



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103328418 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201180065772. 8

(22) 申请日 2011. 09. 27

(30) 优先权数据

10192247. 4 2010. 11. 23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/004828 2011. 09. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/069104 EN 2012. 05. 31

(73) 专利权人 林德股份公司

地址 德国慕尼黑

专利权人 沙特基础工业公司

(72) 发明人 W·穆勒 M·哈夫

A·韦莱恩霍费尔 A·沃尔

H·博尔特 A·梅兹温克尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 苏萌 钟守期

(51) Int. Cl.

C07C 7/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1980873 A, 2007. 06. 13, 全文.

W0 2006048098 A1, 2006. 11. 05, 全文.

W0 2009095147 A1, 2009. 08. 06, 说明书第 1 页第 2 段, 第 6 页第 1-2、5 段和第 7 页第 1-2 段.

W0 2010127752 A1, 2010. 11. 11, 全文.

审查员 陈东旭

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

纯化含烯烃和胺的烃流的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纯化含直链 α -烯烃、其异构体和至少一种有机胺的烃流的方法, 所述直链 α -烯烃、异构体和胺在大气压力下的沸点相差至多 5°C, 所述方法包括通过蒸馏从烃流中除去大部分有机胺的步骤, 其中进行蒸馏以使基于烃流中异构体总量计的 5% 至 95 重量 % 的异构体与胺一起以富胺 / 异构体的馏分从烃流中除去。

1. 纯化含直链 α -烯烃、其异构体和至少一种有机胺的烃流的方法,所述直链 α -烯烃、异构体和胺在大气压力下的沸点相差至多 5°C ,所述方法包括通过蒸馏从烃流中除去大部分有机胺的步骤,其中进行蒸馏以使基于烃流中异构体总量计的 5%至 95 重量%的异构体与胺一起以富胺 / 异构体的馏分从烃流中除去。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中直链 α -烯烃、其异构体和有机胺在大气压力下的沸点相差至多 3°C 。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中直链 α -烯烃、其异构体和有机胺在大气压力下的沸点相差 $0.5\text{--}3^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据前述任一项权利要求的方法,其中在大气压力下进行蒸馏。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中用蒸馏塔除去大部分有机胺。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述蒸馏塔具有 50 至 100 个理论塔板。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述烃流包含直链 C_{10} α -烯烃及其异构体和 / 或直链 C_{14} α -烯烃及其异构体作为主要成分。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中将富胺 / 异构体的馏分通过以下步骤进一步分离:用酸转化并形成胺盐,将形成的胺盐萃取至水相,以及任选地分离有机胺以除去包含于其中的有机胺。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中有机胺的进一步分离为间歇操作或连续操作。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中将富胺 / 异构体的馏分循环至低聚反应装置的反应工序而不进行预先分离。

11. 根据权利要求 8 的方法,其中将分离出的有机胺循环至低聚反应装置的反应工序。

纯化含烯烃和胺的烃流的方法

[0001] 本发明涉及一种纯化含直链 α -烯烃、其异构体以及至少一种有机胺的烃流的方法。

[0002] 在化学工业中,经常实施工艺以使出口流产物或原料流进入含烃类和胺类的工艺装置中。其实例是得自用于通过乙烯低聚反应以制备直链 α -烯烃的反应器的出口流。随后将制备的直链 α -烯烃分离成不同的馏分以进一步应用或销售。通常,将胺在低聚反应工艺中加入或加入到反应器的出口管道系统内。这些方法例如已公开于 US5,811,619 或 WO2009/095147 中。在其他方法中,胺类被用作腐蚀抑制剂或用于调节 pH 值。

[0003] 在很多情况下,由于胺和烃流,以及尤其是其馏分的沸点非常接近,所以难以通过蒸馏从烃流或其馏分中除去有机胺。例如,在低聚反应工艺中通常加入正十二烷基胺(DDA),该工艺在产物分馏后最终得到 C_{14} -LAO-产物馏分中。添加 2-乙基-己基-胺也是如此,其具有与 C_{10} -直链 α -烯烃非常接近的沸点。

[0004] 由于胺类、直链 α -烯烃及其异构体的沸点接近,目前为止认为不能通过蒸馏方式除去胺类。

[0005] 一些现有技术公开了简单的常规蒸馏方法已被排除用于分离沸点非常接近的组分的混合物。由于目前为止不能发现适当的共沸形成剂和萃取剂,所以本领域熟知的共沸蒸馏或萃取蒸馏也不能用于这些目的。

