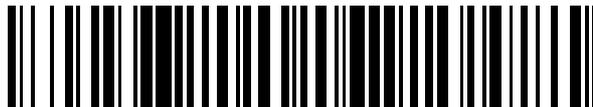


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 188**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/08** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2011 E 11700391 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2531464**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales**

30 Prioridad:

**02.02.2010 DE 102010006589**

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

**10.02.2016**

73 Titular/es:

**LINDE AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
Klosterhofstrasse 1  
80331 München, DE**

72 Inventor/es:

**HOFMANN, KARL-HEINZ;  
ZANDER, HANS-JÖRG;  
WELLENHOFER, ANTON;  
MÜLLER, WOLFGANG y  
WÖHL, ANINA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 559 188 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 la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno en presencia de un disolvente orgánico y un catalizador líquido homogéneo en un reactor.

5 Tal procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno se da a conocer, a modo de ejemplo, en el documento DE 4338414. Según el estado de la técnica, la oligomerización en la fase líquida tiene lugar en la parte inferior de un reactor de oligomerización. Ya que la reacción es exotérmica y una temperatura de reacción demasiado elevada conduciría a una reducción de la calidad del producto, se debe evacuar el calor de reacción. Según el estado de la técnica, esto se efectúa mediante un circuito refrigerante por medio de refrigeración directa y etileno gaseoso como agente refrigerante. El etileno gaseoso del circuito de etileno se conduce al reactor y se disuelve en la fase líquida. De este modo se mantiene la concentración de etileno necesaria para la reacción de oligomerización. Con el exceso de etileno se controla la temperatura de reacción. Ya que la reacción es fuertemente exotérmica, para la descarga del calor de reacción, es decir, para la refrigeración directa de la reacción, es necesaria una gran cantidad de etileno gaseoso. Únicamente una pequeña cantidad de carga de etileno reacciona en la verdadera reacción de oligomerización.

El estado de la técnica se debe explicar ahora más detalladamente por medio de la figura 1. El etileno gaseoso 1 se alimenta a la zona del fondo del reactor de oligomerización 2. En el reactor 2 se encuentra un disolvente orgánico con un catalizador líquido homogéneo. El etileno gaseoso 1 recorre en este caso el disolvente con el catalizador líquido, oligomerizándose una cantidad reducida de etileno gaseoso para dar  $\alpha$ -olefinas lineales. A través de la cabeza del reactor de oligomerización 2, el reactor abandona una mezcla de la mayor parte de etileno,  $\alpha$ -olefinas ligeras y, correspondientemente al equilibrio termodinámico en el reactor, algo de disolvente orgánico. Esta mezcla gaseosa se enfría en el refrigerador 3 y se traslada al decantador 4. La fase líquida 9 que se forma en el enfriamiento está constituida principalmente por disolventes y  $\alpha$ -olefinas ligeras, y se extrae de la cola del separador 4 y se conduce al reactor, o bien a la separación subsiguiente (no representada). La mayor parte de etileno gaseoso abandona el separador 4 a través de la cabeza, y se conduce a un compresor de circuito 5 junto con etileno fresco 7. En los siguientes cambiadores de calor 6, el etileno gaseoso se calienta de nuevo a la temperatura de empleo, a modo de ejemplo 10°C, y se conduce de vuelta al reactor de oligomerización 2 como substancia de empleo. Para regular la temperatura de empleo del etileno gaseoso, en este caso son necesarios dos cambiadores de calor 6. Ambos cambiadores de calor 6 se regulan a una temperatura constante y variable. La temperatura de empleo de etileno gaseoso 1 se regula mediante las fracciones relativas de ambos cambiadores de calor 6, manteniéndose constante en el reactor la cantidad total de etileno gaseoso como carga. Es necesaria una temperatura de empleo variable de etileno gaseoso 1 para mantener constante la temperatura del reactor también en el caso de cargas fluctuantes, y por consiguiente en el caso de liberación de calor fluctuante. El verdadero producto 8 de la reacción de oligomerización se extrae lateralmente del reactor de oligomerización 2 junto con el disolvente. La mezcla líquida 8 extraída se separa a continuación en disolvente con catalizador líquido y el producto de  $\alpha$ -olefina lineal. El disolvente se regenera con catalizador líquido, y se devuelve al reactor de oligomerización (no representado). Las  $\alpha$ -olefinas lineales se separan en las  $\alpha$ -olefinas aisladas (no representadas).

