

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 2/08

C07C 2/26



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03822995.1

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1684930A

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03822995.1

[30] 优先权

[32] 2002.9.25 [33] US [31] 60/413,276

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010710 2003.9.23

[87] 国际公布 WO2004/029011 英 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.25

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 P·爱诺迪 E·J·M·德鲍尔

R·摩恩 A·范泽恩

P·E·安格尔

[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 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 使用换热器制备直链 α -烯烃低聚物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在含有液相和气相的反应器中制备直链 α -烯烃低聚物的方法，该方法包括在放热条件下于镍、钯、钴、钛、锆、钨、钼、钨或钨络合物存在下催化低聚乙烯成为平均分子量为 50-350 的 α -烯烃低聚物、和采用不与液相直接接触的换热器使用至少部分气相作为冷却介质移走热量的步骤。本发明还涉及用于实施所述方法的装置。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于在含有液相和气相的反应器中制备直链 α -烯烃低聚物的方法，该方法包括在放热条件下于镍、钨、钴、钛、锆、铪、钒、铬、钼或钨络合物存在下催化低聚乙烯成为平均分子量为50-350的 α -烯烃低聚物、和采用不与液相直接接触的换热器使用至少部分气相作为冷却介质移走热量的步骤。

2. 权利要求1的方法，其中所述络合物是镍、钛、锆或铬的络合物。

3. 权利要求1或2的方法，其中所述平均分子量在60-280之间，更优选在80-210之间。

4. 权利要求1-3任一项的方法，其中所述冷却介质选自烷烃、惰性的含杂原子基团取代的烷烃、烯烃、芳族化合物及其混合物。

5. 权利要求1-4任一项的方法，其中所述冷却介质选自丙烷、正戊烷、异戊烷、乙烯、1-丁烯、邻-、间-和对-二甲苯、甲苯及其混合物。

6. 一种用于实施权利要求1-5任一项的制备直链 α -烯烃低聚物的方法的装置，该装置包括可容纳液相(3)和气相(4)的反应器(2)、可由其输入反应器原料(1)的入口(10)、反应器底部出口(9)、设置以防止与液相(3)直接接触的至少一个换热器(5a, b; 20)、以及进一步任选的气体出口(11)、泵(8)、压缩机(7a, b)、雾沫分离器(13)和/或气/液分离器(6)。

使用换热器制备直链 α -烯烃低聚物的方法

本发明涉及在含有液相和气相的反应器中制备直链 α -烯烃低聚物的方法，其包括在放热条件下于镍、钨、钴、钛、锆、铪、钒、铬、钼或钨络合物存在下催化低聚乙烯成为平均分子量为 50-350 的 α -烯烃低聚物、和采用换热器移走热量的步骤。

已知有多种方法用于制备高级直链 α -烯烃（例如，W. Kaminsky 和 M. Arndt-Rosenau, *Chemical Background in Applied Homogeneous Catalysis with organometallic Compounds*, Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann, 2nd Edition, Vol. 1, Ch. 2.3.1.1, page 213-230, Wiley-VCH 2002 和 D. Vogt, *Oligomerisation of ethylene to higher α -olefins in Applied Homogeneous Catalysis with organometallic Compounds*, Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann, 2nd Edition, Vol. 1, Ch. 2.3.1.1, page 240-253, Wiley-VCH 2002)。这些工业化方法能够获得泊松(Poisson)或舒尔茨-弗洛里(Schulz-Flory)低聚物产物分布。在这类方法中，通常制得多种低聚物。

例如，英国专利申请 GB135873 公开了一种通过在含有二价镍盐、氢化硼、和叔有机磷化合物的催化剂组合物存在下的乙烯低聚反应制备 C_4 - C_{20} 直链 α -烯烃的方法。

国际专利申请 W094/25416 公开了一种用于制备 C_4 - C_{20} 直链 α -烯烃的催化剂体系，其包括二-四甲基环戊二烯基金属茂和大体积活泼的非配位阴离子的反应产物。国际专利申请 W096/27439 和 W099/52631 公开了一类低聚反应催化剂，其包括桥联的二氨基第 4 族(IUPAC 1988 命名法)金属化合物如二苄基或二甲基 {1,2-二(叔丁基酰胺)四甲基二硅烷} 合锆和能够提供大体积活泼的非配位阴离子的合适活化剂，如 $B(C_6F_5)_3$ 或 $[Me_2PhNH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 。

