(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102574751 B
(45)授权公告日 2015.04.01

(21)申请号 201080031712.X
(22)申请日 2010.05.28
(30)优先权数据
09009599.3 2009.07.24 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.01.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2010/003285 2010.05.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/009509 EN 2011.01.27
(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 P·M·弗里茨 H·博尔特
A·梅兹温克尔 C·陶布
F·温克勒 V·固克 W·穆勒
A·威尔 R·斯科尼迪尔
U·罗森塔尔 H·弗瑞兹
B·H·穆勒 N·泊依勒克 S·佩茨
B·R·阿鲁里 M·阿尔-哈茨米
S·M·阿扎米 F·莫萨
A·阿尔-杜加内尔
(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 马慧 钟守期
(51)Int.Cl.
C07C 2/30(2006.01)
C07C 11/02(2006.01)
(56)对比文件
CN 1122130 A,1996.05.08, 全文.
FR 2857964 A1,2005.01.28,
US 4783573 A,1988.11.08,
审查员 陈蔚

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

线性 α-烯烃的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种在溶剂和均相催化剂存在下通过乙烯低聚来制备线性 α-烯烃(LAO)的方法,包括以下步骤:(i)将乙烯、溶剂和催化剂加入低聚反应器,(ii)在反应器中使乙烯低聚,(iii)通过反应器输出管道系统从反应器中移除包含溶剂、线性 α-烯烃、任选地未反应的乙烯和催化剂的反应器输出流,(iv)计量加入至少一种选自醇、聚乙二醇、聚乙二醇单醚、聚乙二醇二醚、多胺、胺、氨基醇和表面活性剂的添加剂,(v)将含有添加剂的反应器输出流转移至催化剂失活和移除区域,以及(vi)用苛性碱使催化剂失活并从反应器输出流中移除失活的催化剂,其中在与苛性碱混合之前添加剂在反应器输出流中的停留时间为至少1秒,优选至少5秒,更优选至少10秒。

CN 102574751 B

1. 在溶剂和均相催化剂存在下通过乙烯低聚来制备线性 α－烯烃 (LAO) 的方法，包括以下步骤：

(i) 将乙烯、溶剂和催化剂加入低聚反应器，

(ii) 在反应器中使乙烯低聚，

(iii) 通过反应器输出管道系统从反应器中移除包含溶剂、线性 α－烯烃、任选地未反应的乙烯和催化剂的反应器输出流，

(iv) 计量加入至少一种选自胺和氨基醇的添加剂，

(v) 将含有添加剂的反应器输出流转移至催化剂失活和移除区域，以及

(vi) 用苛性碱使催化剂失活并从反应器输出流中移除失活的催化剂，

其中在与苛性碱混合之前添加剂在反应器输出流中的停留时间为至少 10 秒且不超过 100 秒。

2. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (iv) 中计量加入至少一种选自多胺的添加剂。

3. 权利要求 1 的方法，其中添加剂选自 $R'_2N-[(CH_2)_n]-NR'_2$、R'_3N 或 $R'_2N-[(CH_2)_n]-OR'$，其中 R′ ＝ H、烷基或芳基并且 n ＝ 3-300。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述添加剂为选自叔丁基胺、三乙胺、环戊胺、叔辛基胺、正庚胺、2- 庚胺、己胺、2- 乙基己胺、二己胺、1,6- 二氨基己烷、三丁胺、1,8- 二氨基辛烷、正十二烷基胺、3- 乙基庚胺和三 -2- 乙基己基胺。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述添加剂连续地加入到反应器输出流中。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的加入量为 500 至 5000wt ppm。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述添加剂可溶于含有线性 α－烯烃的有机相中。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述添加剂在水或水与苛性碱的混合物中不溶或具有低于 5mol％的溶解度。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述添加剂通过蒸馏、萃取、吸附或离子交换从反应器输出流或产物馏分中移除。

10. 权利要求 9 的方法，其中移除的添加剂再循环至从反应器中移除的反应器输出流当中。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述添加剂通过混合装置与反应器输出流混合。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述混合装置为静态混合器、动态混合器、超声混合器或文丘里混合喷嘴。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂包含一种有机酸的锆盐和至少一种有机铝化合物。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述锆盐具有式 $ZrCl_{4-m}X_m$，其中 X ＝ OCOR 或 OSO_3R'，R 和 R′ 独立地为烷基、烯烃或芳基，并且其中 0 ≤ m ≤ 4。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述芳基为苯基。