Alternativamente, la temperatura de etileno gaseoso 1, que se conduce como carga al reactor 2, se puede regular con un cambiador de calor 6. No obstante, en este caso la temperatura del cambiador de calor 6 debe ser variable.

El procedimiento según el estado de la técnica descrito presenta una serie de inconvenientes. Para evacuar el calor de reacción del reactor de oligomerización se debe conducir en circuito una gran cantidad de etileno gaseoso. Correspondientemente, el compresor de circuito debe presentar grandes dimensiones. Por otra parte, el control de la temperatura de reacción a través de la temperatura de empleo de etileno gaseoso con los dos cambiadores de calor o un cambiador de calor regulable es costoso y complicado.

Para evitar estos inconvenientes, en el documento EP 1 748 038 se propone emplear como substancia de empleo para el reactor de oligomerización una cantidad reducida de etileno gaseoso, y una gran cantidad de gas inerte. En este caso se proponen como gases inertes principalmente hidrocarburos, como metano, etano, propano y propileno, así como hidrógeno. También en este caso se debe conducir en circuito una gran cantidad de gas.

En el documento EP 1 749 806 se da a conocer un procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno, en el que la cabeza del reactor se enfría por medio de un medio refrigerante, manteniéndose la temperatura en la cabeza del reactor a 15 hasta 20°C, y efectuándose el enfriamiento por medio del condensador, empleándose como medio refrigerante propileno. En este caso, el propileno se licúa en la cabeza del reactor, y se evapora en la zona del fondo del reactor. Este procedimiento

tiene el inconveniente de que en las áreas frías del condensador se produce una formación de depósito intensificada, a modo de ejemplo debida a polímeros introducidos.

Además, el documento WO 2009/060342A1, así como el documento WO 2009/060343A1, se refiere a un procedimiento para la polimerización u oligomerización de un hidrocarburo, alimentándose un reactivo de hidrocarburo líquido en un nivel reducido a una fase líquida a granel, que presenta un producto polímero u oligómero mezclado con un catalizador. El documento FR1419732A se refiere a la polimerización de compuestos polimerizables insaturados de tetrahalo-aluminatos. El documento US3655812A se refiere a la polimerización de un gas que contiene etileno en presencia de un catalizador que presenta un compuesto de titanio. El documento US2009/203946A1 se refiere a la oligomerización de olefinas inferiores sin el empleo de un disolvente añadido. Finalmente, el documento US4155946A se refiere a la dimerización de alfa-olefinas inferiores bajo empleo de un catalizador de Ziegler.

La presente invención toma como base la tarea de acondicionar de modo alternativo un procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno.

La presente invención tiene además la tarea de reducir la cantidad de etileno en el circuito.

Por lo demás, se debe reducir la formación de depósito en las piezas de la instalación.

Las presentes tareas se resuelven mediante las características de la reivindicación 1.

Procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno (1, 1a) en presencia de un disolvente orgánico y un catalizador líquido homogéneo en un reactor (2), introduciéndose etileno (1a, 12) en el reactor (2) en estado de agregación líquido al menos parcialmente, caracterizado porque el etileno que sale del reactor (2) en forma gaseosa se condensa solo parcialmente, produciéndose una mezcla bifásica que se separa en un separador (4), devolviéndose la fase líquida directamente al reactor (2), mientras que la fase gaseosa se devuelve en forma gaseosa al reactor (2) tras compresión.

En las reivindicaciones subordinadas se indican otros acondicionamientos ventajosos de la invención.

Según la invención, el etileno se introduce en el reactor en estado de agregación líquido al menos parcialmente. De este modo se aumenta claramente la capacidad de absorción de calor del etileno introducido. En el caso de introducción de etileno en estado de agregación líquido, el etileno puede absorber claramente más calor producido en la reacción de oligomerización. La capacidad de absorción de calor de la reacción de oligomerización se aumenta en este caso en la cantidad de calor de evaporación. Por consiguiente, mediante una cantidad de etileno claramente más reducida se puede absorber la misma cantidad de calor de la reacción de oligomerización. De este modo se puede reducir claramente la cantidad en el circuito de etileno frente al estado de la técnica, y simplificar claramente la regulación de temperatura de la reacción de oligomerización. Mediante la menor cantidad conducida en circuito se reduce también la formación de depósito en las respectivas piezas de la instalación, ya que también se conducen en circuito claramente menos generadores de depósito potenciales. Mediante la cantidad claramente menor de etileno, que se conduce en circuito, se minimiza también la probabilidad de gotitas arrastradas de la capa bifásica del reactor. De este modo, al circuito llegan claramente menos generadores de depósito potenciales del reactor. Adicionalmente, una alimentación en la fase líquida permite un buen mezclado de etileno con el material catalizador presente en la fase líquida. Por lo tanto, la reacción de oligomerización se desarrolla con rendimiento no reducido.

