

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 256**

51 Int. Cl.:

C07C 7/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2010 E 10192247 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2455359**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de olefinas y aminas de una corriente de hidrocarburo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, WOLFGANG;
HAFF, MARCO;
WELLENHOFER, ANTON;
WÖHL, ANINA DR.;
BÖLT, HEINZ y
MEISWINKEL, ANDREAS DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 407 256 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 purificación de olefinas y aminas de una corriente de hidrocarburo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de una corriente de hidrocarburo que contiene alfa-olefinas lineales, isómeros de las mismas y como mínimo una amina orgánica.

5 En la industria química, con frecuencia se realizan procedimientos que dan por resultado un producto corriente de salida o corriente de alimentación para una unidad de proceso que comprende hidrocarburos y aminas. Un ejemplo de ellos es la corriente de salida de un reactor utilizado para preparar alfa-olefinas lineales por oligomerización de etileno. Las alfa-olefinas producidas se separan luego en diferentes fracciones para posterior uso o comercialización. A menudo, durante el proceso de oligomerización se añade una amina, o se añade una amina a un sistema de tubería de salida del reactor. Tales procedimientos se consideran, por ejemplo, en la patente U.S. 5.811.619 o el documento WO 2009/095147. En otros procedimientos se utilizan aminas como inhibidores de corrosión o para ajuste del valor del pH.

15 En muchos casos, es difícil eliminar la amina orgánica de la corriente de hidrocarburo o sus fracciones por destilación dado que los puntos de ebullición de la amina y la corriente de hidrocarburo, y especialmente sus fracciones, son muy próximos. Por ejemplo, frecuentemente se añade n-dodecilamina (DDA) en un proceso de oligomerización que, después de fraccionamiento del producto, acaba en la fracción de producto LAO C₁₄. Lo mismo acaece para la adición de 2-etilhexilamina, que tiene un punto de ebullición muy próximo a alfa-olefinas lineales C₁₀.

20 Debido a los puntos de ebullición muy próximos de las aminas, las alfa-olefinas lineales y sus isómeros, hasta el momento se había supuesto que las aminas no se pueden eliminar por destilación.

Hay disponible variada técnica anterior que considera que se excluye una destilación convencional simple para separar mezclas de componentes que tienen puntos de ebullición muy próximos. Tampoco se puede utilizar para este fin la destilación azeotrópica o extractiva, bien conocidas en el estado de la técnica, dado que hasta el momento no ha sido posible identificar agente alguno adecuado que forme azeótropo o agente de extracción.

25 Así, actualmente no se conoce procedimiento alguno comercialmente disponible para la eliminación de una amina de la correspondiente corriente de hidrocarburo. La concentración relativamente alta de la amina en la corriente de producto complica su eliminación.

30 Como consecuencia de ello, en la solicitud de patente europea no publicada 09 006 159.9 se ha desarrollado un procedimiento para la eliminación de una amina orgánica de una corriente de hidrocarburo, en el que la amina contenida en la corriente de hidrocarburo se hace reaccionar con un ácido formando una sal de amina. Posteriormente se puede extraer en una fase acuosa la sal de amina formada.

Sin embargo, este procedimiento conlleva plantas con un coste de inversión considerable utilizando materiales de construcción resistentes a ácidos,

35 Se ha encontrado además que la corriente de hidrocarburo que es corriente de salida de un reactor para preparar alfa-olefinas lineales (LAO), o una fracción de ella, contiene entre las alfa-olefinas lineales también isómeros de ellas, a saber, isómeros que tienen dobles enlaces internos y/o isómeros ramificados, que también se han de separar de las alfa-olefinas lineales deseadas para mejorar la pureza de las LAO.

40 La separación de una corriente de hidrocarburo por reacción de la amina orgánica con un ácido, como se describe en el documento EP 09 006 159.9, conservaría tales isómeros en la corriente de hidrocarburo, por lo que no se mejoraría significativamente la calidad de las alfa-olefinas lineales, el producto final deseado.

45 Es por tanto un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la purificación de una corriente de hidrocarburo que contiene alfa-olefinas lineales, isómeros de las mismas y como mínimo una amina orgánica, que supere los inconvenientes de la técnica anterior. Especialmente, se debe proporcionar un procedimiento que evite la necesidad de costes de inversión altos y el uso de materiales de construcción resistentes a ácidos, así como un procedimiento que también elimine una cantidad significativa de isómeros del deseado producto final de alfa-olefina lineal.

50 Este objetivo se alcanza por un procedimiento de purificación de una corriente de hidrocarburo que contiene alfa-olefinas lineales, isómeros de las mismas y como mínimo una amina orgánica, alfa-olefinas lineales, isómeros de las mismas y amina orgánica que tienen puntos de ebullición a presión atmosférica que difieren no más de 5°C, que comprende la etapa de eliminación de la mayor cantidad de la amina orgánica de la corriente de hidrocarburo por destilación, realizándose la destilación de manera que, junto con la amina, se elimina de la corriente de hidrocarburo en una fracción rica en amina/isómeros entre 5% y 95% en peso de los isómeros en relación a la cantidad total de los isómeros de la corriente de hidrocarburo.