[0006] 因此,目前没有从独立的烃流中除去胺的商业上可行的方法。产物流中胺的较高浓度使其去除复杂化。

[0007] 作为其结果,在未公开的欧洲专利申请 09006159.9 中,已经开发了一种从烃流中除去有机胺的方法,其中烃流中含有的有机胺与酸反应形成胺盐。随后,可将形成的胺盐萃取至水相中。

[0008] 然而,这种方法使得在利用耐酸建造材料的情况下装置具有相当高的投资成本。

[0009] 还发现了烃流—其为得自制备直链 α -烯烃(LAO)的反应器的出口流—或其馏分中包含直链 α -烯烃及其异构体(即具有内双键的异构体和/或支链异构体),其也必须由所需的直链 α -烯烃中分离以提高 LAO 的纯度。

[0010] 如 EP09006159.9 所公开的,通过有机胺与酸反应来分离烃流将使所述异构体保留在烃流中,从而使得直链 α -烯烃(所需的主产物)的质量没有显著提高。

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种纯化含直链 α -烯烃、其异构体和至少一种有机胺的烃流的方法,该方法克服了现有技术的缺点。特别是提供了避免了对高投资成本的需求以及使用耐酸建造材料的方法,以及还从所需的直链 α -烯烃终产物中除去大量异构体的方法。

[0012] 该目的通过一种纯化含直链 α -烯烃、其异构体和至少一种有机胺的烃流的方法实现,所述直链 α -烯烃、异构体和胺在大气压力下的沸点相差至多 5°C ,该方法包括通过蒸馏从烃流中除去大部分(major amount)有机胺的步骤,其中进行蒸馏以使基于烃流中异构体总量计的 5% 至 95 重量%的异构体与胺一起以富胺/异构体的馏分从烃流中除去。

[0013] 所述富胺/异构体的馏分可以在蒸馏的塔顶产物或塔底产物中。

[0014] 优选地,在大气压力下直链 α -烯烃、其异构体和有机胺的沸点相差至多 3°C ,优选 $0.5\text{--}3^{\circ}\text{C}$ 。

[0015] 至少 5 重量 % 的异构体优选与胺一起被除去。优选大约 80% 的异构体与胺一起被除去,更优选大约 95% 的异构体与胺一起被除去。

[0016] 更优选地,蒸馏在大气压力下进行。

[0017] 在一个实施方案中,用蒸馏塔除去大部分有机胺,所述蒸馏塔优选含有 50 至 100 个理论塔板。

[0018] 极优选地,所述烃流含有直链 C_{10} α -烯烃及其异构体和 / 或直链 C_{14} α -烯烃及其异构体作为主要成分。

[0019] 在另一个优选的实施方案中,将富胺 / 异构体的馏分通过以下步骤进一步分离:用酸转化并形成胺盐,将形成的胺盐萃取至水相,以及任选地分离有机胺以除去包含于其中的有机胺。

[0020] 此外,有机胺的分离优选为间歇操作或连续操作。

[0021] 极优选的是,将富胺 / 异构体的馏分循环至低聚反应装置的反应工序而不进行预先分离。

[0022] 最后优选将分离出的有机胺循环至低聚反应装置的反应工序。

[0023] 令人惊讶的是,已发现本发明的纯化含直链 α -烯烃、其异构体和有机胺的烃流的方法最终可明显除去胺和异构体,从而提高了所需直链 α -烯烃产物的纯度。此外,因为无需加入酸以与胺形成盐,所以本发明的方法避免了对耐酸建筑材料的需求。

[0024] 对于本发明,重要的是运用常规蒸馏方法除去胺,同时以富胺 / 异构体的馏分将一定比例的异构体与胺一起除去。因此,本发明方法提供了直链 α -烯烃的烃类产物,由于其胺含量,其可不受任何限制地出售。此外,本发明的方法可简易并充分地从烃流中除去胺。此外,由于胺可以回收和循环,使得各个化学反应工艺中使用胺的成本大大降低。