En un acondicionamiento ventajoso de la invención se introduce adicionalmente un gas inerte licuado en el reactor. En el ámbito de la solicitud se entiende por gas inerte cualquier gas que presenta comportamiento inerte respecto a las reacciones que tienen lugar en el reactor. En este caso se emplean preferente hidrocarburos como gas inerte licuado, preferentemente propileno, propano y/o hidrocarburos con cuatro átomos de carbono. En este acondicionamiento de la invención se introduce en el reactor, adicionalmente a etileno, un gas inerte licuado como refrigerante. El gas inerte licuado se evapora en el reactor, y se condensa de nuevo junto con el etileno evaporado, y se devuelve al reactor como sustancia de empleo. En este caso, el gas inerte licuado se selecciona de modo que sea fácilmente evaporable, y condensable a temperaturas defendibles. En este caso, los citados gases inertes son un buen compromiso de fácil evaporabilidad en condiciones de reacción y condensabilidad a temperatura de refrigerante. Además, sorprendentemente se ha mostrado que etileno junto con los citados gases inertes se puede condensar claramente con mayor facilidad que etileno en sí mismo. Por lo tanto, el gasto de energía para la licuefacción se reduce adicionalmente en este acondicionamiento de la invención.

En un acondicionamiento de la invención, el reactor presenta un mecanismo de agitación mecánico, preferentemente un agitador de entrada de gas, de modo especialmente preferente un agitador de entrada de árbol hueco. Mediante el mecanismo agitador mecánico se mejora el entremezclado de la fase gaseosa con la

5 fase líquida y el material catalizador líquido. En el caso de alimentación de etileno a través del mecanismo agitador mecánico no se requieren elementos de inserción adicionales, y el entremezclado se configura de modo claramente más eficiente. Especialmente es conveniente el empleo de un agitador de entrada de árbol hueco. El agitador de entrada de árbol hueco succiona desde la fase gaseosa del reactor, mediante lo cual se mejora adicionalmente el entremezclado en el reactor.

10 El etileno que sale en forma gaseosa del reactor, o etileno y gas inerte, se condensan sólo parcialmente. La condensación se dimensiona de tal manera que no se condensa la corriente gaseosa completa del reactor. Se produce una mezcla bifásica. La mezcla bifásica se separa en un separador, y la fase líquida constituida por etileno o etileno y gas inerte se devuelve directamente al reactor, mientras que la fase gaseosa se devuelve en forma gaseosa al reactor tras compresión. De este modo, el gasto en instalaciones del compactado se reduce claramente frente al estado de la técnica.

15 Además, la alimentación adicional en la fase gaseosa conduce a un mejor mezclado del contenido del reactor en comparación con la recirculación de una fase líquida pura. El gas desplaza la fase líquida en la entrada al reactor, y la formación de burbujas producida aumenta la turbulencia, y por consiguiente el entremezclado en el reactor.

20 El control de la regulación de temperatura del reactor se efectúa ventajosamente mediante el control de la corriente volumétrica de fase líquida alimentada. En el caso de empleo de un circuito con un agente refrigerante líquido, es decir, con etileno en la fase líquida o etileno y un gas inerte en la fase líquida, la temperatura de reacción en el reactor de oligomerización se puede regular mediante el control de la corriente volumétrica de la carga de agente refrigerante líquido. En este caso, la regulación de temperatura mediante el control de la corriente volumétrica es claramente más sencillo que una regulación de la temperatura de empleo. Por lo tanto, en este acondicionamiento de la invención se puede prescindir de un cambiador de calor para la regulación de la temperatura de empleo según el estado de la técnica.