16. 权利要求 13 的方法，其中所述至少一种铝化合物具有通式 $R^1_nAl_{3-n}$ 或 $Al_2Y_3R^1_3$，其中 R^1 代表具有 1 至 20 个碳原子的烷基，Y 代表 Cl、Br 或 I，n 为 1 ≤ n ≤ 2 范围内的任何数。

线性 α－烯烃的制备方法

[0001] 本发明涉及一种制备线性 α－烯烃 (LAO) 的方法。

[0002] 采用均相催化剂进行乙烯低聚的方法为广泛已知的。例如，DE 43 38414 C1 公开了一种乙烯低聚以得到线性 α－烯烃的方法，其中乙烯在一个空管式反应器中采用包含锆组分和铝组分的催化剂进行催化转化。该方法有利地以连续模式进行，其中得到气态和液态的输出流。液态输出流通常含有溶剂、催化剂、溶解的乙烯和线性 α－烯烃。催化剂可优选地通过苛性碱 (caustic) 失活。优选地，还将失活的催化剂从含有溶剂、乙烯和 α－烯烃的相中萃取出来。

[0003] DE 198 07 226 A1 公开了用氢氧化钠（苛性碱）的水溶液使低聚催化剂失活，其中失活的催化剂从有机相转移至水相中。

[0004] 根据操作经验获悉，失活步骤必须快速且有效地进行。否则，产物有可能通过不想要的副反应降解，从而影响产品纯度。可通过静态或动态混合装置提高催化剂移除效率。但是，发现这些系统由于其设备成本高、各自的维护要求强，对于应用而言不是最佳的。

[0005] 已发现已知方法的其他缺点为通过弗瑞德－克来福特烷基化反应 (Friedel-Crafts-alkylation) 生成有机氯化物和烷基化甲苯。

[0006] 因此本发明的一个目的是提供一种能克服现有技术缺陷的制备线性 α－烯烃的方法，尤其是提供一种包括催化剂的失活和移除的方法，从而改进产品纯度、抑制不想要的副反应、减少用于混合的能量需求、无需复杂的混合装置以及允许对管道和设备进行在线清洁。另外，还可避免通过弗瑞德－克来福特烷基化反应生成有机氯化物和烷基化甲苯。

[0007] 此目的通过一种在溶剂和均相催化剂存在下进行乙烯低聚来制备线性 α－烯烃 (LAO) 的方法实现，包括以下步骤：

[0008] (i) 将乙烯、溶剂和催化剂加入低聚反应器，

[0009] (ii) 在反应器中使乙烯低聚，

[0010] (iii) 通过反应器输出管道系统从反应器中移除包含溶剂、线性 α－ 烯烃、任选地未反应的乙烯和催化剂的反应器输出流，

[0011] (iv) 计量加入至少一种选自醇、聚乙二醇、聚乙二醇单醚、聚乙二醇二醚、多胺、胺、氨基醇和表面活性剂的添加剂，

[0012] (v) 将含有添加剂的反应器输出流转移至催化剂失活和移除区域，以及

[0013] (vi) 用苛性碱使催化剂失活并从反应器输出流中移除失活的催化剂，

[0014] 其中在与苛性碱混合之前添加剂在反应器输出流中的停留时间为至少 1 秒，优选至少 5 秒，更优选至少 10 秒。

[0015] 优选地，添加剂选自 MOR、HO-$(CH_2-CH_2)_n$-OH、HO-$(CH_2-CH_2)_n$-OR、RO-$(CH_2-CH_2)_n$-OR、R'_2N-$[(CH_2)_n]$-NR'_2、R'_3N、R'_2N-$[(CH_2)_n]$-OR'，其中 M ＝碱金属，R ＝烷基或芳基，R′ ＝ H、烷基或芳基并且 n ＝ 3-300。

[0016] 优选地，胺为一种有机胺，优选为伯胺、仲胺、叔胺或环状胺，更优选选自叔丁基胺、三乙胺、环戊胺、叔辛基胺、正庚胺、2- 庚胺、己胺、2- 乙基己基胺、二己胺、1,6- 二氨基己烷、三丁基胺、1,8- 二氨基辛烷、正十二烷基胺、3- 乙基庚基胺和三 -2- 乙基己基胺。

