

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780045459.1

[51] Int. Cl.

C07C 2/26 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 11/107 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 10 月 7 日

[11] 公开号 CN 101553450A

[22] 申请日 2007.10.25

[21] 申请号 200780045459.1

[30] 优先权

[32] 2006.12.28 [33] JP [31] 356464/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/070852 2007.10.25

[87] 国际公布 WO2008/081646 日 2008.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.8

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 横山和之 江本浩树

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

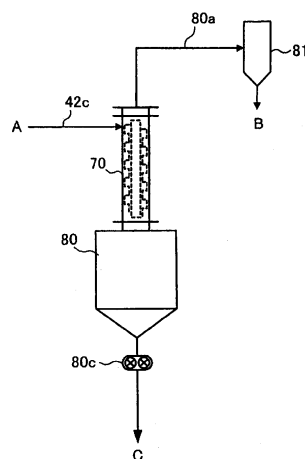
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

乙烯低聚物的制造方法

[57] 摘要

本发明的课题在于提供一种使用铬系催化剂的乙烯低聚物的制造方法，其中，在不易产生铬系催化剂等的分解产物的条件下，从分离出乙烯低聚物后的高沸物中回收癸烯。本发明的方法中，通过蒸馏操作从含有通过使用铬系催化剂的低聚反应得到的乙烯低聚物的反应液中将乙烯低聚物和含有铬系催化剂、癸烯、十四碳烯和副产物聚合物的高沸物分离，接着通过蒸发分离器(70)和储液罐(80)将高沸物浓缩以使十四碳烯浓度为 5 重量%以上，同时，以满足下述通式(1)的方式蒸发分离癸烯。通式(1)中，T 是残液的温度(℃)， θ 是残液在蒸发分离器中的停留时间(分钟)。 $\theta/1.2\text{EXP}(800/T) \leq 1(1)$ 。



1、一种乙烯低聚物的制造方法，其是使用铬系催化剂制造乙烯低聚物的方法，其特征在于，

在所述铬系催化剂的存在下，在溶剂中进行乙烯的低聚，

从含有所述乙烯低聚物的反应液中分离出乙烯低聚物，得到含有癸烯和十四碳烯的溶液，

在下述通式(1)的条件下，利用蒸发分离器，从含有所述癸烯和所述十四碳烯的所述溶液中分离回收该癸烯，

$$\theta/1.2\text{EXP}(800/T) \leq 1 \quad (1)$$

通式(1)中，T 是残液的温度，单位为℃； θ 是残液在蒸发分离器中的停留时间，单位为分钟。

2、如权利要求1所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，通过所述蒸发分离器分离得到的所述癸烯中所含有的卤素量相对于所述残液所含有的卤素量的分解率为10%以下。

3、如权利要求1所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，所述铬系催化剂由至少铬化合物(a)、含氮化合物(b)、含铝化合物(c)和含卤素化合物(d)的组合构成。

4、如权利要求1所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，所述蒸发分离器是薄膜式蒸发器。

5、如权利要求1所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，所述乙烯低聚物是1-己烯。

乙烯低聚物的制造方法

技术领域

本发明涉及乙烯低聚物的制造方法，更详细地说，本发明涉及 1-己烯等乙烯低聚物的制造方法。

背景技术

以往，已知以乙烯等 α -烯烃为原料，使用铬系催化剂选择性地得到 1-己烯等 α -烯烃低聚物的制造方法。

例如，专利文献 1 中报道了下述的制造方法，其中，使用由铬化合物、胺等含氮化合物、烷基铝化合物和含卤素化合物构成的铬系催化剂，以高的收率和高的选择率得到以 1-己烯为主体的 α -烯烃低聚物(参见专利文献 1、专利文献 2)。

专利文献 1：日本特开平 08-003216 号公报

专利文献 2：日本特开平 10-109946 号公报

发明内容

但是，以乙烯为原料生产乙烯低聚物的情况下，通常作为副反应生成物产生癸烯、十四碳烯、和聚乙烯等副产物聚合物。这样的副反应生成物与铬系催化剂一同从反应液中分离出来。此时，被分离出的癸烯、十四碳烯、以及聚乙烯等副产物聚合物通常与铬系催化剂一同被废弃。