25 Con la presente invención se consigue en especial reducir claramente el gasto en instalaciones en la puesta en práctica de un procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno. Mediante la alimentación de etileno en la fase líquida en el reactor de oligomerización se reduce claramente la cantidad de refrigerante requerida. De este modo, el compresor de circuito para el circuito refrigerante se puede diseñar sobre una cantidad claramente más reducida, y substituir por una bomba de circulación sencilla. Además, en el caso de alimentación de etileno en la fase líquida se suprime un cambiador de calor para la regulación de la temperatura de empleo, o bien la regulación de la temperatura de entrada de etileno se reduce claramente. De este modo se reducen claramente los costes de inversión de tal procedimiento frente al estado de la técnica. Además se conducen en circuito menos generadores de depósito, de modo que se reduce el riesgo de formación de depósito y las limpiezas vinculadas a la misma. La presente invención constituye un procedimiento alternativo al estado de la técnica para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno.

A continuación se debe explicar la invención más detalladamente por medio de una comparación de un ejemplo de ejecución con el estado de la técnica.

Muestran:

40 la figura 1 un procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales por medio de oligomerización según el estado de la técnica,

la figura 2 un acondicionamiento no inventivo,

la figura 3 un acondicionamiento de la invención.

45 La figura 1 muestra un procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales según el estado de la técnica. El procedimiento según el estado de la técnica mostrado en la figura 1 emplea etileno 1 en la fase gaseosa, y se explicó ya en la parte introductoria de la descripción.

50 La figura 2 muestra un acondicionamiento no inventivo en el que se conduce etileno 1a en la fase líquida al reactor de oligomerización 2. El reactor de oligomerización 2 presenta un mecanismo agitador mecánico 2a, para garantizar un mezclado óptimo de etileno líquido y de catalizador en la fase líquida. De la cabeza del reactor de oligomerización 2 se extrae etileno evaporado junto con  $\alpha$ -olefinas ligeras y una fracción reducida de disolvente orgánico. La mezcla gaseosa extraída de la cabeza del reactor 2 se condensa junto con etileno fresco gaseoso 7 por medio del cambiador de calor 3 y el separador 4. La fase líquida extraída del separador 4 se devuelve al reactor de oligomerización 2 por medio de la bomba de circulación 5a como carga de etileno líquida 1a. Si la condensación de etileno no se efectúa completamente, la fase gaseosa excedente 10 se extrae de la

cabeza del separador. Mediante el separador 4 se asegura que no llegue mezcla bifásica a la bomba de circulación 5a. Los productos líquidos de la reacción de oligomerización 8 se extraen lateralmente del fondo del reactor 2.