另一种方法是乙烯三聚为 1-己烯。已知铬基催化剂导致主要形成

1-己烯和或多或少的聚乙烯，产物中丁烷和辛烯的比例非常低(R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, J. Catal., 1977, 47, 197 和 J. R. Briggs, Chem. Commun. 1989 和其中引用的文献)。程度不同的选择性乙烯三聚反应的催化剂，例如已经在美国专利 US5198563、US5288823、和 US5382738、和欧洲专利申请 EP608447、EP611743、和 EP0614865 中被要求保护。这类催化剂由铬盐和金属酰胺化物特别是吡咯制得。其它催化剂使用铝氧烷和具有螯合磷的铬络合物(US5550305 和 W002/04119)。这些催化剂(引入作为参考)是基于镍、钨、钴、钛、锆、铪、钒、铬、钼或钨络合物。

α -烯烃低聚物是具有通式 $H_2C=CH-(CH_2CH_2)_nH$ 的化合物或这类化合物的混合物，其中 n 是 1 或更大的整数。在这类低聚物中， α -烯烃低聚物通常是平均数 n 为 1-20、优选为 2-10 的 α -烯烃低聚物的混合物。由本发明方法制得的 α -烯烃低聚物的平均分子量优选在 50-350 之间，更优选在 60-280 之间，甚至更优选在 80-210 之间。

在上述任一络合物存在下的乙烯反应通常在充分混合的反应器中使用质子惰性有机溶剂于液相中进行。此反应产生大量的热量，该热量应该被移走。如 W002/06192 所述，优选与多个换热器一起安装多个小反应器，以为反应器系统提供充足的冷却能力。工艺温度(通常在约 35-90°C 之间，更优选在约 35-75°C 之间)在多个方面影响 α -烯烃的生产成本。该温度越高，必须用于反应器的换热器就越小，这通常会降低成本。活性低聚催化剂的劣化会随着温度提高而加速。已经发现，与良好的绝对催化剂生产能力耦合的最大 α -烯烃体积产量。通常发生在约 45-75°C 的温度范围内，所以这个温度范围是优选的。最后，该温度还会影响泡点压力、液相中的乙烯量和催化剂的选择性。该温度越高，则保持催化剂选择性所需要的压力也越高，这将提高生产厂家的投资成本，这是因为例如需要更厚的容器和更大的压缩机以获得更高的乙烯压力。更高压力也会提高能量成本。

用于该反应中的乙烯低聚催化剂的量优选是该反应器的冷却能力和从气相到液相的乙烯质量传递所能允许的最大值。催化剂可以仅添加

到第一反应器中或添加到一个或多个串联的连续反应器中。每个反应器中可添加不同量的催化剂。低聚反应是极其放热的，约 100 kJ/mol 被低聚的乙烯，因而，为了保持所希望的工艺温度同时保持高的反应器体积生产能力，通常要对反应器进行冷却。

在现有技术中，冷却是通过使冷却管穿过一个或多个反应器内部的液体以冷却其内容物而实现的。另一种冷却方法是在反应器外部配置一个或多个换热器，并通过液体回路与反应器相连以冷却反应器的内容物。这些外部换热器可以为典型的管壳式换热器。所述反应器也可包上冷却夹套。可以冷却进料到部分或全部反应器中的部分或全部原料，以使这些成分的显热冷却反应器。但所有这些液体冷却方法都存在着冷却器的蜡和聚乙烯结垢的缺点，这必须定期关闭反应器，以清洁冷却器。而且，蜡和聚乙烯结垢可能会提高溶剂的链烷烃含量。

因此，本发明一个目的是设计一种没有上述缺点的方法。现在已经发现，直链 α -烯烃低聚物可在包含液相和气相的反应器中制得，其中包括在放热条件下于镍、钨、钴、钛、锆、钨、钒、铬、钼或钨络合物（优选为 2,6-二(芳亚氨基)吡啶衍生物的络合物）存在下催化低聚乙烯成为平均分子量为 50-350 的 α -烯烃低聚物、和采用不与液相直接接触的换热器使用至少部分气相作为冷却介质移走热量的步骤。

这种方法提供了一种冷却系统，其冷却元件位于液相反应介质外部。由于蜡和聚乙烯具有高的沸点，所以蜡和聚乙烯的沉积不再发生，且换热器的结垢可有效抑制。

本发明的换热器是常规类型的，如管壳式换热器等。换热器采用常规冷却流体如水、氨、Freon®等进行内部冷却。反应热使得反应介质内的溶剂、反应物和/或反应产物蒸发并随后被换热器所冷却，之后再用作反应器的冷却介质。换热器可设置在反应器内部或外部。当换热器设置在反应器内部时，优选在换热器表面上发生一些冷凝。当换热器设置在反应器外部时，优选使反应器冷却介质从反应器的气相经过换热器、压缩机/泵和任选的气液分离器强制循环回到反应器的液相。这将会附加改善反应器内的混合。在冷却此回路中的反应器冷却介质之后，

