

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 2/12

C07C 2/18

C07C 1/20



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804399.5

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1223556C

[22] 申请日 2002.2.1 [21] 申请号 02804399.5

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 1 [33] US [31] 60/265,700

[86] 国际申请 PCT/US2002/002858 2002.2.1

[87] 国际公布 WO2002/060842 英 2002.8.8

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.31

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 G·马斯 S·H·布朗

H·J·贝克斯

R·F·I·卡尔斯

J·S·古德斯马克

L·R·马丁斯 J·R·舒特

E·T·A·范德里舍

审查员 沈 琦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称 烯烃低聚方法

[57] 摘要

本发明涉及一种将烯烃进料流低聚的方法。烯烃进料流含至少一种 C₂ - C₁₂ 烯烃，且含有小于 1000ppm(重)的氧化烃，将烯烃与一种酸基低聚催化剂接触来进行低聚反应。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种烯烃低聚方法, 包括:

将含至少一种 C_2-C_{12} 烯烃的烯烃料流中的氧化烃脱除, 得到氧化烃含量 5 ~ 1000ppm 重量的烯烃进料; 和

将烯烃进料与一种沸石低聚催化剂接触, 使烯烃进料中的烯烃进行低聚反应。

2. 权利要求 1 的方法, 其中沸石低聚催化剂选自 TON、MTT、MFI、MEL、MTW、EUO、ZSM-57、镁碱沸石、硅铝钾沸石、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-23、 β 沸石、八面沸石、L 沸石、丝光沸石、毛沸石和菱沸石。

3. 权利要求 2 的方法, 其中沸石低聚催化剂是 ZSM-22、ZSM-23 或 ZSM-57。

4. 权利要求 3 的方法, 其中沸石低聚催化剂是 ZSM-22 或 ZSM-23。

5. 权利要求 4 的方法, 其中沸石低聚催化剂是一种选择性催化剂。

6. 权利要求 1 的方法, 其中烯烃进料含低于 50 重量%的链烷烃。

7. 权利要求 6 的方法, 其中烯烃进料含至少 50 重量%的烯烃。

8. 权利要求 1 的方法, 其中烯烃料流是通过将含氧化合物与一种分子筛催化剂进行接触而获得的。

9. 权利要求 8 的方法, 其中含氧化合物是甲醇或二甲醚。

10. 权利要求 1 的方法, 其中烯烃进料在与酸基低聚催化剂接触之前要与水结合。

11. 权利要求 10 的方法, 其中含水烯烃进料中水含量为 0.05-2 重量%。

12. 权利要求 8 的方法, 其中从所述烯烃料流中回收 C_3-C_6 烯烃料流。

13. 权利要求 12 的方法, 其中从所述烯烃料流中回收 C_3-C_6 烯烃料流, 然后除去所述的含氧化合物。

烯烃低聚方法

本申请要求于 2002 年 2 月 1 日申请的 US 临时专利申请号 60/265,700 的优先权。

技术领域

本发明涉及一种烯烃低聚方法。具体地说，本发明涉及一种将含低浓度氧化烃杂质的烯烃料流进行低聚的方法。

背景技术

烯烃化合物的低聚过程常规是通过催化反应来实施的。低聚催化剂一般为镍基催化剂或酸基催化剂。一般来说，采用镍基催化剂的低聚反应是通过将催化剂、烯烃和产物形成均匀悬浮液的方法进行的，而酸基催化剂体系则是采用低流量、固定床类型的布置来进行的。均匀悬浮液类型的体系一般技术上更难操作，但其在生产更大程度的“半线型”低聚产物的能力上却有一定的优点。这些半线型产物是限制支化产物，在某些应用如进一步反应形成希望限制支化的增塑剂、溶剂或柴油类燃料方面很有利。

Cosyns,J.等人在 *pet & Coal*,Vol.37,No.4(1995 所发表的“改质 C₃、C₄ 和 C₅ 烯烃料流的方法”一文中述及一种称作 Dimersol® 方法的镍基催化剂体系。该方法适用于各种烯烃进料的二聚或低聚反应。该方法特别适用于丙烯、丁烯和戊烯料流的二聚或低聚

Verrelst 等人的 US 专利 6143942 述及使用 ZSM-5 和 ZSM-22 的混合物及 ZSM-57 和 ZSM-22 的混合物进行 C₂-C₁₂ 烯烃低聚的方法。催化剂的特殊组合方式能生产高产率的三聚产物。

Verrelst 等人的 US 专利 5874661 述及一种用来减少低聚烯烃支化的体系。在该体系中，使用一种酸基催化剂如 ZSM-5 将低碳烯烃如丙烯或丁烯低聚成低聚物或高碳烯烃。然后也使用酸基催化剂如 ZSM-5 或 ZSM-22 将高碳烯烃进行异构化反应，使高碳烯烃异构化并减少支

化度。然后将异构化的高碳烯烃加氢醛化，形成表面活性剂和聚烯烃稳定剂。

Mathys 等人的 US 专利 5762800 述及一种使用沸石低聚催化剂将 C₂-C₁₂ 链烯烃低聚的方法。通过将送入低聚反应器的烯烃与水结合的方法来提高催化剂的催化寿命。

Vora 等人的 US 专利 6049017 述及主要含正丁烯的进料流进行二聚反应的方法。正丁烯进料流主要得自于含有甲醇转化烯烃反应单元所生产的各种丁烯的烯烃料流。来自甲醇转化烯烃单元的丁烯料流通过二烯烃部分氢化和 MTBE 法脱除异丁烯的联合过程进行预处理，然后将得到的正丁烯料流送入二聚反应单元。

通常，因进料流中存在的惰性组分如链烷烃像丙烷和丁烷超过期望量会使低聚过程的效率有所下降。这些惰性组分会在整个反应体系内自由流动并占据宝贵的反应器体积，不会反应成所期望的产物。因此常常需要多步分离过程来脱除惰性组分。

烯烃进料流还可能含有会使低聚催化剂中毒的杂质。例如镍基低聚催化剂对硫和氮相当敏感。这类杂质可能会对催化剂的活性寿命有特别明显的影响，使催化剂的寿命缩短到反应过程无法操作的底地步。

