

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-500881
(P2014-500881A)

(43) 公表日 平成26年1月16日(2014.1.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 7/04 (2006.01)	C07C 7/04	4H006
C07C 7/10 (2006.01)	C07C 7/10	
C07C 7/148 (2006.01)	C07C 7/148	
C07C 11/02 (2006.01)	C07C 11/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-540249 (P2013-540249)	(71) 出願人	507055615 リンデ アーゲー L I N D E A G ドイツ連邦共和国 80331 ミュンヘン クロースターホーフシュトラーセ 1
(86) (22) 出願日	平成23年9月27日 (2011.9.27)	(71) 出願人	502132128 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション サウディアラビア王国 11422 リヤド ピーオー ボックス 5101
(85) 翻訳文提出日	平成25年7月22日 (2013.7.22)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/004828	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(87) 國際公開番号	W02012/069104		
(87) 國際公開日	平成24年5月31日 (2012.5.31)		
(31) 優先権主張番号	10192247.4		
(32) 優先日	平成22年11月23日 (2010.11.23)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィンおよびアミンを含有する炭化水素流の精製方法

(57) 【要約】

本発明は、直鎖アルファオレフィン、その異性体および少なくとも1種類の有機アミンを含有する炭化水素流の精製方法であって、直鎖アルファオレフィン、異性体およびアミンは、大気圧下で多くとも5%しか違わない沸点を有するものであり、この方法は、蒸留によって炭化水素流からより多い量の有機アミンを除去する工程を有してなり、炭化水素流中の異性体の総量に基づいて、5%と95%の間の異性体が、アミンと共に、アミン/異性体の豊富な留分中へと炭化水素流から除去されるように蒸留が行われる方法に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

直鎖アルファオレフィン、その異性体および少なくとも 1 種類の有機アミンを含有する炭化水素流の精製方法であって、前記直鎖アルファオレフィン、前記異性体および前記アミンは、大気圧下で多くとも 5 しか違わない沸点を有するものであり、該方法は、蒸留によって前記炭化水素流からより多い量の有機アミンを除去する工程を有してなり、該炭化水素流中の前記異性体の総量に基づいて、5 % と 95 % の間の異性体が、前記アミンと共に、アミン / 異性体の豊富な留分中へと該炭化水素流から除去されるように蒸留が行われる方法。

【請求項 2】

前記直鎖アルファオレフィン、前記その異性体および前記有機アミンの大気圧下での沸点は、多くとも 3 しか違わない、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記蒸留を大気圧下で行う、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記より多い量の有機アミンを除去するために蒸留塔が使用される、請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記炭化水素流が、主成分として、直鎖 C₁₀ アルファオレフィンとその異性体および / または直鎖 C₁₄ アルファオレフィンとその異性体を含有する、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記アミン / 異性体の豊富な留分が、酸で転化させ、アミン塩を形成し、形成された前記アミン塩を水相中に抽出し、必要に応じて、前記有機アミンを単離することによって、中に含まれる前記有機アミンを除去することによって分離される、請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記有機アミンのさらなる分離が、バッチ動作または連続動作である、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記アミン / 異性体の豊富な留分を、事前に分離を行わずに、オリゴマー化プラントの反応区画に再循環させる、請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

単離された前記有機アミンを、オリゴマー化プラントの反応区画に再循環させる、請求項 6 または 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、直鎖アルファオレフィン、その異性体および少なくとも 1 種類の有機アミンを含有する炭化水素流の精製方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

化学工業において、炭化水素およびアミンを含む出口流生成物を生じるか、または炭化水素およびアミンを含むプロセスユニットへの供給流を使用するプロセスがよく行われている。その例には、エチレンのオリゴマー化によって直鎖アルファオレフィンを調製するために利用される反応器からの出口流がある。次いで、生成された直鎖アルファオレフィンは、別の用途または市場のために異なる留分に分離される。多くの場合、アミンは、オリゴマー化中に加えられるか、または反応器の出口の配管系に加えられる。そのようなプロセスが、例えば、特許文献 1 または特許文献 2 に開示されている。他のプロセスにおいて、アミンは、腐食防止剤として利用されたり、pH 値を調節するために利用されたりす