但是，有时将被废弃的癸烯回收，进行有效利用，例如，制成燃料或溶剂等产品进行利用，或作为溶剂再循环使用。

为了如此有效地利用癸烯，回收的癸烯中所含有的杂质的种类和/或量成为了问题。

特别是使用铬系催化剂得到 α -烯烃低聚物的制造方法中，由于使用了氮化合物、卤素化合物作为铬系催化剂的构成成分，所以这些化合物

混入到被回收的癸烯中的可能性大。另外，如果在高温条件下进行浓缩分离操作，则有时铬系催化剂的分解产物也会混入到被回收的癸烯中。

本发明是为了解决这样的乙烯低聚物的制造方法中的技术问题而完成的。

即，本发明的目的在于提供一种使用铬系催化剂制造乙烯低聚物的方法，其中，以不易产生铬系催化剂的分解产物的条件，从分离出未反应乙烯、1-己烯、溶剂后的残液中回收癸烯。

为了解决上述课题，本发明人进行了深入研究，完成了本发明。即，本发明的要点在于下述(1)～(5)。

(1)一种乙烯低聚物的制造方法，其是使用铬系催化剂制造乙烯低聚物的方法，其特征在于，

在所述铬系催化剂的存在下，在溶剂中进行乙烯的低聚，

从含有所述乙烯低聚物的反应液中分离出乙烯低聚物，得到含有癸烯和十四碳烯的溶液，

在下述通式(1)的条件下，利用蒸发分离器，从含有所述癸烯和所述十四碳烯的所述溶液中分离回收该癸烯。

$$\theta/1.2\text{EXP}(800/T) \leq 1 \quad (1)$$

(通式(1)中，T 是残液的温度(°C)， θ 是残液在蒸发分离器中的停留时间(分钟)。)

(2)如(1)所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，通过所述蒸发分离器分离得到的所述癸烯中所含有的卤素量相对于所述残液所含有的卤素量的分解率为 10%以下。

(3)如(1)或(2)所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，所述铬系催化剂由至少铬化合物(a)、含氮化合物(b)、含铝化合物(c)和含卤素化合物(d)的组合构成。

(4) 如(1)～(3)任意一项所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，所述蒸发分离器是薄膜式蒸发器。

(5)如(1)～(4)任意一项所述的乙烯低聚物的制造方法，其特征在于，所述乙烯低聚物是 1-己烯。

如此,根据本发明,提供了一种乙烯低聚物的制造方法,其是使用铬系催化剂制造乙烯低聚物的方法,其特征在于,在铬系催化剂的存在下,在溶剂中使乙烯低聚,从含有乙烯低聚物的反应液中分离出乙烯低聚物,得到含有癸烯和十四碳烯的溶液,在下述通式(1)的条件下,利用蒸发分离器,从含有癸烯和十四碳烯的溶液中分离回收癸烯。

$$\theta/1.2\text{EXP}(800/T)\leq 1 \quad (1)$$

(通式(1)中, T 是残液的温度(°C), θ 是残液在蒸发分离器中的停留时间(分钟)。)

此处,应用了本发明的乙烯低聚物的制造方法中,优选利用蒸发分离器分离得到的癸烯中所含有的卤素量相对于残液所含有的卤素量的馏出率为 10%以下。

另外,应用了本发明的乙烯低聚物的制造方法中使用的铬系催化剂优选由至少铬化合物(a)、含氮化合物(b)、含铝化合物(c)和含卤素化合物(d)的组合构成。

另外,乙烯低聚物优选是 1-己烯。

根据本发明,能够从分离出未反应乙烯、1-己烯、溶剂后的残液(也称为高沸物、高沸点副产物液)中回收铬系催化剂的分解产物的含量少的癸烯。

附图说明

图 1 是说明本实施方式的乙烯低聚物的制造流程例的图。

图 2 是说明利用蒸发分离机蒸发分离高沸物的流程例的图。

图 3 是说明本实施方式中进行蒸发分离操作的通式(1)的范围的图。

符号说明

10...反应器、

10a...搅拌机、

11,22,32,41,42,51,80a...配管、

11a...失活剂供给配管、

12...第 1 供给配管、

12a...乙烯供给配管、
13...第2供给配管、
13a...催化剂供给配管、
14...第3供给配管、
15...第4供给配管、
21,31...循环配管、
16,81...冷凝器、
17...压缩机、
20...脱气槽、
30...乙烯分离塔、
40...高沸分离塔、
42c...高沸物加料装置、
50...己烯分离塔、
52...溶剂循环配管、
60...溶剂桶、
70...蒸发分离器、
80...储液罐、
80c...齿轮泵、
A...塔底、
B...馏出液、
C...工业废弃物。

具体实施方式

下面对实施本发明的具体方式(以下称发明的实施方式)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于下述的实施方式,实施时可在其要点范围内进行各种变化。另外,所使用的附图是用于说明本实施方式的,并不代表实际的尺寸。

(乙烯)

