4$ .
- 45 10. El método de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado por que la amina orgánica se agrega en una cantidad de 0,1 a 2,0 moles equivalentes a cloruro, preferentemente entre 0,5 y 1,0 moles equivalentes a cloruro.
- 50 11. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, donde al menos un compuesto de aluminio tiene la fórmula general  $R^1_nAl_{3-n}$  o  $Al_2Y_3R^1_3$ , donde  $R^1$  representa un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, Y representa Cl, Br o I, n es cualquier número entre  $1 < n < 2$ .