

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95121735

※申請日期：95.6.16

※IPC 分類：C07C 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有改良熱移除效能之直鏈型 α -烯烴之製法 / METHOD FOR
PREPARING LINEAR ALPHA-OLEFINS WITH IMPROVED HEAT
REMOVAL

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 林德股份有限公司/LINDE AG

2. 沙地基本工業公司/SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION

代表人：(中文/英文)

1. 雷能 卡思克/RAINER KASSECKERT

2. 阿布杜拉.沙力.艾勒威/ABDULLAH SALEH AL-ALWEET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 德國 65189 威斯巴登 亞伯拉罕-林肯街 21 號專利及技術授權部

Patent und Lizenzabteilung, Abraham-Lincoln-Strasse 21, 65189
Wiesbaden, Germany

2. 沙烏地阿拉伯利雅德 11422 郵政信箱 5101

P.O. Box 5101, 11422, Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia

國籍：(中文/英文) 1. 德國/DE 2. 沙烏地阿拉伯/SA

三、發明人：(共 7 人)

姓名：(中文/英文)

1. 彼得 瑪提亞斯 夫里茲/PETER MATTHIAS FRITZ

2. 海因茲 布爾德/HEINZ BOLT

3. 卡爾海因茲 霍夫曼/KARL-HEINZ HOFMANN

4.馬克斯 科勒爾/MARKUS KOHLER

5.漢斯 約爾格 山德爾/HANS-JORG ZANDER

6.福奧 摩沙/FUAD MOSA

7.達拉 K. 阿里/TALAL K. ALI

國 籍：(中文/英文) 1.德國/DE 2.德國/DE 3.德國/DE 4.德國/DE
5.德國/DE 6.沙烏地阿拉伯/SA 7.黎巴嫩/LB

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構/EP；2005/7/29；05016527.3

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

4.馬克斯 科勒爾/MARKUS KOHLER

5.漢斯 約爾格 山德爾/HANS-JORG ZANDER

6.福奧 摩沙/FUAD MOSA

7.達拉 K. 阿里/TALAL K. ALI

國 籍：(中文/英文) 1.德國/DE 2.德國/DE 3.德國/DE 4.德國/DE
5.德國/DE 6.沙烏地阿拉伯/SA 7.黎巴嫩/LB

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☒ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構/EP；2005/7/29；05016527.3

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由在反應器中，於第一有機溶劑及均相觸媒存在下將乙烯寡聚合而製備直鏈型 α -烯烴(LAO)之方法。

【先前技術】

使用有機金屬觸媒的乙烯寡聚合作用為技術上所熟知。該寡聚合反應為高度放熱，以致必須將反應熱從反應器移除，以預防反應失去控制。

DE43 38 414 C1 揭示一種製備直鏈型 α -烯烴之方法，其中將聚合物級乙烯再循環以移除反應熱。所以，將乙烯進料(乙烯含量接近 100%且帶有微量雜質)於較低溫度引進反應器，以及將未經寡聚合之單體乙烯於較高溫度移除、冷卻及再循環回反應器。

已發現在寡聚合反應製程中僅有約 3%之乙烯進料被利用，剩餘的乙烯被當作冷卻介質使用，而乙烯十分昂貴。

此外，已發現要達成充分的熱移除，必須有充分高的乙烯冷卻循環氣體之流速，此造成對於設備、管線及動力消耗等要求增加。

依照本技術現況，用於將乙烯寡聚合而產生直鏈型 α -烯烴的反應器之典型頂部溫度為約 50°C，而該反應器之底部溫度為約 60 至約 100°C。在該情況，頂部之冷卻通常藉由冷卻水達成，以使用冷凝器為較佳。基於此等條件以及

使用甲苯做為適當的溶劑，小量甲苯在反應器底部蒸發，向上流至反應器頂部，而後部分冷凝，並形成內部回流。該內部回流對於熱從反應器移除之貢獻僅佔極小的百分比。

【發明內容】

所以本發明之目的為提供一種藉由乙烯寡聚合反應而製備直鏈型 α -烯烴之方法，該方法能克服先前技術之缺點。更特定而言，該方法能使熱從反應器之移除增進，同時可使冷卻循環氣體流速顯著減緩，而節省設備，管線、動力消耗等。

此目的可藉由將反應器頂部溫度以冷卻劑冷卻而達成。

反應器頂部之溫度較佳保持在約 15 至約 20°C，以使用冷凝器為較佳。

冷卻劑以丙烯為更佳。

此外，該方法可於至少一種冷卻介質添加至反應器，並於反應器頂部冷凝，以及於反應器底部再蒸發下進行。

冷卻介質較佳選擇於進行該方法時實質上可保留在反應器中者。

在一較佳具體實施例中，冷卻介質係選自大氣壓下沸點為至少約 120°C 之惰性第二有機溶劑。

第一有機溶劑可為甲苯。

觸媒較佳包含有機酸之鋅鹽及至少一種有機鋁化合

物。

建議可使用具有式 $\text{ZrCl}_{4-m}\text{X}_m$ 之鋯鹽，其中 $\text{X}=\text{OCOR}$ 或 $\text{OSO}_3\text{R}'$ ， R 及 R' 各自獨立為烷基、烯基或苯基，且其中 $0 < m < 4$ 。