会发生一些冷凝。这将允许使用气-液分离器应用分离的气体和液体返回到反应器。而且，可以故意从此气-液分离器移走(部分)液相并将它直接送到产物处理区。最后，如果发生全部冷凝，则可通过泵替代压缩机将这种液体返回到反应器，这能降低成本。这种反应器冷却介质选自烷烃、惰性的含杂原子基团取代的烷烃、烯烃、芳族化合物及其混合物。术语烷烃和烯烃分别表示非支链或支链 C1-C8 烷烃和 C2-C8 烯烃。该烷烃可被惰性的含杂原子基团所取代，其中术语“惰性”表示该含杂原子基团如含 O-或含 N-基团在所用条件下不与其它成分反应。术语芳族化合物表示具有至少 5 元芳环的均芳环或杂芳环基团。苯基芳族基团是优选的。该芳族基团可被常见的芳族取代基如烷基、烷氧基、卤素等所取代。

优选的反应器冷却剂选自丙烷、正戊烷、异戊烷、乙烯、1-丁烯、邻-、间-和对-二甲苯、甲苯及其混合物。

本发明的其它优点是可以仅用一个反应器，因为其效率和不结垢而不需要使用多个小反应器。这明显进一步降低了低聚反应的成本。

可用于上述方法中的镍、钨、钴、钛、锆、钨、钒、铬、钼或钨络合物是本领域已知的，在前述专利和专利申请中有述。任意的这些络合物都可使用。优选用于本发明方法的是镍、钛、锆或铬络合物。最优选的是含有二价镍盐、氢化硼和叔有机磷化合物的镍催化剂组合物、含有二-四甲基环戊二烯基金属茂与大体积活泼的非配位阴离子的反应产物的钛或锆催化剂、含有桥联的二氨基第 4 族(IUPAC 1988 命名法)金属化合物如二苄基或二甲基{1,2-二(叔丁基酰胺)四甲基二硅烷}合锆和能够提供大体积活泼非配位阴离子的合适活化剂如 $B(C_6F_5)_3$ 或 $[Me_2PhNH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 组合的钛或锆催化剂、以及含有铬盐和金属酰胺、特别是吡咯的反应产物或含有与膦和铝氧烷络合的铬络合物的铬络合物。

在这种生产工厂的投资成本中及其操作成本中的重要一项是该工艺中必须循环的反应器冷却介质的量。气态反应器冷却介质的循环通常包括再压缩以向一个或多个反应器进料。压缩机和相关设备大大增加了

投资和操作成本。在本发明方法中,优选选择冷却介质以完全溶解乙烯。在这种情形中,冷却介质仅需要单个反应器和冷凝器,而简单的循环泵就足够了。这样,如使用昂贵循环鼓风机的昂贵循环就不再需要了,这进一步增加了本发明方法的优点。本发明可由下述表示可用来实施本发明方法的装置示意图的附图进行描述,但这些附图无论如何不用来限制本发明。

图1是用于实施本发明方法的带有设置在反应器外部的换热器的装置示意图。

图2是用于实施本发明方法的带有设置在反应器内部的换热器的装置示意图。

图1给出包括液相3和气相4的反应器2,两相之间通过气/液界面12处于平衡状态。液相包括乙烯、2,6-二(芳亚氨基)吡啶衍生物的镍、钯、钴、钛、锆、钨、钒、铬、钼或钨络合物、 α -烯烃低聚物、和任选的溶剂以及如助催化剂之类的辅剂。选择该任选溶剂来溶解乙烯。反应器包括入口10(反应器原料1由此输入)、气体出口11和反应器底部出口9。在图1所示实施方式中,出口11通过管线14与换热器5a相连,而换热器5a通过管线15与气-液分离器6相连。如果需要,管线15可包含压缩机7a。气-液分离器6具有用于输送液体的出口17,任选通过泵8输送,以获得压缩的液体物流17,该物流经由管线19循环回到反应器2。气体通过管线16离开气-液分离器6,管线16任选包含压缩机7b和/或换热器5b,以获得冷却气体物流18,该物流循环回到反应器2中。如果在管线15中没有发生冷凝,则气-液分离器6和泵8是多余的,可以省去。在此情形下,管线15可直接连接到压缩机7b和/或换热器5b(如果有的话)上,或者连接到管线19上。反应器2可包括任选的雾沫分离器13。

图2给出了本发明另一种实施方式。在这种实施方式中,反应器原料1通过入口10引入到反应器2中。反应器中的液相3通过气/液界面12与气相4处于平衡状态。在含有气相6的反应器部分,设置有不与液相3接触的换热器20。该气相6部分可任选包括雾沫分离器13。换热