因此，期望能提供可高效率进行低聚反应且运行时间延长而不会发生催化剂过早置换或再生的烯烃料流。特别期望能利用只需很少预处理就能用于低聚体系的烯烃。

发明内容

本发明提供一种对催化剂寿命基本没有不利影响的烯烃低聚方法。无须对烯烃进料进行脱除如硫和氮杂质的处理就能得到低聚物产品。低聚物产品任选转化为具有所希望支化特征的加氢醛化产品。

在一个实施方案中，本发明提供一种烯烃低聚方法，包括将含至少一种 C₂-C₁₂ 烯烃的烯烃料流中的氧化烃脱除，得到氧化烃含量(重)小于 1000ppm 的烯烃进料。烯烃进料与一种酸基低聚催化剂接触，使烯烃进料中的烯烃进行低聚反应。

在另一个实施方案中，本发明包括将含氧化合物与一种分子筛催化剂接触形成含至少一种 C₂-C₁₂ 烯烃的烯烃料流。将所形成的烯烃料流中存在的氧化烃脱除，得到氧化烃含量（重）小于 1000ppm 的烯烃进料。烯烃进料与一种酸基低聚催化剂接触，使烯烃进料中的烯烃进行低聚反应。

另一个实施方案包括将含氧化合物与一种分子筛催化剂接触形成含至少一种 C₂-C₁₂ 烯烃的烯烃料流。从烯烃料流中回收 C₃-C₆ 烯烃料流，脱除此烯烃料流中的氧化烃，得到氧化烃含量（重）小于 1000ppm 的烯烃进料。烯烃进料与一种酸基低聚催化剂接触，使烯烃进料中的烯烃进行低聚反应。

在本发明的另一个实施方案中，所提供的烯烃进料流包括至少一种 C₂-C₁₂ 烯烃和氧化烃。优选所提供的氧化烃在烯烃料流中的浓度大于 5ppm（重）。然后将所提供的烯烃料流与一种沸石低聚催化剂接触，使烯烃进料中的烯烃进行低聚反应。

在本发明另一个实施方案中，酸基低聚催化剂是一种沸石低聚催化剂。沸石低聚催化剂最好选自 TON、MTT、MFI、MEL、MTW、EUO、ZSM-57、镁碱沸石、硅铝钾沸石、ZSM-4、ZSM-18、β 沸石、八面沸石、L 沸石、丝光沸石、毛沸石和菱沸石。优选沸石低聚催化剂是 ZSM-22、ZSM-23 或 ZSM-57，更优选沸石低聚催化剂是 ZSM-22 或 ZSM-23。酸基低聚催化剂也可以是一种固体磷酸催化剂。

表面活化的沸石如一维的 10 环沸石像 ZSM-22 或 ZSM-23 也适合作低聚催化剂。这样选择的催化剂能生产接近线型的低聚物。

希望在烯烃进料流中有适当的烯烃量以达到更好效果，优选烯烃进料含低于 50%（重）的链烷烃，更优选烯烃进料含至少 50%（重）的烯烃。

在本发明另一个实施方案中，通过在烯烃进料与低聚催化剂、特别是沸石低聚催化剂接触之前将其与水结合的方法来延长催化剂的寿命。优选含水烯烃进料中水含量为 0.05-2%（重）。

附图说明

本发明各种实施方案实施例的情况示于附图，其中的数据来源于各实施例。

具体实施方式

本发明提供一种通过将烯烃进料与一种酸基低聚催化剂接触而使烯烃低聚的方法。酸基低聚催化剂的实例包括固体磷酸催化剂和沸石低聚催化剂。

本发明所用的固体磷酸催化剂可以是任何在烯烃低聚反应中具有活性的常规固体磷酸催化剂。这类催化剂包括负载于硅基载体的磷酸。实例包括负载于硅胶、硅质土和硅藻土的磷酸。更具体的实例见 US 专利 2586852、2713560 和 4675463，引入所述内容作为参考。

沸石低聚催化剂可以是任何在烯烃低聚反应中具有活性的催化剂。这类催化剂例如包括 TON 结构型沸石（例如 ZSM-22、ISI-1、 θ -1、Nu-10、KZ-2），MTT 结构型沸石（例如例如 ZSM-23、KZ-1），MFI 结构型沸石（例如 ZSM-5），MEL 结构型沸石（例如 ZSM-11），MTW 结构型沸石（例如 ZSM-12），EUO 结构型沸石（例如 EU-1），ZSM-57，或镁碱沸石系列中的任何一种。其它适用催化剂的实例是硅铝钾沸石、ZSM-4、ZSM-18 或 β 沸石。这些催化剂的合成方法描述于 P.A.Jacobs 和 J.A.Martens 所著的 *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*（发表于 *Studies in Surface Science and Catalysis* 系列第 33 卷），引入所述内容作为参考。

另外，本发明所用催化剂可以是未加模板合成的沸石。实例包括八面沸石、L 沸石、丝光沸石、毛沸石和菱沸石，其结构描述于 W.M.Meier 和 D.H.Olson 所著的 *Atlas of Zeolite Structure Type*（由 Butterworths 代理国际沸石联合会结构委员会出版）一文。也可使用晶体结构与上述沸石催化剂晶体结构基本相同但化学组成略有不同的沸石催化剂。这类沸石的实例包括通过脱除若干铝离子、或通过将上述沸石催化剂或经浸渍或离子交换或者合成过程中引入的手段加入不

同元素（如硼、铁和镓）而得到的沸石催化剂进行汽蒸处理的方法获得的沸石催化剂。

沸石低聚催化剂可通过任何适宜方法制备。一种常规技术包括将含硅氧化物源、铝氧化物源和（若需用的话）有机促进剂如含氮或磷的有机碱的反应混合物任选与碱金属碱一起加热，并将所形成的多孔性铝硅酸盐晶体（沸石前体晶体）分离出来。然后将前体晶体在空气或氧气中于超过 500℃ 的温度、例如 550℃ 下煅烧约 10-20 小时。在一个实施方案中，煅烧的材料用铵离子（ NH_4^+ ）进行离子交换，并在铵离子分解形成氨气和质子的条件下进行处理，这样制成一种酸式沸石。或者，可通过与氢氟酸进行酸交换得到酸式沸石。但若需要的话，煅烧的材料可直接用作催化剂而不用先与铵离子进行交换，因为该种材料已具有酸活性点。材料的活性明显比用铵离子进行交换并在铵离子分解条件下处理的材料活性要低。