10

20

30

40

50

る。

【0003】

多くの場合、アミノおよび炭化水素流、特にその留分の沸点は非常に近いので、蒸留によって、炭化水素流またはその留分から有機アミンを除去することは難しい。例えば、n-ドデシルアミン（DDA）は、たいてい、オリゴマー化プロセス中に加えられ、これは最終的に、生成物の分別蒸留後、C₁₄-LAO-生成物留分になる。同じことが、C₁₀-直鎖アルファオレフィンと非常に近い沸点を有する2-エチル-ヘキシル-アミンの添加にも当てはまる。

【0004】

アミン、直鎖アルファオレフィンおよびその異性体の沸点が近いために、これまで、アミンは蒸留によって除去できないと思われていた。

【0005】

沸点が非常に近い成分の混合物を分離するために、単純な従来の蒸留が除外されることを開示した従来技術がいくつか入手できる。当該技術分野で十分に周知の共沸蒸留または抽出蒸留も、これらの目的には利用できない。何故ならば、適切な共沸物形成剤または抽出剤がこれまで特定できなかったからである。

【0006】

それゆえ、それぞれの炭化水素流からアミンを除去するための工業的に利用できる方法は、現在知られていない。生成物流中のアミンの濃度が比較的高いために、その除去は複雑になる。

【0007】

その結果として、公開されていない特許文献3において、炭化水素流から有機アミンを除去する方法であって、炭化水素流中に含まれるアミンを酸と反応させて、アミン塩を形成する方法が開発された。その後、形成されたアミン塩は水相中に抽出することができる。

【0008】

しかしながら、この方法のために、プラントに耐酸性の建設資材を利用するので、著しい投資コストがかかってしまう。

【0009】

さらに、直鎖アルファオレフィン（LAO）またはその留分を調製するための反応器からの出口流である炭化水素流が、直鎖アルファオレフィンに混ざって、その異性体、すなわち、内部二重結合を有する異性体および/または分岐異性体も含有し、これらも、LAOの純度を改善するために、所望の直鎖アルファオレフィンから分離しなければならないことも分かった。

【0010】

特許文献3に開示されているように、有機アミンを酸と反応させることによる炭化水素流の分離では、所望の主生成物である直鎖アルファオレフィンの品質が著しくは改善されないほど、そのような異性体が炭化水素流中に維持されるであろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第5 8 1 1 6 1 9号明細書

【特許文献2】国際公開第2 0 0 9 / 0 9 5 1 4 7号パンフレット

【特許文献3】欧州特許出願第0 9 0 0 6 1 5 9 . 9号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、従来技術の欠点を克服した、直鎖アルファオレフィン、その異性体および少なくとも1種類の有機アミンを含有する炭化水素流の精製方法を提供することが、本発明の課題である。特に、高い投資コストおよび耐酸性の建設資材の使用の要件を避ける方

10

20

30

40

50

法、並びに所望の直鎖アルファオレフィン最終生成物から相当な量の異性体を除去する方法も提供すべきである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

この課題は、直鎖アルファオレフィン、その異性体および少なくとも1種類の有機アミンを含有する炭化水素流の精製方法であって、直鎖アルファオレフィン、異性体およびアミンは、大気圧下で多くとも5 しか違わない沸点を有するものであり、この方法は、蒸留によって炭化水素流からより多い量の有機アミンを除去する工程を有してなり、炭化水素流中の異性体の総量に基づいて、5 %と95 %の間の異性体が、アミンと共に、アミン/異性体の豊富な留分中へと炭化水素流から除去されるように蒸留が行われる方法によって達成される。

10

【0014】

アミン/異性体の豊富な留分は、蒸留の塔頂流出物または塔底生成物中にあるであろう。

【0015】

直鎖アルファオレフィン、その異性体および有機アミンの大気圧下での沸点は、多くとも3 しか、好ましくは0.5~3 しか違わないことが好ましい。

【0016】

最低で、異性体の5質量%がアミンと共に除去されることが好ましい。異性体の約80 %がアミンと共に除去されることが好ましい。異性体の約95 %がアミンと共に除去されることがより好ましい。

20

【0017】

蒸留を大気圧下で行うことがより好ましい。

【0018】

1つの実施の形態において、より多い量の有機アミンを除去するために、好ましくは50から100の理論段を有する蒸留塔が使用される。

【0019】

炭化水素流が、主成分として、直鎖C₁₀アルファオレフィンとその異性体および/または直鎖C₁₄アルファオレフィンとその異性体を含有することがさらに好ましい。

30

【0020】

1つのさらに好ましい実施の形態において、アミン/異性体の豊富な留分は、酸で転化させ、アミン塩を形成し、形成されたアミン塩を水相中に抽出し、必要に応じて、有機アミンを単離することによって、中に含まれる有機アミンを除去することによって分離される。