器 20 冷却气体，之后至少部分气体发生冷凝，冷却的冷凝物从换热器 20 的表面落到液相 3 中，从而冷却流体介质。反应产物接着通过反应器底部出口 9 排出反应器。

因此，根据本发明的又一个方面，提供了一种用于实施上述制备直链 α -烯烃低聚物的方法的装置，该装置包括可容纳液相(3)和气相(4)的反应器(2)、可由其输入反应器原料(1)的入口(10)、反应器底部出口(9)、设置以防止与液相(3)直接接触的至少一个换热器(5a, b; 20)、以及进一步任选的气体出口(11)、泵(8)、压缩机(7a, b)、雾沫分离器(13)和/或气/液分离器(6)。

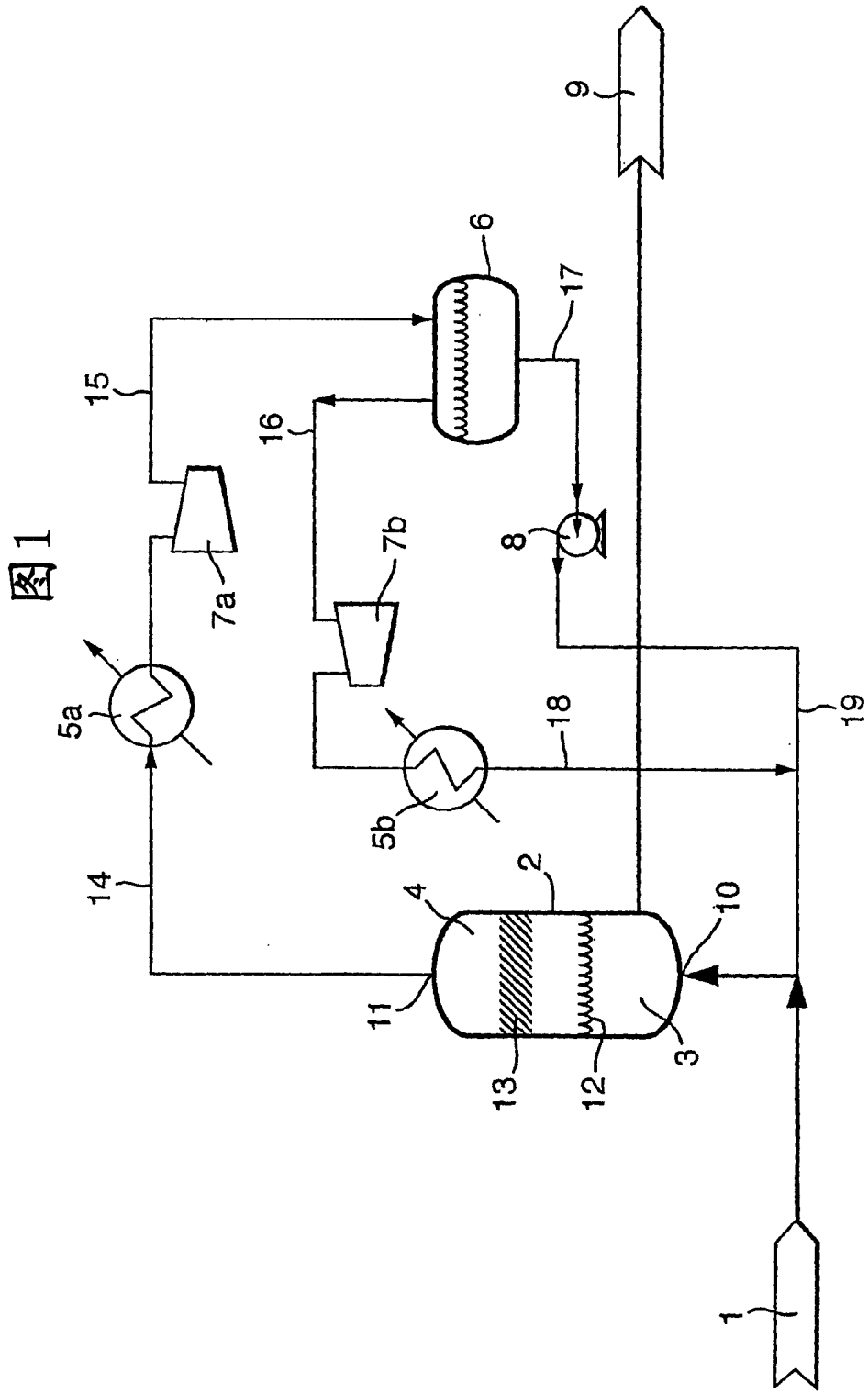


图2