[0017] 更优选地添加剂连续加入到反应器输出流中。

[0018] 在一个实施方案中，根据反应器输出流的流速，添加剂的添加量为 500 至 5000wt ppm。

[0019] 计量加入的量通过以下两点确定：

[0020] ●引入 LAO 反应器的催化剂和助催化剂比率的某种化学计量比所要求的量

[0021] ●根据实际操作经验得到的用以实现所述对反应器输出管道的在线清洁效果的量。

[0022] 更加优选地，添加剂可溶于含有线性 α－烯烃的有机相。

[0023] 在另一个优选实施方案中，添加剂在水中或水与苛性碱的混合物中基本不溶或具有低溶解度。

[0024] 添加剂可优选地通过蒸馏、萃取、吸附或离子交换从反应器输出流或产物馏分中移除。

[0025] 更优选地，移除的添加剂当从反应器中移除后再循环至反应器输出 流中。

[0026] 在一个优选实施方案中，添加剂通过混合装置——优选静态混合器、动态混合器、超声混合器或文丘里 (Venturi) 混合喷嘴——与反应器输出流混合。

[0027] 优选催化剂包含有机酸的锆盐和至少一种有机铝化合物。

[0028] 更加优选地，锆盐具有式 $ZrCl_{4-m}X_m$，其中 X ＝ OCOR 或 OSO_3R' ，R 和 R′ 独立地为烷基、烯烃或芳基，优选为苯基，并且其中 0 ≤ m ≤ 4。

[0029] 另外优选至少一种铝化合物具有通式 $R^1_nAl_{3-n}$ 或 $Al_2Y_3R^1_3$，其中 R^1 代表具有 1 至 20 个碳原子的烷基，Y 代表 Cl、Br 或 I，n 为 1 ≤ n ≤ 2 范围内的任何数。

[0030] 出人意料地，发现在反应器输出流与苛性碱水溶液混合之前，将选自如上所述的添加剂在某一极特定的条件下计量加入到反应器输出流中显著改善了催化剂移除区域的效率，而不产生任何不想要的副反应。因此，可改善产物纯度。出人意料地发现在添加剂对体系开始产生影响之前具有最短的停留时间。此最短停留时间为至少 1 秒。

[0031] 还发现将胺的计量投料与苛性碱失活简单结合对于预想的目的而言根本不够。本发明的一个主要特征在于，出人意料地，在添加剂的计量投料和苛性碱之间要求一个特定的最短停留时间。

[0032] 发现所有公开的添加剂都可用于防止所用溶剂的弗瑞德－克来福特烷基化反应和有机氯化物的生成，尤其是通过防止 HCl（其与 LAO 生成有机氯化物，或者与生成的有机氯化物和溶剂，优选甲苯，生成烷基化的溶剂）的生成。

[0033] 此外，重要的是应注意添加剂的加入位置很关键。例如，将添加剂计量加入苛性碱流将不起作用，此外，同时混合所有物流，即添加剂流、反应器输出流和苛性碱流，也不能解决所有这些问题。相反地，绝对必要的是将添加剂引入到接近 LAO 反应器出口的反应器输出流中，且在与苛性碱流的混合点之前具有足够的停留时间。

[0034] 不希望束缚于任何理论，据信本发明方法中所用添加剂可降低烃 LAO 相和苛性碱水溶液相之间的表面张力，形成更小的液滴尺寸，最终从而最终提高催化剂失活产物在苛性碱水溶液相中的溶解度。

[0035] 仅在当添加剂按所述计量加入到反应器输出流中时，才可实现下列 优点：

[0036] -LAO/ 苛性碱的有效混合变得容易得多，

[0037] - 由于抑制了不想要的副反应，产物纯度得到改善，

[0038] - 不再观察到在 LAO/ 苛性碱混合步骤中的不均一性和热点 (hot spot)，以及

[0039] - 减少了混合器的维护需求。

[0040] - 由于在线清洁作用（即，通过利用表面活性剂作用，从设备表面和管壁移除锈颗粒和物料）避免了 LAO 反应器输出管道的结垢 / 堵塞。

[0041] 本发明的其他特征和优点现将从对其优选实施方案的详细描述中变得清楚。

[0042] 乙烯在合适的反应器——例如空管式反应器，如 DE 43 38 414 C1 所公开——中采用包含锆化合物和铝组分的催化剂进行低聚。合适的锆组分为四异丁酸锆，合适的铝组分为三氯化乙基铝。