经铵离子交换并煅烧的一维 10 环沸石例如包括 ZSM-22 和 ZSM-23 可经处理来选择其表面积，从而形成选择性催化剂。可通过若干途径来达到此选择目的。例如，可用有机氮碱如三甲基吡啶来滴定沸石。例如参见 Blain 等人的 US 专利 5026933，引入所述内容作为参考。另一个实例是在沸石芯核如 ZSM-22 或 ZSM-23 上沉积一层结晶 Si:Al 层，该结晶层的 Si:Al 比要高于未处理的沸石。例如参见 US 专利 6013851，引入所述内容作为参考。

本发明中要进行低聚的烯烃进料流包括至少一种 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烯烃，优选烯烃进料流包括至少一种 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烯烃，更优选烯烃进料流包括至少一种 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 烯烃。

在一个实施方案中，烯烃进料流含至少 50%（重）的烯烃，优选烯烃进料流包括至少约 55%（重）的烯烃，更优选至少约 60%（重）的烯烃。

在另一个实施方案中，烯烃进料流含低于 50%（重）的链烷烃，更优选烯烃进料流包括低于约 45%（重）的链烷烃，更加优选低于约 40%（重）的链烷烃。

本发明人已发现，本发明所用酸基低聚催化剂对烯烃进料中很低含量的氧化烃都有不利的敏感性。该敏感性表现在存在一定量的氧化烃时催化剂寿命显著降低。所表现出的敏感性是相当意外的，因为已知在烯烃进料中加入低含量的水能够实际提高沸石低聚催化剂的寿命，例如参见 US 专利 5672800，该专利显示加水可改善沸石低聚催化剂的寿命。

酸基低聚催化剂对其有不利的敏感性的氧化烃的例子是醇、醛、酮、醚和羧酸。特别影响酸基低聚催化剂的氧化煤包括甲酸、丁醇、二甲酸、甲乙酮、乙酸和丙酸。

在本发明的一个实施方案中，要进行低聚的烯烃进料流包括小于 1000ppm（重）的氧化烃，优选烯烃进料流包括小于约 900ppm（重）的氧化烃，更优选小于约 800ppm（重）的氧化烃。

不需要烯烃进料流中完全避免有氧化烃。可以存在一定量的氧化烃，只要对沸石低聚催化剂的催化寿命没有显著不利影响即可。就此而言，含大于约 500ppm（重）氧化烃的烯烃进料流是可以允许的。优选更低含量。大于约 100ppm（重）的低限值较为理想，更理想是低限至少为约 50ppm（重），特别优选低限至少为 5ppm（重）。氧化烃的低限并不是因为低聚催化剂能令人满意地耐受很低水平，且在技术上很难将氧化烃脱除到更低水平，特别是当烯烃进料流得自于如含氧化合物转化为烯烃过程的生产过程时，通常在烯烃产物中会含有大量氧化烃。

在本发明的另一个实施方案中，本发明中要进行低聚的烯烃进料流主要得自于含氧化合物转化为烯烃单元，也就是说，至少 50%（重）的烯烃进料、优选至少 60%（重）且更优选至少 70%（重）的烯烃进料得自于含氧化合物转化为烯烃单元。该进料流中的硫、氮和氯含量应低至基本不需要脱除这些组分的预处理步骤的程度。此外，相比得自于裂化烃源的烯烃来源，该进料流的链烷烃浓度应该较低。但是，该进料流通常含有可能会对沸石低聚催化剂的催化寿命有不利影响量的氧化烃。因此，可能需要脱除这些组分。采用含氧化合物转化为烯

烃单元料流的好处是惰性组分如丙烷和丁烷的含量较低。

烯烃进料流最好是通过将含氧化合物与分子筛催化剂接触途径得到的。含氧化合物包括至少一种含至少一个氧原子的有机化合物，如脂族醇、醚、羰基化合物（醛、酮、羧酸、碳酸酯、酯类等）。当含氧化合物是醇时，醇包括从1到10个碳原子、更优选从1到4个碳原子的酯族部分。代表性的醇包括但不限于低碳直链和支链酯族醇和它们的不饱和对应物。适宜的含氧化合物的实例包括但不限于：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、C₄-C₂₀醇类、甲乙醚、二甲醚、二乙醚、二异丙醚、甲醛、碳酸二甲酯、丙酮、乙酸及其混合物。优选的含氧化合物是甲醇、二甲醚或其混合物。

本发明中将分子筛催化剂用于含氧化合物转化为烯烃的反应过程。这类分子筛的定义为任何能够将含氧化合物转化为烯烃化合物的分子筛。这类分子筛的智力包括沸石和非沸石，且可以是、中或小孔型。但是，在本发明的一个实施方案中优选小孔型分子筛，此处小孔型分子筛的定义为孔径小于约5.0埃。一般来说，适宜的催化剂的孔径范围从约3.5到5.0埃，优选从约4.0到5.0埃且最优选从约4.3到5.0埃。

特别适合用作含氧化合物转化烯烃反应催化剂的沸石包括ZSM型沸石。ZSM型沸石的实例包括ZSM-4、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-13、ZSM-22、ZSM-23和ZSM-57。

适用于本发明的另一类型烯烃形成催化剂是含硅铝磷酸盐（SAPO）分子筛的催化剂。硅铝磷酸盐分子筛一般归类于具有8、10或12元环结构的微孔材料。这些环结构的平均孔径范围从约3.5到15埃。优选使用平均孔径小于5埃、优选平均孔径范围从约3.5到5埃、更优选从约3.5到4.2埃的小孔型SAPO分子筛。这些孔径一般是具有8元环的分子筛。

按照一个实施方案，取代的SAPO也可用于含氧化合物转化烯烃的反应过程。这些化合物一般称为MeAPSO或含金属硅铝磷酸盐。金属包括碱金属离子（IA族）、碱土金属离子（IIA族）、稀土金属（III

B 族，包括镧系元素：镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、铈、镱、铪、铌和钽）和 IVB、VB、VIB、VII B、VIII B 和 IB 族的另外过渡金属离子。