La fracción rica en amina/isómeros puede estar en el producto de cabeza o el producto de cola de la destilación.

Preferiblemente, los puntos de ebullición a presión atmosférica de las alfa-olefinas lineales, sus isómeros y la amina difieren en no más de 3°C, preferiblemente 0,5-3°C.

- 5 Como mínimo se debe eliminar preferiblemente 5% en peso de los isómeros junto con la amina. Preferiblemente se eliminará aproximadamente 80% en peso de los isómeros junto con la amina. Más preferiblemente, se eliminará aproximadamente 95% en peso de los isómeros junto con la amina.

Lo más preferido es realizar la destilación a presión atmosférica.

En una realización se utiliza una columna de destilación para eliminar la mayor cantidad de la amina orgánica, que preferiblemente tiene de 50 a 100 platos teóricos.

- 10 Se prefiere incluso que la corriente de hidrocarburo contenga como constituyente principal alfa-olefinas lineales C₁₀ y sus isómeros y/o alfa-olefinas lineales C₁₄ y sus isómeros.

En otra realización preferente, la fracción rica en amina/isómeros se separa adicionalmente eliminando la amina orgánica contenida en ella por conversión con un ácido y formando una sal de amina, extrayendo la sal de amina formada en una fase acuosa y, opcionalmente, aislando la amina orgánica.

- 15 Además, la separación de la amina orgánica preferiblemente se hace en una operación por lotes o continua.

Se prefiere también que la fracción rica en amina/isómeros se recicle a una sección de un reactor de una planta de oligomerización sin separación previa.

Finalmente, se prefiere reciclar la amina orgánica separada a la sección de un reactor de una planta de oligomerización.

- 20 Sorprendentemente se encontró que el procedimiento inventivo para la purificación de una corriente de hidrocarburo que contiene alfa-olefinas, isómeros de las mismas y amina orgánica proporciona finalmente la posibilidad de una eliminación significativa de la amina y los isómeros mejorando la pureza de los productos de alfa-olefina lineal deseados. Además, el procedimiento inventivo evita el requerimiento de materiales de construcción resistentes a ácidos, ya que no es necesario añadir ácido para formar la sal de amina.

- 25 Para la presente invención es esencial que, por aplicación de una etapa de destilación convencional para la eliminación de la amina, simultáneamente se elimine una cierta porción de los isómeros junto con la amina en la fracción rica en amina/isómeros. Como resultado de ello, el procedimiento de la invención proporciona un producto de hidrocarburo de alfa-olefinas lineales que se puede comercializar sin restricción debido al contenido de amina. Además, el procedimiento inventivo permite una eliminación fácil y suficiente de la amina de la corriente de hidrocarburo. Adicionalmente, se pueden reducir considerablemente los costes de la amina utilizada en los respectivos procedimientos de reacción química, puesto que la amina se puede recuperar y reciclar.

Se supone que los isómeros contenidos en la corriente de hidrocarburo pueden actuar como agente de extracción (interno) en la etapa de destilación, de lo que resulta una destilación sin necesidad de añadir un agente de extracción externo específico.

- 35 Esto es especialmente cierto para un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales, como se ha dado a conocer antes, en el que se añade una amina orgánica al reactor de oligomerización y/o a un sistema de tubería de salida de un reactor.

- 40 Así, en una realización muy preferida de la invención, el procedimiento de purificación está incluido ventajosamente en un procedimiento para preparar alfa-olefinas lineales (LAO) por oligomerización de etileno, preferiblemente en presencia de disolvente y catalizador, que comprende las etapas de suministrar etileno a un reactor de oligomerización, oligomerizar el etileno en el reactor, eliminar del reactor una corriente de salida del reactor que comprende alfa-olefinas lineales a través de un sistema de conducto de salida del reactor, opcionalmente transferir la corriente de salida del reactor a una etapa de desactivación catalítica y de eliminación y, opcionalmente, desactivar y eliminar el catalizador de la corriente de salida del reactor, añadiéndose como mínimo una amina orgánica al reactor de oligomerización y/o el sistema de tubería de salida del reactor. La corriente de salida del reactor o una fracción de ella se puede entonces considerar como la corriente de hidrocarburo de la presente invención.

- 45 A este respecto, se prefiere realizar la oligomerización en presencia de un catalizador que comprenda un componente de zirconio y un componente organoaluminico, preferiblemente un componente de zirconio que tenga la fórmula ZrCl_{4-m}X_m, en la que X=OCOR o OSO₃R', siendo R y R' independientemente alquilo, alqueno y fenilo, y 0 ≤ m ≤ 4, y siendo el compuesto organoaluminico, preferiblemente, Al(C₂H₅)₃, Al₂Cl₃(C₂H₅)₃, AlCl(C₂H₅)₂ o una mezcla de los mismos.

El procedimiento inventivo se puede aplicar especialmente a fracciones de LAO que incluyan las respectivas aminas. Las aminas pueden ser, por ejemplo, n-dodecilamina que usualmente se obtiene luego en la fracción de producción de C₁₄, y 2-etilhexilamina que usualmente se obtiene en la fracción de C₁₀ o un producto de oligomerización de LAO en bruto fraccionado.