[0025] 假设烃流中所含的异构体可作为蒸馏步骤中的(内部)萃取剂,则将使得萃取蒸馏无需加入特定的外部萃取剂。

[0026] 对于上文公开的制备直链 α -烯烃异构体的方法而言更是如此,其中将有机胺加入低聚反应器和 / 或反应器的出口管道系统中。

[0027] 因此,在本发明的一个最优的实施方案中,优选在溶剂和催化剂存在下将所述纯化方法有利地结合至通过乙烯的低聚反应制备直链 α -烯烃(LAO)的方法中,该方法包括如下步骤:将乙烯进料至低聚反应器中,在反应器中使乙烯低聚,将含直链 α -烯烃的反应器出口流经由反应出口管道系统从反应器除去,任选地将该反应器出口流转移到催化剂失活和去除步骤,且任选地从反应器出口流中将催化剂失活并去除,其中将至少一种有机胺加入低聚反应器内和 / 或反应器出口管道系统内。随后可将反应器出口流或其馏分作为本发明的烃流。

[0028] 对此,优选在催化剂的存在下进行低聚反应,所述催化剂含有锆组分和有机铝组分的,优选为具有式 ZrCl_4X_m 的锆组分,其中 $\text{X}=\text{OCOR}$ 或 $\text{OSO}_3\text{R}'$ 且 R 和 R' 独立为烷基、烯和苯基,其中 $0 \leq m \leq 4$,且其中有机铝化合物优选为 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 或其混合物。

[0029] 本发明的方法可特别应用于包括各种胺类的 LAO 馏分。胺类可为例如正十二烷基

胺(DDA)——其通常以 C_{14} -产物馏分获得,以及 2-乙基-己基-胺——其通常以分馏的粗 LAO 低聚产物的 C_{10} 馏分获得。

[0030] 在一个优选实施方案中,富胺/异构体的馏分中的胺可通过以连续方式或以间歇操作与酸反应而由其中除去,随后可将其循环到 LAO 装置的反应工序。

[0031] 或者,富胺/异构体的馏分可循环至 LAO 装置的反应工序而不进行预先分离,以使对新鲜的胺的要求最低。为了避免异构体在装置中累积,随后优选需要将一定比例的该馏分从装置中清除出来。

[0032] 本发明方法额外的特征和优势将从对优选实施方案的详细描述中变得更明加显。

[0033] 在使用含有锆组分和有机铝组分的催化剂的反应器中进行乙烯的低聚反应以得到直链 α -烯烃的方法是本领域熟知的。向低聚反应器内和/或向反应器出口管道系统内加入有机胺,在本实施例中为 2-乙基-己基-胺。

[0034] 在得自低聚反应器的 LAO 产物的第一分馏步骤之后,获得了粗 C_{10} 馏分,其包含主产物 1-癸烯、有机胺和许多癸烯异构体(例如内癸烯和支链癸烯)。该粗 C_{10} 馏分具有以下成分(以重量百分比计):

[0035]

1-癸烯	90
胺	3
癸烯异构体	7

[0036] 然后将该粗 C_{10} 馏分转移至于大气压力下操作的具有 70 个理论塔板的蒸馏塔蒸馏。

[0037] 根据 C_{10} 产物销售所需的各个规格,在稳定的恒定状态下进行蒸馏以使塔顶产物中一定比例的 C_{10} 异构体可与胺一起被去除。

[0038] 在大气压力下蒸馏一定时间,随后分析塔顶产物和塔底产物以得到下列纯度:

[0039]

	塔顶产物	塔底产物
1-癸烯	22	97
胺	25	1 重量 ppm
癸烯异构体	53	余量

[0040] (数值一般以重量 % 给出。胺的数值为 1 重量 ppm)

[0041] 因此,已证明可从 C_{10} 馏分中将胺去除至足够的水平,此外,产物的纯度(蒸馏的塔底产物)已提高至 97 重量 %。

[0042] 对塔顶产物和塔底产物的分析可通过本领域熟知的方法——例如通过气相色谱进行。对于本领域技术人员来说显而易见的是,对馏分的分析可以在蒸馏过程的结尾进行,或者可通过对蒸馏期间对馏分取样——例如基于在线取样而进行。因此,蒸馏步骤的结束可由操作员确定,即在塔顶产物中可检测到期望量的胺和/或异构体时。

[0043] 前述说明书及权利要求中公开的特征可以均独立地或以其任意组合作为实现本发明多样形式的素材。