优选 Me 代表诸如 Zn、Mg、Mn、Co、Ni、Ga、Fe、Ti、Zr、Ge、Sn 和 Cr 的原子。这些原子可通过一个 $[\text{MeO}_2]$ 四面体结构单元插入四面体骨架中。根据金属取代基的价态， $[\text{MeO}_2]$ 四面体结构单元带有一个净电荷。当金属组分的价态为 +2、+3、+4、+5 或 +6 时，净电荷在 -2 到 +2 之间。这些金属的引入一般是通过在分子筛合成过程中加入金属组分的方法实现的。但是，也可采用合成后离子交换的方法。在合成后离子交换法中，金属组分将使阳离子导入到分子筛开放表面处的离子交换点，而不是进入其骨架。

适宜的硅铝磷酸盐分子筛包括 SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44、SAPO-47、SAPO-56，它们的含金属形式，和它们的混合物。优选是 SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44 和 SAPO-47，特别优选 SAPO-18 和 SAPO-34，包括它们的含金属形式和它们的混合物。此处所用术语混合物与组合物是同义词，可认为是具有两或多种不同性质的组分的物质的组合物，而不考虑其物理状态。

一种铝磷酸盐 (ALPO) 分子筛也可包括在含氧化合物转化为烯烃的催化剂组合物中。铝磷酸盐分子筛是具有 AlPO_4 骨架的结晶微孔型氧化物。在其骨架内还有另外的元素，一般具有尺寸从约 3 埃到 10 埃的均孔，且能够尺寸选择性分离不同分子物种。已见报道的结构类型多于两打，包括沸石拓扑相似物。US4 310 440 中更详细地描述了铝磷酸盐的背景和合成方法，引入以供参考。优选的 ALPO 结构是 ALPO-5、ALPO-11、ALPO-18、ALPO-31、ALPO-34、ALPO-36、ALPO-37 和 ALPO-46。所述 ALPO 的骨架内可还包括金属取代基。优选所述金属选自镁、锰、锌、钴及其混合物。这些材料优选表现出类似于铝硅酸盐、铝磷酸盐和氧化硅-铝磷酸盐分子筛组合物的吸附、

离子交换和/或催化性能。此类物质及其制备方法描述于 US4567029 中，引入本专利供参考。

含金属的 ALPO 具有 MO_2 、 AlO_2 和 PO_2 四面体单元的三维微孔晶体骨架结构。人造结构的这些材料（焙烧之前含有模板剂）可通过下面的经验化学组成式（无水状态）表示为：



其中“R”代表晶内孔体系中存在的至少一种有机模板剂；“m”代表每摩尔 $(\text{M}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ 存在的“R”摩尔数，其值为 0 至 0.3，所有情况下其最大值都取决于模板剂的分子尺寸和所涉及的具体金属铝磷酸盐孔体系的可用空隙体积，“x”、“y”和“z”分别代表以四面体氧化物形式存在的金属“M”（即镁、锰、锌和钴）、铝和磷的摩尔分数。

含金属的 ALPO 有时缩写为 MeAPO。在组合物中的金属“Me”为镁的情况下，所述组合物缩写为 MAPO。类似地，ZAPO、MnAPO 和 CoAPO 分别用于含锌、锰和钴的组合物。为识别构成所述各亚类 MAPO、ZAPO、CoAPO 和 MnAPO 的不同结构的物种，在各物种后面加上数字，例如定为 ZAPO-5、MAPO-11、CoAPO-34 等。

硅铝磷酸盐分子筛一般可与其它材料混合（即共混）。共混时，所得组合物一般称为 SAPO 催化剂，所述催化剂包含 SAPO 分子筛。

可与分子筛共混的材料可以是各种惰性或催化活性材料、或各种粘结剂材料。这些材料包括如高岭土和其它粘土的组合物、各种形式的稀土金属、金属氧化物、其它非沸石催化剂组分、沸石催化剂组分、氧化铝或铝溶胶、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钪、氧化铍、石英、氧化硅或硅溶胶及其混合物。这些组分还可有效降低催化剂总成本、起吸热作用而有助于再生期间使催化剂隔热、使催化剂致密和提高催化剂强度。特别希望催化剂所用的起吸热作用的惰性材料有约 0.05 至约 1 cal/g- $^{\circ}\text{C}$ 、更优选约 0.1 至约 0.8 cal/g- $^{\circ}\text{C}$ 、最优选约 0.1 至约 0.5 cal/g- $^{\circ}\text{C}$ 的热容。

可包括另外的分子筛材料作为 SAPO 催化剂组合物的一部分或作为需要时与 SAPO 催化剂混合的单独分子筛催化剂。适用于本发明的

小孔型分子筛的结构类型包括 AEI、AFT、APC、ATN、ATT、ATV、AWW、BIK、CAS、CHA、CHI、DAC、DDR、EDI、ERI、GOO、KFI、LEV、LOV、LTA、MON、PAU、PHI、RHO、ROG、THO 及其取代形式。适用于本发明的中孔型分子筛的结构类型包括 MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER、AFO、AEL、TON 及其取代形式。这些小和中孔分子筛的更详细内容描述于 W.M. Meier and D.H. Olsen 所著的 *Atlas of Zeolite Structural Types* (Butterworth Heineman, 3rd ed., 1997) 一文中, 其内容引入本专利供参考。可与磷酸硅铝催化剂组合的优选分子筛包括 ZSM-5、ZSM-34、毛沸石和菱沸石。

按照一个实施方案, 催化剂组合物优选包括从约 1 至约 99%、更优选从约 5 至约 90%、最优选从约 10 至约 80%(重)的分子筛。还优选催化剂组合物的粒径为从约 20 至 3000 μm , 更优选约 30 至 200 μm , 最优选约 50 至 150 μm 。

催化剂颗粒可经各种处理方法处理以达到所期望的物理和化学特性。此处理方法包括但不限于水热处理、焙烧、酸处理、碱处理、研磨、球磨、碾磨、喷雾干燥及其组合。

本发明的一个优选催化剂是含 SAPO-34 与 SAPO-18 或 ALPO-18 分子筛组合物的催化剂。在一个特别优选的实施方案中, 分子筛是一种 SAPO-34 与 SAPO-18 或 ALPO-18 的共晶体。