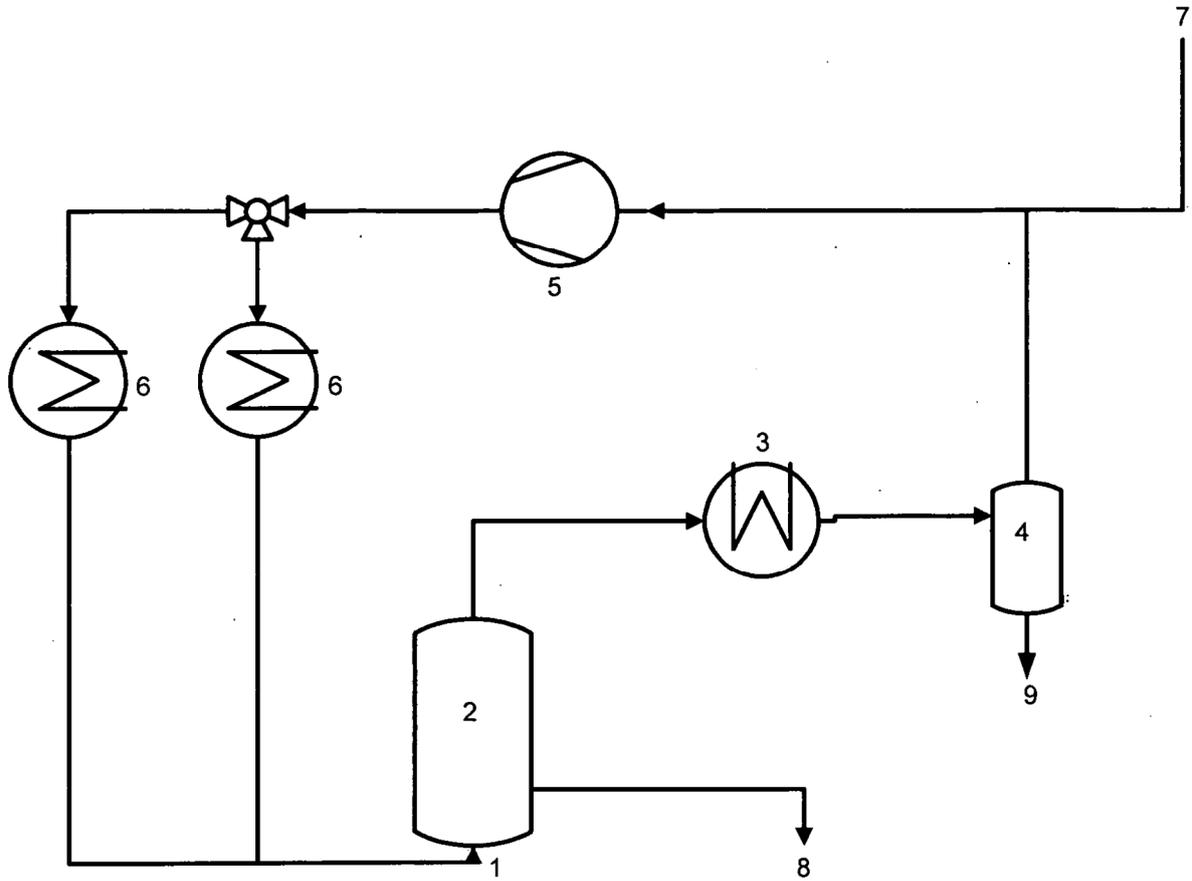
5 La cantidad de etileno en el circuito refrigerante se ha reducido claramente en este caso frente al estado de la técnica mostrado en la figura 1. En ambos casos se llevó a cabo experimentalmente la reacción de oligomerización a una presión de aproximadamente 30 bar y a una temperatura de aproximadamente 60°C. En ambos casos se extrajeron 10 toneladas por hora de producto líquido 8, y se añadieron correspondientemente 10 toneladas por hora de etileno fresco gaseoso 7. En este caso, en el estado de la técnica se conducen en  
10 circuito 200 toneladas por hora de etileno para la refrigeración por medio del compresor de circulación 200. Esto corresponde a una cantidad de etileno de 5000 metros cúbicos por hora. Según el ejemplo de ejecución de la invención mostrado en la figura 2 se conducen en circuito únicamente 47 toneladas por hora de etileno en la circulación refrigerante. Esto corresponde a 1200 metros cúbicos por hora de etileno en la fase líquida. De este modo se puede emplear una bomba de circulación sencilla 5a en contrapartida al compresor de circulación 5 según el estado de la técnica. Ambos cambiadores de calor 6 según el estado de la técnica se suprimen  
15 completamente en este ejemplo de ejecución de la invención. La temperatura de empleo del reactor se controla mediante la regulación de la corriente volumétrica de etileno líquido 1a.

La figura 3 muestra un acondicionamiento de la invención. En este acondicionamiento de la invención, el etileno que sale del reactor en forma de gas no se condensa completamente en el cambiador de calor 3. La mezcla bifásica producida se separa en el separador 4. La fase gaseosa 11 se compacta y se devuelve al reactor 2 en  
20 forma gaseosa. En este caso, el etileno gaseoso 1b se introduce en el reactor 2 a través de un agitador de entrada de gas de árbol hueco 2a. La fase líquida 12 del separador 4 se devuelve directamente al reactor 2.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de  $\alpha$ -olefinas lineales mediante oligomerización de etileno (1, 1a) en presencia de un disolvente orgánico y un catalizador líquido homogéneo en un reactor (2), introduciéndose etileno (1a, 12) en el reactor (2) en estado de agregación líquido al menos parcialmente, caracterizado por que el etileno que sale del reactor (2) en forma gaseosa se condensa solo parcialmente, produciéndose una mezcla bifásica que se separa en un separador (4), devolviéndose la fase líquida directamente al reactor (2), mientras que la fase gaseosa se devuelve en forma gaseosa al reactor (2) tras compresión.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que adicionalmente se introduce en el reactor (2) un gas inerte licuado.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que como gas inerte licuado se emplean hidrocarburos, preferentemente propileno, propano y/o hidrocarburos con cuatro átomos de carbono.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el reactor (2) presenta un mecanismo agitador mecánico (2a), preferentemente un agitador de entrada de gas, de modo especialmente preferente un agitador de entrada de árbol hueco.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la regulación de temperatura del reactor (2) se efectúa mediante el control de la corriente volumétrica de la fase líquida alimentada (1a, 12).