应用了本实施方式的乙烯低聚物的制造方法中,用作原料的乙烯可

以含有乙烯以外的杂质成分。作为具体的成分，可以举出甲烷、乙烷、乙炔、二氧化碳等。优选这些成分为原料乙烯的 0.1mol% 以下。

(铬系催化剂)

下面对铬系催化剂进行说明。作为本实施方式中使用的铬系催化剂，可以举出由至少铬化合物(a)、含氮化合物(b)（选自由胺、酰胺和酰亚胺组成的组中的 1 种以上）和含铝化合物(c)的组合构成的催化剂。

另外，本实施方式中使用的铬系催化剂含有含卤素化合物(d)作为第 4 成分。下面对各成分进行说明。

(铬化合物(a))

本实施方式使用的铬化合物(a)可以举出以通式 CrX_n 表示的 1 种以上的化合物。此处，通式中，X 表示任意的有机基团或无机基团、或者阴性原子，n 表示 1~6 的整数，并优选为 2 以上。n 为 2 以上的情况下，X 可以相同也可以不同。

作为有机基团，可以举出碳原子数为 1~30 的烃基、羰基、烷氧基、羧基、 β -二酮配位基、 β -酮基羧基、 β -酮基酯基、酰氨基等。

另外，作为无机基团，可以举出硝酸根、硫酸根等铬盐形成基团。另外，作为阴性原子，可以举出氧、卤素等。此处，含有卤素的铬化合物不属于后述的含卤素化合物(d)。

铬(Cr)的价数是 0 价~6 价。作为优选的铬化合物(a)，可以举出铬(Cr)的羧酸盐。作为铬的羧酸盐的具体例，可以举出例如乙酸铬(II)、乙酸铬(III)、正辛酸铬(III)、2-乙基己酸铬(III)、苯甲酸铬(III)、环烷酸铬(III)等。这些之中，特别优选 2-乙基己酸铬(III)。

(含氮化合物(b))

本实施方式使用的含氮化合物(b)可以举出选自由胺、酰胺和酰亚胺组成的组中的 1 种以上的化合物。作为胺，可以举出伯胺化合物、仲胺化合物或者它们的混合物。作为酰胺，可以举出由伯胺化合物或仲胺化合物衍生的金属酰胺化合物或它们的混合物、酸酰胺化合物。作为酰亚胺，可以举出 1,2-环己烷二酰亚胺、琥珀酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺、马来酰亚胺等和它们的金属盐。

作为本实施方式使用的优选的含氮化合物(b),可以举出仲胺化合物。作为仲胺化合物的具体例,可以举出例如吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、2-甲基-5-乙基吡咯、2,5-二甲基-3-乙基吡咯、3,4-二甲基吡咯、3,4-二氯吡咯、2,3,4,5-四氯吡咯、2-乙酰基吡咯等吡咯或者它们的衍生物。作为衍生物,可以举出例如吡咯金属衍生物,作为具体例,可以举出例如吡咯二乙基铝、二吡咯乙基铝、三吡咯铝、吡咯钠、吡咯锂、吡咯钾、(2,5-二甲基吡咯)二乙基铝、二(2,5-二甲基吡咯)乙基铝、三(2,5-二甲基吡咯)铝、(2,5-二甲基吡咯)钠、(2,5-二甲基吡咯)锂、(2,5-二甲基吡咯)钾等。这些之中,特别优选 2,5-二甲基吡咯、(2,5-二甲基吡咯)二乙基铝。(此处,吡咯铝类不属于含铝化合物(c)。并且,含有卤素的吡咯化合物(b)不属于含卤素化合物(d)。)

(含铝化合物(c))

本实施方式使用的含铝化合物(c)可以举出三烷基铝化合物、烷氧基烷基铝化合物、氢化烷基铝化合物等 1 种以上的化合物。例如可以举出三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、二乙基铝乙醇盐、氢化二乙基铝等。其中特别优选三乙基铝。

(含卤素化合物(d))

本实施方式使用的铬系催化剂含有含卤素化合物(d)作为第 4 成分。作为含卤素化合物(d),可以举出例如卤化烷基铝化合物、具有 3 个以上卤原子且碳原子数为 2 以上的直链状卤代烃、具有 3 个以上卤原子且碳原子数为 3 以上的环状卤代烃中的 1 种以上的化合物(卤化烷基铝化合物不属于含铝化合物(c))。例如可以举出氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、1,2,3-三氯环丙烷、1,2,3,4,5,6-六氯环己烷、1,4-二(三氯甲基)-2,3,5,6-四氯苯等。

本实施方式中,乙烯的低聚优选以铬化合物(a)和含铝化合物(c)不预先接触或预先的接触时间短的方式使乙烯和铬系催化剂接触。通过这样的接触方式,能够选择性地进行乙烯的三聚化反应,由原料乙烯以高收率得到 1-己烯。