可使用任何常规反应器系统包括固定床、流化床或移动床系统来将含氧化合物转化为用作烯烃进料的烯烃。一个实施方案中, 优选的反应器是并流提升管反应器和接触时间短的逆流自由下落反应器。反应器最好是其中含氧化合物原料能在至少约 1hr^{-1} 、优选在约 1 至 1000hr^{-1} 范围内、更优选在约 20 至 1000hr^{-1} 范围内、最优选在约 20 至 500hr^{-1} 范围内的重时空速(WHSV)下与分子筛催化剂接触的反应器。WHSV 在本文中定义为含氧化合物和任选存在于所述进料中的烃重量/小时/催化剂包含的分子筛的重量。因为述催化剂或进料可能含有起惰性物或稀释剂作用的其它材料, 因此所述 WHSV 是基于所述含氧

化合物进料、和任何可能存在的烃、和所述催化剂中所含分子筛的重量计算的。

优选含氧化合物处于气相时将含氧化合物进料与催化剂接触。或者该过程也可在液相或气/液混合相进行。该过程在液相或气/液混合相进行时，根据催化剂和反应条件不同，可导致不同的进料-产品转化率和选择性。

含氧混合物转化为烯烃的过程一般可在宽温度范围内进行。有效的操作温度范围可从 200 至 700℃，优选 300 至 600℃，更优选 350 至 550℃。在温度范围的下限时，形成所期望烯烃产品的速度可能变得相当慢。在温度范围的上限时，生产过程不能形成最佳量的产品。

由裂化烃料流获得的烯烃也可用来形成本发明的烯烃进料流。但是优选将该烯烃与含氧化合物转化反应的烯烃产物组合使用。这是因为由裂化过程得到的烯烃一般非活性烃组分如链烷烃的含量高，支化度高，和其它不期望的副产物如硫的含量高，这会在高碳烯烃反应过程中造成转化率问题。因此，需要附加的对该料流的提纯步骤。

本发明的烯烃进料具有显著降低的硫、氮和/或氯含量。按照一个实施方案，烯烃进料还含有浓度不会对二聚或低聚产物的线性有明显不利影响的异构烯烃。该产物含有足够的正构烯烃和单支化的单烯烃来提供衍生产品，特别是酯类，而这是非常期望的工业最终用途。本发明的二聚和低聚产物的酯衍生物将特别适合用作增塑剂。

本发明烯烃进料的硫含量应足够低，以使用来形成烯烃二聚或低聚物的催化剂的催化活性不会受到明显抑制。烯烃进料中的硫含量优选不大于约 1ppm、更优选不大于约 0.5ppm 且最优选不大于 0.3ppm (重)(按原子为基础计算)。

本发明烯烃进料的氮含量应足够低，以使用来形成烯烃二聚或低聚物的催化剂的催化活性不会受到明显抑制。烯烃进料中的氮含量优选不大于约 0.5ppm、更优选不大于约 0.4ppm 且最优选不大于 0.3ppm (重)(按原子为基础计算)。

本发明烯烃进料的氯含量也应足够低，以使用来形成烯烃二聚或

低聚物的催化剂的催化活性不会受到明显抑制。烯烃进料中的氯含量优选不大于约 1ppm、更优选不大于约 0.5ppm 且最优选不大于 0.3ppm (重)(按原子为基础计算)。

按照一个实施方案,还希望本发明烯烃进料流具有高的线型单烯烃含量,以便维持少支化高碳烯烃产物有足够高的转化率。烯烃进料流优选包括至少约 50%(重)、更优选至少约 60%且最优选至少约 70% 的线型单烯烃。优选线型单烯烃是 C₂-C₆ 线型单烯烃,且 C₆ 和高碳烯烃的含量不大于约 20%(重)、更优选不大于约 15%(重)且最优选不大于约 10%(重)。

本发明烯烃进料流与酸基低聚催化剂接触以便形成二聚物和/或低聚物。此处所述的二聚和低聚过程被认为是可互换的术语。该过程也称作高碳烯烃形成过程。二聚过程、低聚过程和高碳烯烃形成过程都是在定义轻质烯烃、特别是 C₃-C₆ 烯烃二聚和/或低聚反应形成二聚物或低聚物产品(也称作高碳烯烃)过程时的用语。

可采用脱除烯烃料流中氧化烃的常规方法来生产本发明所用的烯烃进料流。这些方法包括水和醇洗涤、碱洗、蒸馏、萃取蒸馏和固定床吸附法。也可采用所希望的其它方法,例如参见《Kirk-Othmer 化工技术大全》(第 4 版, John Wiley & Sons 出版社, 1996)一书的第 9 卷 894-899 页,引入所述内容作为参考。此外,可采用例如在《Kirk-Othmer 化工技术大全》(第 4 版, John Wiley & Sons 出版社, 1996)一书的第 20 卷 249-271 页所述的提纯系统,其内容也引入作为参考。

在本发明的一个实施方案中,要按照本发明进行低聚的烯烃进料流可来自于一种主烯烃源并经处理来降低氧化烃含量,然后将处理后的烯烃料流进一步分离成特别优选范围如 C₂-C₆ 烯烃的烯烃进料。

在本发明另一个实施方案中,要进行低聚反应的烯烃进料流是按照特别优选的范围进行分离,且分离出的烯烃进料经处理来降低氧化烃含量。对本发明来说,分离步骤和/或降低氧化烃含量的处理步骤的次序并不严格规定。

在本发明另一个实施方案中，酸基低聚催化剂的寿命、特别是沸石低聚催化剂的寿命可通过料流与催化剂接触之前将烯烃进料与水结合的方法得以延长。这就是说，加入一定量的水能有效大幅度提高催化剂寿命。烯烃进料流所加的水优选应使该料流包括约从 0.05 到 2%（重）的水。更优选烯烃进料流所加的水应使该料流包括约从 0.1 到 1%（重）的水。通过在适当温度如从约 25 到 60℃ 下用水饱和进料的方法或通过经泵注入的方法可将希望比例的水引入。

低聚反应过程可在任何能有效使烯烃低聚成低聚物产物的温度下进行。一般来说，反应在约从 170 到 300℃、优选约从 170 到 260℃ 且最优选约从 180 到 260℃ 的温度下进行。

低聚反应的操作压力不作严格规定。反应过程一般是在约从 5 到 10MPa、优选约从 6 到 8MPa 的压力下进行。

烯烃进料通过反应器的流量应足以实现合理的高转化率，但不能慢到有较大量的不期望副反应发生。一般来说，反应在约从 0.1hr⁻¹ 至 20hr⁻¹、优选约从 1 至 10hr⁻¹ 且最优选约从 1.5 至 7.5hr⁻¹ 的重时空速 (WHSV) 下进行。