Figura 1



Estado de la técnica

Figura 2

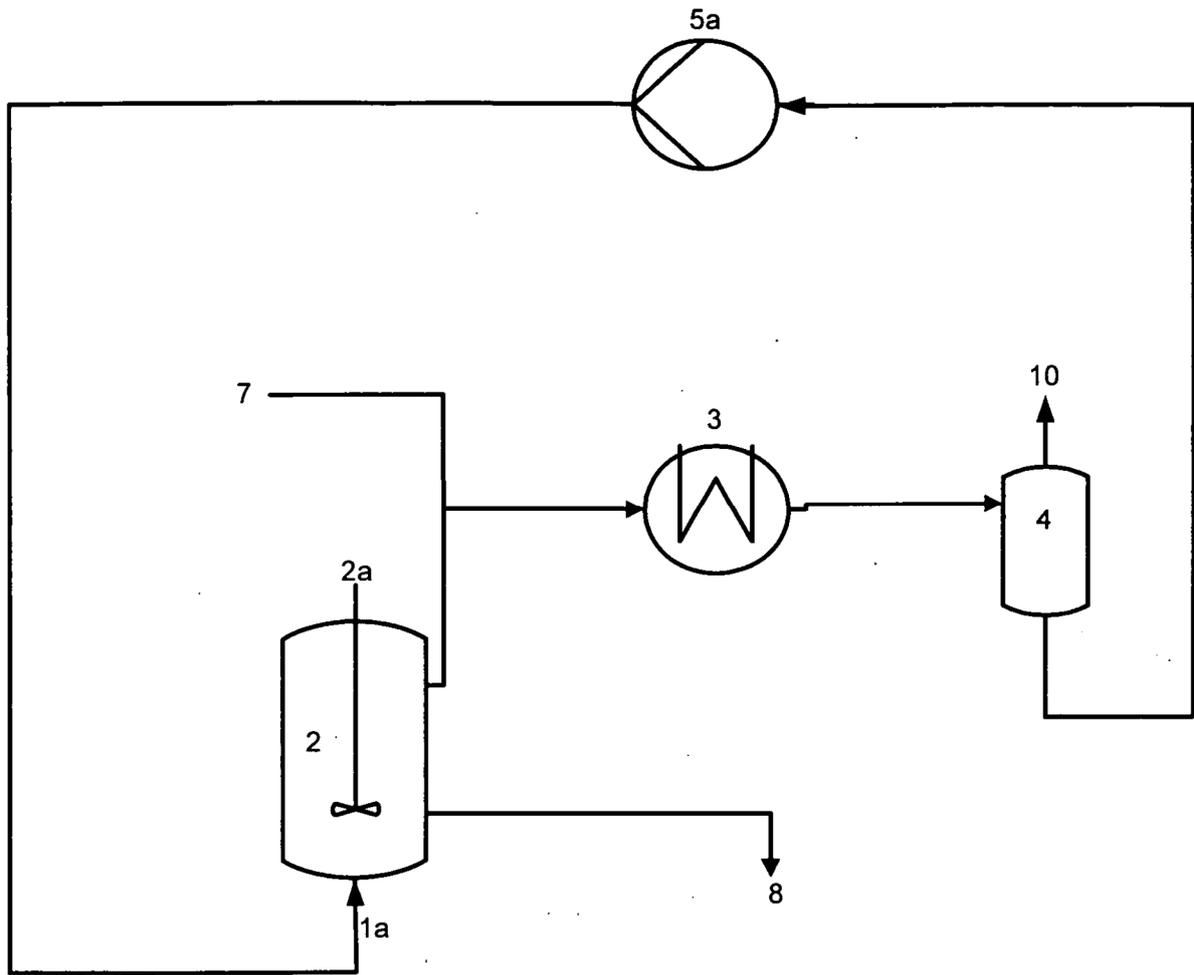


Figura 3