上述的连续反应形式中的接触方式具体可以举出例如下述的(1)~

(9)。

(1)将催化剂成分(a)、(b)和(d)的混合物、催化剂成分(c)同时各自地导入到反应器中的方法。

(2)将催化剂成分(b)~(d)的混合物、催化剂成分(a)同时各自地供给到反应器中的方法。

(3)将催化剂成分(a)和(b)的混合物、催化剂成分(c)和(d)的混合物同时各自地供给到反应器中的方法。

(4)将催化剂成分(a)和(d)的混合物、催化剂成分(b)和(c)的混合物同时各自地供给到反应器中的方法。

(5)将催化剂成分(a)和(b)的混合物、催化剂成分(c)、催化剂成分(d)同时各自地供给到反应器中的方法。

(6)将催化剂成分(c)和(d)的混合物、催化剂成分(a)、催化剂成分(b)同时各自地供给到反应器中的方法。

(7)将催化剂成分(a)和(d)的混合物、催化剂成分(b)、催化剂成分(c)同时各自地供给到反应器中的方法。

(8)将催化剂成分(b)和(c)的混合物、催化剂成分(a)、催化剂成分(d)同时各自地供给到反应器中的方法。

(9)将各催化剂成分(a)~(d)同时且独立地分别供给到反应器中的方法。

上述的各催化剂成分通常溶解在反应所使用的溶剂中后供给到反应器中。

此处，“铬化合物(a)和含铝化合物(c)不预先接触的方式”意味着不仅反应开始时维持这样的方式，而且其后追加的乙烯和催化剂成分向反应器供给时也维持这样的方式。

另外，对于间歇反应形式，也优选利用相同的方式。

本实施方式使用的铬系催化剂的各构成成分的比例通常是：相对于1摩尔铬化合物(a)，含氮化合物(b)为1摩尔~50摩尔，优选为1摩尔~30摩尔，含铝化合物(c)为1摩尔~200摩尔，优选为10摩尔~150摩尔。另外相对于1摩尔铬化合物(a)，含卤素化合物(d)为1摩尔~50摩尔，优

选为 1 摩尔~30 摩尔。

本实施方式中，对铬系催化剂的用量没有特别的限制，通常每 1 升后述的溶剂中，以铬化合物(a)的铬原子计，其量为 1.0×10^{-7} 摩尔~0.5 摩尔、优选为 5.0×10^{-7} 摩尔~0.2 摩尔、进一步优选为 1.0×10^{-6} 摩尔~0.05 摩尔。

通过使用这样的铬系催化剂，能够以 90%以上的选择率得到乙烯的三聚体即己烯。另外，这种情况下，己烯中 1-己烯所占的比例可以达到 99%以上。

(溶剂)

应用了本实施方式的乙烯低聚物的制造方法中，可以在溶剂中进行乙烯的低聚反应。

对这样的溶剂没有特别的限制，例如可以使用丁烷、戊烷、3-甲基戊烷、己烷、庚烷、2-甲基己烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、2,2,4-三甲基戊烷、十氢化萘等碳原子数为 1~20 的链状饱和烃或脂环式饱和烃；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲苯、四氢化萘等芳香族烃等。另外，还可以使用乙烯低聚物作为溶剂。这些溶剂可以单独使用，也可制成混合溶剂使用。

作为溶剂，特别优选碳原子数为 4~10 的链状饱和烃或脂环式饱和烃。通过使用这些溶剂，能够抑制聚乙烯等聚合物副产物的产生，并且，在使用脂环式饱和烃的情况下，具有得到高的催化剂活性的倾向。

(乙烯低聚物的制造方法)

本发明中的乙烯低聚物是几个乙烯单体结合而成的，具体地说，是指 2~10 个乙烯单体结合而成的聚合物。下面以制造作为乙烯低聚物的乙烯三聚体即 1-己烯为例，对乙烯低聚物的制造方法进行说明。

图 1 是说明本实施方式中的乙烯低聚物的制造流程例的图。图 1 所示的以乙烯为原料的 1-己烯的制造流程例中示出了下述装置：使乙烯在铬系催化剂存在下进行低聚的完全混合搅拌型反应器 10、从由反应器 10 抽出的反应液中分离未反应的乙烯气体的脱气槽 20、使从脱气槽 20 抽出的反应液中的乙烯馏出的乙烯分离塔 30、从由乙烯分离塔 30 抽出的反应

液中分离含有癸烯、十四碳烯以及副产物聚合物的溶液(以下记作 HB(高沸物))的高沸分离塔 40 和蒸馏从高沸分离塔 40 的塔顶抽出的反应液并使 1-己烯馏出的己烯分离塔 50。