低聚反应后，任选将高碳烯烃产物回收，进一步转化为所期望的衍生产物。这些衍生产物可以是由常规氢化过程及任选的调合过程和/或附加蒸馏过程获得的链烷烃混合物。链烷烃混合物可作为烃流体和/或溶剂用于许多应用，包括油漆和涂料、工艺流体、金属清洁、干洗、化妆品、医药品、农药、脱脂、气溶胶、推进剂、粘合剂、清洁剂、墨水和其它工业和民用产品。

其它的高碳烯烃衍生物包括通过与硫化物反应方法所生产的硫醇或硫化物。这些化合物是用于农药、医药品、化妆品、配料、抗氧化剂、香味组分和聚硫化物的很有价值原料。它们也用作橡胶和塑料生产的聚合调节剂。

其它衍生物的实例包括采用常规烷基化过程的烷基化芳烃。烷基化芳烃可进一步加工成润滑剂组分或表面活性剂衍生物，或者本身用作烃流体。

特别希望的高碳烯烃转化过程一般是羰基化过程且特别是加氢醛化过程。这些过程可产生各种衍生物，包括酯、醛和醇。加氢醛化过程催化剂和反应条件的概述例如参见 beller 等人在 *Journal of Molecular Catalysis*, A104(1995)17-85 页中的内容,引入作为参考。还可参见 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol.A5(1986) 217-233 页的内容，也引入作为参考。进一步的描述可参见 J.Falbe 的《有机合成中的一氧化碳》(1967)和 J.Falbe 的《采用一氧化碳的新合成方法》。

加氢醛化过程包括将高碳烯烃产物、一氧化碳和氢气与加氢醛化催化剂或其前体进行接触。加氢醛化催化剂是周期表VIII族金属的有机金属配合物，任选组合成二或三金属体系来使用，且任选与作为促进剂的其它金属的盐如氯化锡组合使用。催化有机金属配合物是催化金属与各种配体结合体。优选的金属是钴、铑和钌。

有机金属催化剂可以活性有机金属配合物的形式引入，或者可由引入反应区的催化剂前体和配体现场制备配合物。适宜的催化剂前体例如包括相应的金属氢化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、氧化物、硫化物和有机酸盐。这类酸包括甲酸盐、乙酸盐或更重质烷基羧酸如油酸盐或环烷酸盐。其它可用的有机酸包括烷基磺酸或芳基磺酸。

特别希望用于本发明高碳烯烃加氢醛化过程的配合物是上述金属的羰基化合物，以及包含胺，磷、砷或锑的三有机衍生物，这些衍生物的相应氧化物的化合物，任选官能化使其能溶于某些条件下与有机反应物液体分离的相中。

加氢醛化过程最好是在约从 40 到 220℃ 范围的温度下进行，优选温度范围约从 80 到 200℃，特别是约 90 到 180℃。

加氢醛化过程可在常规的压力范围下进行。一般来说，加氢醛化过程可在从约 1 到 400bar (表压) 范围的压力下进行。中和高压范围是优选范围。一般来说，中和高压范围可考虑是在约 40 到 400bar (表压) 范围、更具体的范围为约 50 到 320bar (表压)。在这些总压范围内，CO-配位的催化剂工艺特别适用。

高压范围可考虑是在约 175 到 400bar (表压) 范围、更理想的范围为约 190 到 310bar (表压), CO-配位的铑和钴催化剂工艺特别适合用于这些高压范围。

中压范围一般考虑是在约 40 到 175bar (表压) 范围、更理想的范围为约 50 到 150bar (表压), 对某些催化剂来说, 理想的压力范围从约 60 到 90bar (表压)。例如, 三苯基膦氧化物 (TPPO) 配位的铑催化剂特别希望压力是在从约 50 到 150bar (表压) 范围。另一个实例是三烷基膦配位的钴催化剂特别希望压力是在从约 60 到 90bar (表压) 范围。

加氢醛化过程也可在低压范围下进行。低压范围一般是在约 5 到 50bar (表压) 范围, 虽然从约 10 到 30bar (表压) 的范围特别适用。特别适合低压范围使用的加氢醛化催化剂的实例是膦配位的铑、更优选是三苯基膦配位的铑。

其它加氢醛化催化剂可在上述压力范围下使用。这些催化剂描述于 *Kirk-Othmer* (第 4 版) 17 卷 “羰基合成” 902-919 页和 *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (第 5 版) Vol.A18 “羰基合成” 321-327 页, 各详细内容引入作为参考。

在某些情况下, 希望加氢醛化过程在一氧化碳分压不大于总压的 50% 的条件下进行。在上述压力下, 加氢醛化反应或羰基合成反应物所采用的一氧化碳和氢气的比例希望能维持在如下值: CO 从约 1 到 50% (摩尔)、优选从约 1 到 35% (摩尔), H₂ 从约 1 到 98% (摩尔)、优选从约 10 到 90% (摩尔)。

按照一个实施方案, 加氢醛化反应按间歇模式操作。或者加氢醛化反应可以连续方式进行。在连续模式中, 适合采用最高达 4 小时的停留时间。若采用多个反应器, 短到 1 分钟的停留时间是有利的。或者采用从约 1/2 到 2 小时范围的停留时间。

由于本发明的加氢醛化过程在液相进行, 而反应物是气态化合物, 希望气液相之间有高接触表面积, 以避免传质受限。可以各种途径获得催化剂与液相间的高接触表面积。例如但不限于, 间歇式高压釜

操作中采用搅拌的手段获得气态反应物与液相间的高接触表面积。连续操作模式时，一个实施方案是例如在一个连续流动的搅拌式高压釜中将烯烃进料流与催化剂溶液进行接触，引入进料并分散于容器的底部，优选通过一个多孔进料管引入。通过将催化剂溶液分散于高表面积载体上的方法达到催化剂与液体进料间良好接触的目的。这类技术常称为负载型液相催化法。所提供的催化剂作为渗透凝胶的一部分。