[0043] 所述低聚在现有技术中已知的条件（温度、压力等）下进行。加入乙烯、溶剂和催化剂并引发低聚反应。液态有机输出流从反应器中排出到含有溶剂（例如甲苯）、催化剂、溶解于溶剂中的乙烯和线性 α - 烯烃的反应器输出管道系统中。向该液态有机输出流中计量加入一种选自非离子表面活性剂和胺（例如正十二烷基胺）的添加剂。在向催化剂失活和移除区域中加入苛性碱之前，反应器输出流与添加剂混合至少 1 秒。但是，停留时间不应超过 100 秒，因为否则添加剂已遭受不同的不想要的反应步骤而失活并失去其产生预期积极作用的活性。然后催化剂通过苛性碱失活并从输出流中移除。苛性碱相可包括碱金属氢氧化物，优选 NaOH 和 / 或 KOH。在失活后，失活的催化剂将存在于水相中并可按现有技术已知的方式移除。

[0044] 在催化剂失活和移除区域后，胺可通过常规蒸馏、萃取、离子交换或吸附从 LAO 产物（剩余反应器输出流）中移除。根据所要求的产物规格，产物中剩余的痕量胺可另外通过足量的防护吸附器 (guard adsorber) 移除。

[0045] 对弗瑞德 - 克来福特烷基化反应的预防通过以下实验证明：

[0046] 实验室实验 1：无添加剂的基础实验

[0047] 在实验室中，在环境温度和惰性氮气氛围下，20ml 甲苯、10ml 的 1- 己烯、5ml 的 EASC 溶液和 20ml 的 $ZrCl_4$ 溶液在烧瓶中混合。

[0048] 在剧烈搅拌下，混合物用 50ml 的 20wt％的氢氧化钠溶液淬灭。

[0049] 然后停止搅拌。通过重力使烃相与水相发生相分离，然后分析烃相，显示出高含量的烷基化甲苯。

[0050] 实验室实验 2：以胺作为添加剂的实验 (30 秒停留时间）

[0051] 在实验室中，在环境温度和惰性氮气氛围下，20ml 甲苯、10ml 的 1- 己烯、5ml 的 EASC 溶液和 20ml 的 $ZrCl_4$ 溶液以及 1ml 乙基己基胺在烧瓶中混合 30 秒。

[0052] 在剧烈搅拌下，混合物用 50ml 的 20wt％的氢氧化钠溶液淬灭。

[0053] 然后停止搅拌。通过重力使烃相与水相发生相分离，然后分析烃相，显示出不含烷基化甲苯。

[0054] 实验室实验 3：以胺作为添加剂的实验（同时加入）

[0055] 在实验室中，在环境温度和惰性氮气氛围下，10ml 甲苯、10ml 的 1- 己烯、5ml 的 EASC 溶液和 20ml 的 $ZrCl_4$ 溶液在烧瓶中混合。10ml 甲苯和 1ml 乙基己基胺在第二个烧瓶中混合。

[0056] 在剧烈搅拌下，两个混合物都同时倒入 50ml 的 20wt％的氢氧化钠溶液中。

[0057] 然后停止搅拌。通过重力使烃相与水相发生相分离，然后分析烃相，显示出含有一些烷基化甲苯，但少于实验 1。

[0058] 实验室实验 4 ：在氢氧化钠溶液中以胺作为添加剂的实验

[0059] 在实验室中，在环境温度和惰性氮气氛围下，20ml 甲苯、10ml 的 1- 己烯、5ml 的 EASC 溶液和 20ml 的 $ZrCl_4$ 溶液在烧瓶中混合。

[0060] 在剧烈搅拌下，该混合物用 50ml 的 20wt％的氢氧化钠溶液和 1ml 乙基己基胺淬灭。

[0061] 然后停止搅拌。通过重力使烃相与水相发生相分离，然后分析烃相，显示出与实验 1 几乎一样多的烷基化甲苯。

[0062] 这些简单实验清楚地证实了添加剂和苛性碱的结合在 LAO 方法的催化剂失活和移除区域中对于防止不想要的副反应的重要性和积极效果。清楚的是添加剂的积极效果也和添加剂在与苛性碱混合之前在反应器输出流中的停留时间有关。

[0063] 在其后的描述中和在权利要求书中公开的特征，不管是单独地还是以其任意组合的形式，对以不同的形式实现本发明都是重要的。