另外,还设置了压缩机 17,其通过循环配管 21 将在脱气槽 20 和冷凝器 16 分离出的未反应乙烯循环到反应器 10 中。

此外,本实施方式中的高沸物含有大量的作为乙烯低聚反应的副产物的癸烯、十四碳烯和副产物聚合物,还含有微量的催化剂成分。

图 1 中,作为反应器 10,可以举出例如设置有搅拌机 10a、折流板(baffle)、套等的现有公知形式的反应器。作为搅拌机 10a,叶轮、三叶后弯式桨(pfaudler)、螺旋桨、涡轮等形式的搅拌桨叶可以与平板、圆筒、U 形盘管(hairpin coil)等折流板组合使用。

如图 1 所示,从乙烯供给配管 12a 经压缩机 17 和第 1 供给配管 12,向反应器 10 连续供给乙烯。此处,压缩机 17 例如是 2 段压缩方式的情况下,通过将循环配管 31 与第 1 段连接,循环配管 21 与第 2 段连接,能够减少耗电。另一方面,经催化剂供给配管 13a,从第 2 供给配管 13 供给铬化合物(a)和含氮化合物(b),从第 3 供给配管 14 供给含铝化合物(c),从第 4 供给配管 15 供给含卤素化合物(d)。另外,从第 2 供给配管 13 将乙烯低聚反应所使用的溶剂供给到反应器 10 中。

本实施方式中,反应器 10 中的反应温度通常为 $0^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$,优选为 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $80^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 。

另外,反应压力的范围通常为常压 $\sim 250\text{kgf/cm}^2$,优选为 $5\text{kgf/cm}^2\sim 150\text{kgf/cm}^2$,进一步优选为 $10\text{kgf/cm}^2\sim 100\text{kgf/cm}^2$ 。

另外,乙烯的三聚化反应优选按反应液中的 1-己烯与乙烯的摩尔比((反应液中的 1-己烯)/(反应液中的乙烯))达到 $0.05\sim 1.5$ 、特别是 $0.10\sim 1.0$ 那样进行。即,连续反应的情况下,优选调整催化剂浓度、反应压力以及其他条件,使反应液中的乙烯和 1-己烯的摩尔比达到上述范围;间歇反应的情况下,优选在摩尔比处于上述范围的时刻,中止反应。通过如此控制,能够抑制沸点高于 1-己烯的副产物成分的产生,能够进一步提高 1-己烯的选择率。

接着,对于从反应器 10 的底部经配管 11 连续地抽出的反应液,乙烯的三聚化反应在由失活剂供给配管 11a 供给的失活剂的作用下停止,所述反应液被供给到脱气槽 20。在脱气槽 20,未反应的乙烯从上部排出,经循环配管 21、冷凝器 16、压缩机 17 和第 1 供给配管 12 循环供给到反应器 10 中。另外,从脱气槽 20 的槽底抽出未反应乙烯被排出后的反应液。

脱气槽 20 的运转条件通常如下。温度为 $0^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$,优选为 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$;压力为常压 $\sim 150\text{kgf/cm}^2$,优选为常压 $\sim 90\text{kgf/cm}^2$ 。

接着,在脱气槽 20 排出了未反应乙烯后的反应液被从脱气槽 20 的槽底抽出,经配管 22 供给到乙烯分离塔 30 中。在乙烯分离塔 30,通过蒸馏从塔顶部馏出乙烯,该乙烯经循环配管 31 和第 1 供给配管 12 被循环供给到反应器 10 中。另外,从塔底部抽出除去了乙烯后的反应液。

乙烯分离塔 30 的运转条件通常如下。塔顶部压力为常压 $\sim 30\text{kgf/cm}^2$,优选为常压 $\sim 20\text{kgf/cm}^2$,另外回流比(R/D)通常为 $0\sim 500$,优选为 $0.1\sim 100$ 。

接着,在乙烯分离塔 30 馏出乙烯后的反应液被从乙烯分离塔 30 的塔底抽出,经配管 32 供给到高沸分离塔 40 中。在高沸分离塔 40,从塔顶经配管 41 抽出含有作为乙烯低聚物的 1-己烯的馏出物。另外,从塔底抽出 HB(高沸物),并将其供给到后述的蒸发分离器(未图示)中。需要说明的是,对于蒸发分离器中的高沸物的处理将在下文中描述。

高沸分离塔 40 的运转条件通常如下。塔顶部压力为 $0.1\text{kgf/cm}^2\sim 10\text{kgf/cm}^2$,优选为 $0.5\text{kgf/cm}^2\sim 5\text{kgf/cm}^2$,另外回流比(R/D)通常为 $0\sim 100$,优选为 $0.1\sim 20$ 。