按照一个实施方案，加氢醛化反应在一个单反应器内操作。适宜反应器的实例参见 US 专利 4287369 和 4287370 (Davy/UCC)、US 专利 4322564 (Mitsubishi)、US 专利 4479012 和 EP-A-114611 (BASF)、EP-A-103810 和 EP-A-144745 (Hoechst/Ruhrchemie) 和 US 专利 5763678 (Exxon)。在另一个实施方案中，采用两或多个反应器或并联布置反应器的方案。另外，任选有部分液体产物返混的栓塞流反应器设计能有效利用反应器体积。

按照另一个实施方案，优选加氢醛化反应在一个以上的反应区或一系列容器中进行。适宜的反应器构造例如公开于 Fowler 的英国专利说明书 1387657、Bunning 等人的 US 专利 4593127、Miyazawa 等人的 US 专利 5105018、Unruh 等人的 US 专利 5367106 和 Becker 等人的 US 专利 5763678 中。各个加氢醛化反应器的实例可以是 Denbigh 和 Turner 在 *Chemical Reactor Theory* ISBN 0 521 07971 3、Perry 等人在 *Chemical Engineers' Handbook* ISBN 0-07-085547-1 或任何更新版本中述及的标准反应器，例如是连续搅拌釜或气体和流过反应器的液体能充分接触的栓塞流反应器。这些栓塞流反应器的设计和构造包括反应器产物液体部分返混的途径，例如参见 Elliehausen 等人在 EP-A-3 985 和 DE 3220858 中的说明。

加氢醛化的产物可用作若干工业重要化学品的中间体，本发明进一步提供一种通过加氢醛化过程后的反应来生产这类化学品的办法。反应产物一般是氧化化合物的混合物，因为用来制备产品的高碳烯烃通常包括多组分混合物。高碳烯烃组分通常是多组分混合物，因为用来制备低聚烯烃产品的烯烃进料通常包括多种烯烃的混合物。但是，

由于加氢醛化反应过程上游所用的低聚烯烃和烯烃组合物具有高线性，因而得到的加氢醛化产物料流通常具有较高线性。

无论是以纯的形式或是作为加氢醛化产物混合物的一部分，所生产的醛任选进行醛醇化反应，该术语包括醛醇缩合物脱水形成一种不饱和醛的反应。此醛醇化过程可与料流中存在其它醛一起进行或与分开制备并加入到原始醛或称加氢醛化产物料流中的醛一起进行。

醛醇产物任选氢化成相应的醇混合物。若需要，来自醛醇化过程的不饱和醛混合物可进行选择性氢化反应，形成饱和醛混合物。无论是通过加氢醛化过程制备或是通过醛醇产物选择性氢化过程制备的任何饱和醛混合物都具有特别价值，它们可被氧化成相应的羧酸，或与醛缩合成多醇，或与氨反应成亚胺，亚胺可氢化成胺。酸和多醇是酯、多醇酯、金属盐、酰胺和又是酰胺和胺的很有价值中间体。

在烯烃进料主要得自于低值原料如天然气的情况下，即由天然气中的甲烷转化为甲醇，甲醇再转化为烯烃的情况下，产物或产物混合物可用作液体运输燃料，任选可脱水后转化为烯烃，且若需要可氢化成链烷烃或链烷烃混合物。按照本发明，成分特别有价值的产物是由辛烯加氢醛化和氢化反应制备的异壬醇混合物。本发明还提供一个很有价值的用于生产异辛酸的方法，其中来自庚烯加氢醛化过程的醛从加氢醛化产物中分离出来，接着进行氧化反应。

在本发明的另一个实施方案中，本发明的加氢醛化产物任选被氢化成饱和醇。形成饱和醇的过程可按先经饱和醛的两步法来进行，或是一步法生产饱和醇，其中形成饱和醛作为中间体是比较理想的方案。然后任选将醇酯化、醚化，或形成可用作增塑剂、表面活性剂或合成润滑剂的缩醛或碳酸酯。本发明的或是说通过本发明方法生产的酯和醚适合用作溶剂、油漆凝结剂、增塑剂、粘合剂、表面活性剂、粘度指数改进剂、合成润滑剂、阻燃剂、润滑剂组分、抗磨剂、液压机液体、十六烷值增进剂、钻井液、塑料和纤维加工助剂、聚合物特别是氯乙烯聚合物、稳定剂、聚合单体和香味剂。

通过将本发明的醇与酸或酸酐进行反应进行酯化过程。反应过程

最好利用常规方法。在这些常规方法中，最好是在升温和升压条件下进行醇和酸的反应，通过移出所生成的副产物水的手段使反应完全。

在酯化反应中可使用催化剂。适宜的催化剂例如包括含钛催化剂如钛酸四烷基酯、特别是原钛酸四异丙酯或四辛酯，或含磺酸催化剂如对甲苯磺酸或甲磺酸。还可以使用硫酸催化剂。或者酯化反应可在不加专用催化剂的条件下操作。

酯化反应产物中存在的催化剂可通过碱处理或水洗的方法除去。最好所用的醇略超过酸中酸基团数，例如过量 10 到 25%。

酯的酸可以是无机或有机酸，若是后者的话，优选羧酸。对于增塑剂的生产来说，优选芳香族酸，虽然也可使用脂族酸。酸的另外实例包括乙酸、丙酸、戊酸、异戊酸、正庚酸、正辛酸、正癸酸、新癸酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、芥(子)酸、琥珀酸、邻苯二甲酸(1, 2-苯二甲酸)、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、富马酸、壬二酸、2-甲基戊酸、2, 4-二甲基庚酸、2, 4, 6-三甲基壬酸、癸二酸、苯甲酸、偏苯三酸、均苯四酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、妥尔油、一元或二元环己酸、环烷酸和萘型酸、碳酸、硝酸、硫酸、磷酸和亚磷酸及含硫类似物以及 C₆-C₁₃ 含氧酸和新酸 C₉ 和特别是 C₁₂ 醇与含氧酸和新酸的酯特别适合用作钻探液和传动装置流体。磷酸酯作为阻燃剂特别理想，而亚磷酸酯可作为聚氯乙烯的稳定剂。

一元和二元酸的酯优选用于润滑剂和润滑剂组分。得到的酯最好含从 15 到 40 个碳原子。己二酸酯、壬二酸酯和邻苯二甲酸酯特别优选用于润滑剂的生产。不饱和羧酸如丙烯酸和甲基丙烯酸的酯可作为聚合单体，适合在塑料生产中作为单用单体或共聚单体，或者用于或作为粘合剂、VI 改进剂和涂料树脂中聚合物的单体。