至少一種鋁化合物可為 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 或其混合物。

最後，寡聚合反應器之底部溫度在約 60°C 至約 100°C 之間。

令人驚異地，發現反應器頂部藉由冷卻劑之冷卻，較佳使反應器頂部溫度下降至約 15 至約 20°C ，將顯著增加內部冷卻循環。此外，至目前為止熱移除所需之大量乙烯進料可以減低，因此冷卻循環氣體流速可被顯著減少，使得設備、管線及動力消耗等可進一步節省。

在較佳具體實施例中，可將適當的冷卻介質進一步引進 LAO 反應器中，以使因放熱寡聚合反應製程所產生之熱之移除進一步增加。反應器所引進(較佳藉由注射引進)之冷卻介質係選擇在反應器之頂部易於冷凝，在反應器之底部亦易於再蒸發之冷卻介質。再者，冷卻介質在大氣壓下之沸點以選擇可充分避免冷卻介質自反應器排出者為較佳。

依照本發明之方法，可以達成直接內部冷卻。

【實施方式】

現詳細說明本發明之方法。

將溶於適當溶劑(諸如甲苯)之觸媒饋入寡聚合反應器中。此外，將乙烯供應入反應器，且亦可引進冷卻介質。冷卻介質係選擇在反應器之頂部易於冷凝，但在反應器之底部亦易於再蒸發者。在反應器中，乙烯被寡聚而得到直鏈型 α -烯烴。更特定而言，在反應器中，當將乙烯進料成泡通入溶劑與觸媒之混合物中時，乙烯將進行寡聚合反應，寡聚合反應之產物仍溶解在溶劑中。反應器底部之溫度為約 60 至約 100°C。

反應器頂部之溫度保持在約 15°C 至約 20°C，以施加冷卻劑為較佳，亦以使用冷凝器為較佳。以此方式，反應器中之內部冷卻循環將顯著增加。反應器中乙烯與輕質 α -烯烴之混合物可自反應器頂部移除並可收集在分離器中，所得到含溶劑及 α -烯烴之液體可再循環入反應器中。來自分離器之保持氣體狀之部分可在冷卻裝置中進一步冷卻至溫度為約 5°C，然後移入第二分離器。在冷卻裝置中，調整冷卻，以使比乙烯重之烯烴液化。然後可依照技術中已知之方法進一步加工得到直鏈型 α -烯烴。未消耗之乙烯可與其新鮮進料混合，並再次被引進反應器中。包含溶劑、觸媒及直鏈型 α -烯烴之液體混合物可經由在反應器底部上方之管線從反應器排出，且可依照技術中已知之方法進一步加工。

上述說明、圖式或申請專利範圍所揭示之特徵可以分開或任意組合作為理解本發明各種不同形式之資料。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明係關於藉由在反應器中，於第一有機溶劑及均相觸媒存在下，將乙烯寡聚合而製備直鏈型 α -烯烴之方法，其特徵為該反應器頂部藉由冷卻劑冷卻。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a method for preparing linear alpha-olefins by oligomerizing of ethylene in the presence of a first organic solvent and a homogenous catalyst in a reactor, characterized in that the reactor overhead is cooled by means of a refrigerant.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

十、申請專利範圍：

1. 一種製備直鏈型 α -烯烴之方法，其係在反應器中，於第一有機溶劑及均相觸媒存在下將乙烯寡聚合，該方法之特徵為該反應器頂部藉由冷卻劑冷卻，其中該反應器頂部之溫度保持在約 15 至約 20°C。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應器頂部之溫度藉由冷凝器保持。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該冷卻劑為丙烯。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法於至少一種冷卻介質添加至反應器，並於反應器頂部冷凝，以及於反應器底部再蒸發下進行。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該冷卻介質係選擇於進行該方法時實質上可保留在反應器中者。
6. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之方法，其中該冷卻介質係選自大氣壓下沸點為至少約 120°C 之惰性第二有機溶劑。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一有機溶劑為甲苯。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒包含有機酸之鋇鹽及至少一種有機鋁化合物。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鋇鹽具有式 $ZrCl_{4-m}X_m$ ，其中 $X=OCOR$ 或 OSO_3R' ， R 及 R' 各自獨立為烷基、烯基或苯基，且其中 $0 < m < 4$ 。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該至少一種鋁化合

物為 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 或其混合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該寡聚反應器之底部溫度在約 60°C 至約 100°C 之間。