接着,从高沸分离塔 40 的塔顶抽出的含有 1-己烯的馏出物经配管 41 供给到己烯分离塔 50 中。在己烯分离塔 50,蒸馏出来的 1-己烯从塔顶经配管 51 馏出。并且,从己烯分离塔 50 的塔底抽出庚烷,该庚烷经溶剂循环配管 52 被储存在溶剂桶 60 中,该庚烷进一步经第 2 供给配管 13 作为反应溶剂被循环供给到反应器 10 中。

己烯分离塔 50 的运转条件通常如下。塔顶部压力为 $0.1\text{kgf/cm}^2\sim$

10kgf/cm², 优选为 0.5kgf/cm²~5kgf/cm², 另外回流比(R/D)通常为 0~100、优选为 0.1~20。

(蒸发分离器)

下面说明对从高沸分离塔 40 的塔底抽出的高沸物进行的处理。

图 2 是说明利用蒸发分离机蒸发分离高沸物的流程例的图。图 2 所示的蒸发分离的流程例中给出了蒸发分离器 70、储液罐 80 和齿轮泵 80c, 所述蒸发分离器 70 在对从所述的高沸分离塔 40(参照图 1)的塔底抽出的高沸物进行浓缩的同时, 分离出高沸物中的癸烯, 所述储液罐 80 存放癸烯被分离后的含有被浓缩的十四碳烯和副产物聚合物的高粘度高沸物残留物即残液, 所述齿轮泵 80c 将残液排出。

另外, 如图 2 所示, 还设置了冷凝器 81, 其使通过蒸发分离器 70 从高沸物蒸发分离的气态癸烯液化。

此处, 对于蒸发分离器 70 没有特别限定, 可以使用现有公知的各种蒸发分离器。可举出例如填充塔、具有相对于圆筒内型的传热面旋转的刮取桨等的薄膜式蒸发器、润湿壁式蒸发器等。本实施方式中, 作为蒸发分离器 70, 使用能在更短时间进行高度浓缩的薄膜式蒸发器。

图 2 中, 从所述的高沸分离塔 40(参照图 1)的塔底 A 经配管 42 抽出的已经蒸馏分离了含有 1-己烯的成分的高沸物被供给到蒸发分离器 70 中, 在规定的操作条件下, 高沸物中的癸烯被蒸发分离出去。

随着癸烯被蒸发分离出去, 供给到蒸发分离器 70 中的高沸物被浓缩。浓缩中, 浓缩到下述的程度: 残液中所含有的十四碳烯的浓度达到 5 重量%以上, 优选为 10 重量%以上。但是, 为了提高浓缩率(癸烯回收率)而在过高的温度条件或长时间进行热处理时, 促进催化剂成分的分解, 蒸发分离的癸烯中卤素化合物等的混入量趋于增大。

作为催化剂残渣的热分解所产生的氯化合物, 有 1-氯-2-乙基己烷、氯癸烷、氯十二烷等。

分析时, 利用具有原子发光检测器(氯原子)的气相色谱仪进行分析。根据包括氯原子的峰的总面积计算出氯浓度。

此处, 本实施方式中, 对于已蒸馏分离出了乙烯低聚物的高沸物,

利用蒸发分离器 70, 按满足下述通式(1)的方式蒸发分离高沸物中的癸烯。

通过利用蒸发分离器 70, 按满足下述通式(1)的方式从高沸物中蒸馏分离出癸烯, 能够将蒸发分离出的癸烯中所含有的卤素量控制在其相对于供给到蒸发分离器 70 的高沸物中所含有的卤素总量的分解率为 10%以下。

$$\theta/1.2\text{EXP}(800/T) \leq 1 \quad (1)$$

通式(1)中, T 为残液的温度($^{\circ}\text{C}$), θ 为残液在蒸发分离器中的停留时间(分钟)。

通式(1)表示浓缩高沸物时抑制含氯的催化剂残渣因热分解导致的氯化化合物的生成而需要满足的高沸物在蒸发分离器中的温度和停留时间的关系, 用 $r=k\theta$ (k : 速度常数、 θ : 停留时间) 定义分解所产生的氯化化合物的生成反应速度 r , 速度常数 k 对生成反应的温度具有依赖性, 用阿累尼乌斯方程式表示的该依存性是通式(1)中的 $1.2\text{EXP}(800/T)$ 项。因此, 氯化化合物的分解速度式用 $r=k' \times 1.2\text{EXP}(800/T)\theta$ 表示, 这意味着如果确定了温度 T 和停留时间 θ , 则能够抑制氯化化合物的分解。