本发明的酯可用作若干种聚合物的增塑剂。实例包括醋酸纤维素，芳族乙烯基化合物如苯乙烯的均聚和共聚物，或羧酸乙烯基酯的均聚和共聚物如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，含卤聚合物特别是氯乙烯的均聚物和共聚物、尤其是与羧酸乙烯基酯、不饱和羧酸酯如甲基丙烯酸和/或烯烃的共聚物，丁腈橡胶，后氯化的氯乙烯聚合物。聚氯乙烯是特

别受关注的聚合物。

增塑剂酯与聚合物的比例可在很宽的范围内变动。理想的范围从约 10 到 200 份/100 份聚合物(重), 优选从约 20 到 100 份/100 份聚合物(重)。

本发明的酯可单独用作增塑剂, 或者以混合另一种增塑剂或混合其它多种增塑剂的形式使用, 例如是邻苯二甲酸、偏苯三酸酯或己二酸的二丁酯、二戊酯、二己酯、二庚酯、二辛酯、二壬酯、二癸酯、二(十一烷醇酯)、二(十二烷醇酯)、二(十三烷醇酯), 或是邻苯二甲酸的丁基苄基酯, 或是它们的混合物。它们也可以用作或换用作第二增塑剂, 如氯化链烷烃、Texanol 异丁酸酯或是加工油。若以混合物形式使用时, 增塑剂的总比例最好是在上面所给出的范围内。

本发明增塑的聚合物组合物可制成各种形态且可有各种最终用途。例如, 根据所用树脂的等级, 它们可以是干混物、糊状物、塑料溶胶的形式。它们例如可以浸渍、喷涂、注射或旋转模塑、挤出的方式作为涂层或者作为自支持膜或片材使用, 且很容易发泡。最终用途包括地板材料、壁纸、模塑产品、室内装潢材料、人造革、电绝缘材料特别是电线和电缆、涂胶织物、玩具和汽车零件。

本发明还提供一种包括本发明酯和制冷剂、特别是碳氟化合物制冷剂且更具体是 HFC 32(二氟甲烷)或 HFC 134a(1,1,1,2-四氟乙烷)的组合物。更具体地说, 本发明所提供的该组合物还包括水解稳定增强剂如受阻酚或芳胺、抗氧化剂、抗磨剂和金属钝化剂的至少一种。

下列实施例代表本发明的各种实施方案, 都在权利要求书所述的本发明总范围内。

实施例 1

烯烃进料包括 64%(重)丁烯和 35%(重)丁烷且其余为丙烷和丙烯, 通过将烯烃进料在约 39°C 的温度下穿过一个恒温的水饱和器而使其与水结合, 然后将进料引入含 ZSM-22 的低聚反应器。然后将内含 600ppm(重)水的含水进料与 ZSM-22 在反应器内进行接触, 测定 92%转化率下的催化剂寿命, 结果示于附图。

实施例 2

将乙酸加入到一部分实施例 1 的含水进料中，使乙酸的浓度为 300ppm（重）。然后将烯烃进料与 ZSM-22 催化剂在低聚反应器内接触，测定 92% 转化率下的催化剂寿命，结果示于附图。

实施例 3

将丁醇和甲乙酮（MEK）加入到包括 64%（重）丁烯和 35%（重）丁烷且其余为丙烷和丙烯的烯烃进料中，使烯烃进料含 2%（重）丁醇和 2%（重）MEK。然后将所得烯烃进料流与 ZSM-22 催化剂在低聚反应器内接触，测定 92% 转化率下的催化剂寿命，结果示于附图。

附图所示的实施例 1-3 的数据表明，氧化烃对沸石低聚催化剂的催化寿命有不利影响。

尽管已对本发明作了全面描述，但本领域技术人员应理解到，在不背离本发明的范围和精神实质下，本发明可在所要求的宽范围参数下操作。

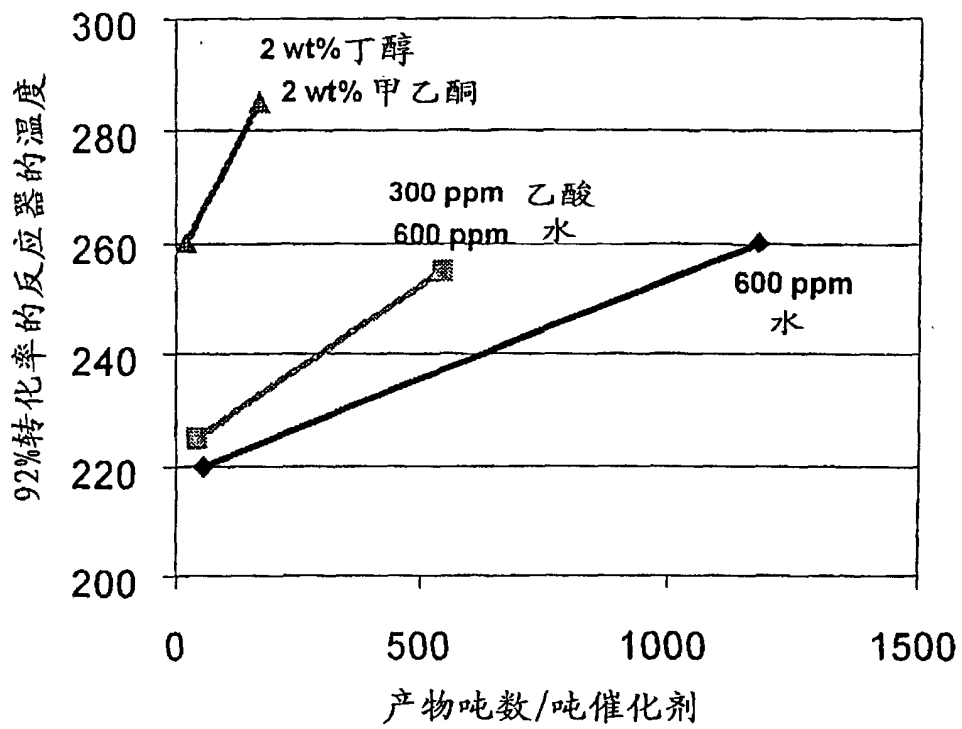


图 1