5 En una realización preferente, la amina contenida en la fracción rica en amina/isómeros se puede eliminar de ésta por reacción con un ácido en continuo o por lotes y luego puede ser reciclada a la sección de reacción de una planta de LAO.

Alternativamente, la fracción rica en amina/isómero se puede reciclar a la sección de reacción de la planta de LAO sin separación previa para minimizar los requerimientos de una amina fresca. Con el fin de evitar la acumulación de isómeros en la planta, preferiblemente se debe purgar de la planta luego una cierta porción de esa fracción.

10 De la descripción detallada de una realización preferente se podrán deducir ahora rasgos y ventajas adicionales del procedimiento inventivo.

Se realiza en un reactor una oligomerización de etileno para obtener alfa-olefinas lineales utilizando un catalizador que comprende un componente de zirconio y un componente de organoaluminio, un procedimiento que es bien conocido en la técnica. En el reactor de oligomerización y/o el sistema de tubería de salida del reactor se añade una amina orgánica, en el presente ejemplo 2-etilhexilamina.

15 Después de una primera etapa de fraccionamiento del producto LAO del reactor de oligomerización se obtiene una fracción de C₁₀ en bruto que comprende 1-deceno como producto principal, amina orgánica y numerosos isómeros de deceno tales como decenos ramificados. La fracción C₁₀ en bruto tiene la composición siguiente (% en peso):

20	1-deceno	90
	Amina	3
	Isómeros de deceno	7

La fracción de C₁₀ en bruto se dirige luego a una columna de destilación con 70 platos teóricos, operando a presión atmosférica.

25 La columna de destilación opera en condiciones estacionarias estables de manera que se puede eliminar una cierta parte de los isómeros de C₁₀ junto con la amina en el producto de cabeza dependiendo de la especificación individual requerida para comercializar el producto de C₁₀.

La destilación se realizó a presión atmosférica durante un tiempo específico. Se analizaron luego los productos de cabeza y de cola, encontrándose las purzas siguientes:

30 (Generalmente las cifras se dan en % en peso. La cifra para la amina es 1ppm en peso)

	Producto de cabeza	Producto de cola
1-deceno	22	97
Amina	25	1ppm en peso
Isómeros de deceno	53	Resto a 100%

Se ha demostrado así que se puede eliminar la amina de la fracción de C₁₀ a un nivel adecuado y que, además, la pureza del producto (producto de cola de la destilación) se ha mejorado a 97% en peso.

35 El análisis del producto de cabeza y el producto de cola es posible por medios bien conocidos en la técnica, por ejemplo, por cromatografía de gases. Como es obvio para cualquiera experto en la técnica, el análisis de las fracciones se puede realizar al final del proceso de destilación, o se puede hacer tomando muestras de la fracción durante la destilación, por ejemplo sobre base en línea. Así, el final de la etapa de destilación puede fijarlo el operador, esto es, se puede fijar cuando en el producto de cabeza se puede detectar la cantidad deseada de amina y/o isómeros,

40 Las características descritas en la descripción anterior y en las reivindicaciones, ambas separadamente y en cualquiera de sus combinaciones, pueden ser material para realizar la invención en sus diversas formas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de una corriente de hidrocarburo que contiene alfa-olefinas lineales, isómeros de las mismas y como mínimo una amina orgánica, alfa-olefinas lineales, isómeros de las mismas y amina orgánica que tienen puntos de ebullición a presión atmosférica que difieren en como máximo 5°C, que comprende la etapa de eliminar la mayor cantidad de la amina orgánica de la corriente de hidrocarburo por destilación, en el que la destilación se realiza de manera que, junto con la amina, se elimina de la corriente de hidrocarburo en una fracción de la destilación rica en amina/isómeros, entre 5% y 90% en peso de los isómeros en relación a la cantidad total de los isómeros.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los puntos de ebullición a presión atmosférica de las alfa-olefinas lineales, sus isómeros y la amina orgánica difieren en como máximo 3°C, preferiblemente en 0,5-3°C.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la destilación se realiza a presión atmosférica.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se utiliza una columna de destilación para eliminar la mayor cantidad de la amina orgánica, que preferiblemente tiene de 50 a 100 platos teóricos.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de hidrocarburo contiene como constituyente principal alfa-olefinas lineales C₁₀ e isómeros de las mismas y/o alfa-olefinas lineales C₁₄ y sus isómeros.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fracción rica en amina/isómeros se separa adicionalmente por eliminación de la amina orgánica contenida en ella por conversión con un ácido formando una sal de amina, extrayendo la sal de amina formada en una fase acuosa y, opcionalmente, aislando la amina orgánica.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la separación adicional de la amina orgánica es una operación por lotes o continua.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fracción rica en amina/isómeros se recicla sin separación previa a una sección de reacción de una planta de oligomerización.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que la amina orgánica separada se recicla a una sección de reacción de una planta de oligomerización.