此处, 图 3 是说明本实施方式中进行蒸发分离操作的通式(1)的范围的图。即, 如图 3 所示, 以残液的温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 为横轴, 以残液在蒸发分离器 70 和储液罐 80 的停留时间 θ (分钟)为纵轴时, 进行蒸发分离器 70 和储液罐 80 中的蒸发分离操作时, 满足上述通式(1)的范围是图 3 中用斜线表示的区域。

本实施方式中, 以满足上述的条件关系为前提, 蒸发分离器 70 和储液罐 80 中用于蒸发分离高沸物中的癸烯的温度 T 通常为 $80^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$, 优选为 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。进行蒸发分离的温度过高时, 具有促进残液中的铬系催化剂等的分解的倾向。

另外, 在满足上述通式(1)的关系的前提下, 蒸发分离器 70 中用于蒸发分离高沸物中的癸烯的残液停留时间 θ 通常为 10 分钟 $\sim$ 1600 分钟之间, 优选为 5 分钟 $\sim$ 60 分钟。停留时间 θ 过长时, 随着残液的浓缩的进行, 蒸发分离器 70 的传热面具有被污染的倾向。

蒸发分离器 70 中蒸发分离出的气态癸烯经配管 80a 被输送到冷凝器

81。在冷凝器 81 被冷却的液态癸烯被输送到 B 并在 B 回收该癸烯。

此外，储存在储液罐 80 的高粘度残液因所含有的副产物聚合物的可塑性而从储液罐 80 的底部流落，并通过齿轮泵 80c 作为工业废弃物 C 废弃。

实施例

下面基于实施例更具体地说明本发明。需要说明的是，只要不脱离本发明的要点，本发明并不限于下述的实施例。

(参考例 1)

如图 1 所示，在具有反应器 10、冷凝器 16、脱气槽 20、乙烯分离塔 30、高沸分离塔 40、己烯分离塔 50 和储存循环溶剂的溶剂桶 60 的工艺中进行下述的乙烯的连续低聚反应。

乙烯方面，通过压缩机 17，从第 1 供给配管 12 将从脱气槽 20 和乙烯分离塔 30 分离的未反应的乙烯与从乙烯供给配管 12a 供给的新的乙烯一同向反应器 10 连续供给。

另外，溶剂方面，将在己烯分离塔 50 分离回收的正庚烷溶剂经溶剂桶 60(2kgf/cm²氮密封)以 40L/Hr 的流量从第 2 供给配管 13 向反应器 10 连续供给。

接着，催化剂方面，从催化剂供给配管 13a 经第 2 供给配管 13，以 0.1L/Hr 的流量向反应器 10 连续供给含有 2-乙基己酸铬(III) (a)和 2,5-二甲基吡咯(b)的正庚烷溶液。

另外，从第 3 供给配管 14 以 0.03L/Hr 的流量向反应器 10 连续供给三乙基铝(c)的正庚烷溶液。另外，以 0.02L/Hr 的流量，从第 4 供给配管 15 向反应器 10 连续供给六氯乙烷(d)的正庚烷溶液。

需要说明的是，催化剂各成分的摩尔比为(a):(b):(c):(d)=1:6:40:4。另外，催化剂各成分的溶液从以 2kgf/cm²氮密封的罐(未图示)供给。

反应器 10 中的乙烯的连续低聚反应的反应条件为 120℃×51kgf/cm²。

从失活剂供给配管 11a 向从反应器 10 连续抽出的反应液中以 0.005L/Hr 的流量添加 2-乙基己醇作为金属增溶剂后，依次用脱气槽 20、乙烯分离塔 30、高沸分离塔 40、己烯分离塔 50 进行处理。

此处,用气相色谱仪(GC)对从高沸分离塔 40 的塔底抽出的高沸物进行分析,其中癸烯为 95 重量%、十四碳烯为 2 重量%,余分为 3 重量%,余分是 GC 未检测出的副产物聚合物和催化剂成分等其他物质。

(实施例 1~实施例 5、比较例 1~比较例 5)

<高沸物原料的制备>

在氮气下,向 300mL 的 SUS 制高压釜中加入 94mL 铬系催化剂(1.25g-Cr/L,预先将三 2-乙基己酸铬(0.243mmol)、2,5-二甲基吡咯(1.46mmol)、三乙基铝(1.46mmol)在庚烷溶剂中进行调整而得到的铬系催化剂)、9.4mL 三乙基铝(100g/L)的庚烷溶液、31.2mL 六氯乙烷(7.37g/L)的庚烷溶液和 6.8mL 庚烷。关闭高压釜后,升温到 140℃,加热 1 小时。其后,加入 4.27mL 的 2-乙基己醇,使催化剂失活后,进一步在 160℃加热 6 小时。其后,降温到 95℃,在高压釜内流通氮气的条件下,蒸馏除去庚烷,干燥到催化剂成分干固。以如此得到的固体物质作为高沸物原料。