【0021】

さらに、有機アミンの分離がバッチ操作または連続操作であることが好ましい。

【0022】

アミン/異性体の豊富な留分を、事前の分離を行わずに、オリゴマー化プラントの反応区画に再循環させることがさらに好ましい。

【0023】

最後に、単離された有機アミンを、オリゴマー化プラントの反応区画に再循環させることが好ましい。

40

【0024】

意外なことに、直鎖アルファオレフィン、その異性体および有機アミンを含有する炭化水素流の精製のための本発明の方法は、最終的に、所望の直鎖アルファオレフィン生成物の純度を改善するためのアミンおよび異性体の著しい除去の可能性を提供することが分かった。さらに、本発明の方法により、アミンと塩を形成するための酸を添加する必要がないので、耐酸性の建設資材の要件が避けられる。

【0025】

本発明に関して、アミンを除去するための従来の蒸留工程の適用によって、同時に、異

50

性体のある部分が、アミンと共にアミン／異性体の豊富な留分中に除去されることが必須である。その結果、本発明の方法は、アミンの含有量のために、制限無く市場に出すことのできる直鎖アルファオレフィンの炭化水素生成物を提供する。さらに、本発明の方法により、炭化水素流からアミンを容易かつ十分に除去することができる。その上、それぞれの化学反応プロセスに利用されるアミンの費用を著しく減少させることができる。何故ならば、アミンは、回収し、再循環できるからである。

【0026】

炭化水素流中に含まれる異性体は、蒸留工程における（内部）抽出剤として働き、特別な外部抽出剤を加える必要なく、抽出蒸留が行えると考えられる。

【0027】

このことは、上述したような、直鎖アルファオレフィンを調製する方法であって、有機アミンがオリゴマー化反応器および／または反応器の出口の配管系に加えられる方法に特に当てはまる。

【0028】

それゆえ、本発明の最も好ましい実施の形態において、精製方法は、好ましくは溶媒と触媒の存在下で、エチレンのオリゴマー化によって直鎖アルファオレフィン（LAO）を調製する方法であって、エチレンをオリゴマー化反応器に供給する工程、反応器内でエチレンをオリゴマー化させる工程、反応器の出口の配管系を通じて反応器から直鎖アルファオレフィンを含む反応器出口流を除去する工程、必要に応じて、この反応器出口流を触媒失活および除去工程に移す工程、および必要に応じて、触媒を失活させ反応器出口流から除去する工程を有してなり、少なくとも1種類の有機アミンがオリゴマー化反応器および／または反応器の出口の配管系に加えられる方法で、有利に体現される。次いで、反応器出口流またはその画分を、本発明における炭化水素流と考えることができる。

【0029】

この点に関して、オリゴマー化は、ジルコニウム成分および有機アルミニウム成分、好ましくは式 $ZrC_{14-m}X_m$ を有するジルコニウム成分を含む触媒の存在下で行われ、式中、 $X = OCO R$ または $OSO_3 R'$ 、 R および R' は、独立して、アルキル、アルケンおよびフェニルであり、 $0 < m < 4$ 、有機アルミニウム化合物が、好ましくは、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al_2C_{13}(C_2H_5)_3$ 、 $AlCl(C_2H_5)_2$ またはその混合物であることが好ましい。

【0030】

本発明の方法は、特に、それぞれのアミンを含むLAO留分に適用できる。アミンは、例えば、分別蒸留された粗製LAOオリゴマー化生成物の C_{14} 生成物留分中に通常得られる n -ドデシルアミン、および C_{10} 留分中に通常得られる2-エチル-ヘキシル-アミンであって差し支えない。

【0031】

好ましい実施の形態において、アミン／異性体の豊富な留分中に含まれるアミンは、連続モードでまたはバッチ操作で酸との反応によって、そこから除去でき、次いで、LAOプラントの反応区画に再循環させることができる。

【0032】

あるいは、アミン／異性体の豊富な留分は、新たなアミンの要件を最小にするために、事前に分離せずに、LAOプラントの反応区画に再循環させても差し支えない。プラント内に異性体が蓄積するのを避けるために、次いで、その留分のある部分をプラントからページすることが好ましい。

【実施例】

【0033】

本発明の追加の特徴および利点は、好ましい実施の形態の詳細な説明から明らかになるであろう。

【0034】

直鎖アルファオレフィンを生成するためのエチレンのオリゴマー化は、当該技術分野に

10

20

30

40

50

よく知られたプロセスにより、ジルコニウム成分および有機アルミニウム成分を含む触媒を利用した反応器内で行われる。オリゴマー化反応器および／または反応器の出口の配管系中に、有機アミン、この実施例では、2-エチル-ヘキシリ-アミンが加えられる。

【0035】

オリゴマー化反応器からのL A O生成物の第1の分別蒸留工程後、主生成物としての1-デセン、有機アミンおよび内部デセンや分岐デセンなどの数多くのデセン異性体を含む粗製C₁₀留分が得られる。粗製C₁₀留分は、以下の組成（質量パーセント）を有する：

1-デセン	90
アミン	3
デセン異性体	7

10

次いで、組成C₁₀留分を、大気圧で動作している、70の理論段を有する蒸留塔に送る。

【0036】

C₁₀生成物を市場に出すのに必要な個別の仕様に応じて、C₁₀異性体のある部分をアミンと共に塔頂留出物中に除去できるように、安定な定常条件で蒸留が行われる。

【0037】

蒸留を、特定の時間に亘り大気圧下で行った。次いで、塔頂留出物および塔底生成物を分析して、以下の純度を得た：

	塔頂流出物	塔底製品
1-デセン	22	97
アミン	25	1 質量ppm
デセン異性体	53	残りの量

20

（数字は一般に質量%で与えられている。アミンの数字は1質量ppmである）

30

それゆえ、アミンをC₁₀留分から適切なレベルに除去でき、その上、この生成物（蒸留の塔底生成物）の純度が、97質量パーセントまで改善されたことが実証された。

【0038】

塔頂留出物および塔底生成物の分析は、当該技術分野によく知られた手段、例えば、ガスクロマトグラフィーによって、可能になる。当業者には明らかであるように、留分の分析は、蒸留プロセスの終わりに行なっても、または例えば、オンラインベースで、蒸留中に留分のサンプルを採取することによって行なっても差し支えない。それゆえ、蒸留工程の終わり、すなわち、所望の量のアミンおよび／または異性体が塔頂留出物中に検出できたときは、操作者が決定することができる。

【0039】

先の説明および特許請求の範囲に開示された特徴は、別々と任意の組合せの両方で、本発明を様々な態様で実現するための素材であろう。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/004828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C7/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/095147 A1 (LINDE AG [DE]; SAUDI BASIC IND CORP [SA]; MUELLER WOLFGANG [DE]; FRITZ) 6 August 2009 (2009-08-06) page 3, paragraph 2 - paragraph 3 claims -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 December 2011

13/12/2011

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, Paul

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/004828

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009095147	A1 06-08-2009	CA 2711093 A1	06-08-2009
		CN 101932541 A	29-12-2010
		EP 2234945 A1	06-10-2010
		JP 2011510939 A	07-04-2011
		KR 20100113534 A	21-10-2010
		TW 200940479 A	01-10-2009
		US 2011046429 A1	24-02-2011
		WO 2009095147 A1	06-08-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 ミュラー, ヴォルフガンク

ドイツ連邦共和国 8 1 2 4 5 ミュンヘン ヤスペルサレー 3 6

(72)発明者 ハフ, マルコ

ドイツ連邦共和国 8 0 3 3 7 ミュンヘン シュメラーシュトラーセ 1 2

(72)発明者 ヴェレンホファー, アントン

ドイツ連邦共和国 8 2 0 6 9 ホヘンシェフトラルン フォルリストシュトラーセ 1 4 アー

(72)発明者 ヴェール, アニナ

ドイツ連邦共和国 8 1 3 7 9 ミュンヘン アム イサルカナル 2 8 アー

(72)発明者 ベルト, ハインツ

ドイツ連邦共和国 8 2 5 1 5 ヴォルフラトシャウゼン カナルシュトラーセ 2 1

(72)発明者 マイスヴィンケル, アンドレアス

ドイツ連邦共和国 8 1 4 7 9 ミュンヘン ルドヴィグショアー シュトラーセ 4 4

F ターム(参考) 4H006 AA02 AD11 AD16 AD30 BC52 BD40 BD52