<试样制备>

接着,在氮气下,向 4mL 的 SUS 制小型容器中加入 2mL 的 1-癸烯和 0.2g 上述制备的催化剂固体物质。刚加料后的 1-癸烯溶液中的氯浓度为零。

<热处理实验>

将如此制备的试样的容器密闭后,将小型容器埋浸在控温在规定的处理温度 T(℃)的沙浴中,上下振荡,对内容液进行搅拌下,进行规定的处理时间 θ (分钟)的热处理。其后,在水浴中用水没过小型容器进行冷却。

使用具有原子发光检测器的气相色谱仪(AED/GC)在下述的条件下对处理后液体的溶液中的氯浓度进行分析。

分析装置: 气相色谱仪(Agilent 6890)

原子发光检测器(氯原子) Agilent G2350A(Cl 479nm)

Supelcowax-10 强极性 0.32mm 60m 0.25 μ m

测定条件: 气体 He=40cm/s

注入口温度 250℃

柱温 50℃→200℃ 10℃/min

用于氯浓度定量的标准化利用三氯乙烯的补给液进行。试样分析中，根据包括氯原子的峰的总面积计算出氯浓度。此外，本实验中，作为氯成分，检测到了 1-氯-2-乙基己烷、3-氯癸烷等。另一方面，加入的原料中的氯浓度根据含氯化化合物的加入量计算，处理后的全部的氯存在于液体中的情况下计算出的氯浓度为 285 重量 ppm。分解率(%)用样品的氯浓度分析值(wtppm)/285wtppm 来计算。对于在与上述相同的条件下制备的试样，改变处理温度 T(℃)和处理时间 θ (分钟)进行试验，满足所述式(1)条件的为实施例 1~5、不满足式(1)的条件为比较例 1~5，并将结果归总示于表 1。此外，表 1 中的“通式(1)的左边”是指将该实验中的处理温度 T(℃)和处理时间 θ (分钟)分别带入到所述的式(1)的残液的温度 T(℃)和停留时间 θ (分钟)而得到的左边的计算结果。

[表 1]

		处理温度 T(℃)	处理时间 θ (分钟)	处理后 氯的总浓度 (wtppm)	分解率 (%)	通式(1) 的左边	高沸原料中氯的总浓度 (wtppm)
实 施 例	1	120	200	11	3.9	0.14	285
		120	500	11	3.9	0.35	
	2	140	200	20	7.0	0.38	
	3	170	5	12	4.2	0.03	
	4	200	5	5	1.8	0.06	
		200	30	20	7.0	0.36	
	5	230	5	21	7.4	0.10	
比 较 例	1	120	1600	30	10.5	1.12	285
	2	140	800	100	35.1	1.54	
	3	170	180	30	10.5	1.01	
	4	200	180	56	19.6	2.14	
	5	230	180	115	40.3	3.72	

由表 1 所示的结果可知，以满足所述的通式(1)的处理温度 T(℃)和处理时间 θ (分钟)对上述试样进行热处理时，高沸物原料所含有的氯的分解少。

此外，所述的试样中含有参考例 1 中的从高沸分离塔 40 的塔底抽出的高沸物所含有的催化剂成分的约 10 倍量的催化剂成分，由表 1 所示的结果可知，通过以满足所述的通式(1)的方式对参考例 1 的高沸物进行蒸发分离(实施例 1~实施例 5)，所回收的癸烯中所含有的氯量减少，并且，

可以期待将其相对于蒸发分离操作前的高沸物所含有的氯量的分解率抑制在 10%以下的效果。

另一方面，进行不满足所述的通式(1)的蒸发分离操作时(比较例 1～比较例 5)，回收的癸烯中所含有的氯量增大。

上面参照特定的实施方式详细说明了本发明，但本领域技术人员清楚，在不脱离本发明的精神和范围的条件下可以进行各种变化和修饰。

本申请基于 2006 年 12 月 28 日申请的日本专利申请(日本特愿 2006-356464)，因此以参考的形式将其内容引入本说明书。

产业上的可利用性

根据本发明，能够从已分离出了未反应乙烯、1-己烯、溶剂的残液(也称高沸物、高沸点副产物液)中回收铬系催化剂的分解产物的含量少的癸烯。因此，本发明的工业价值明显。

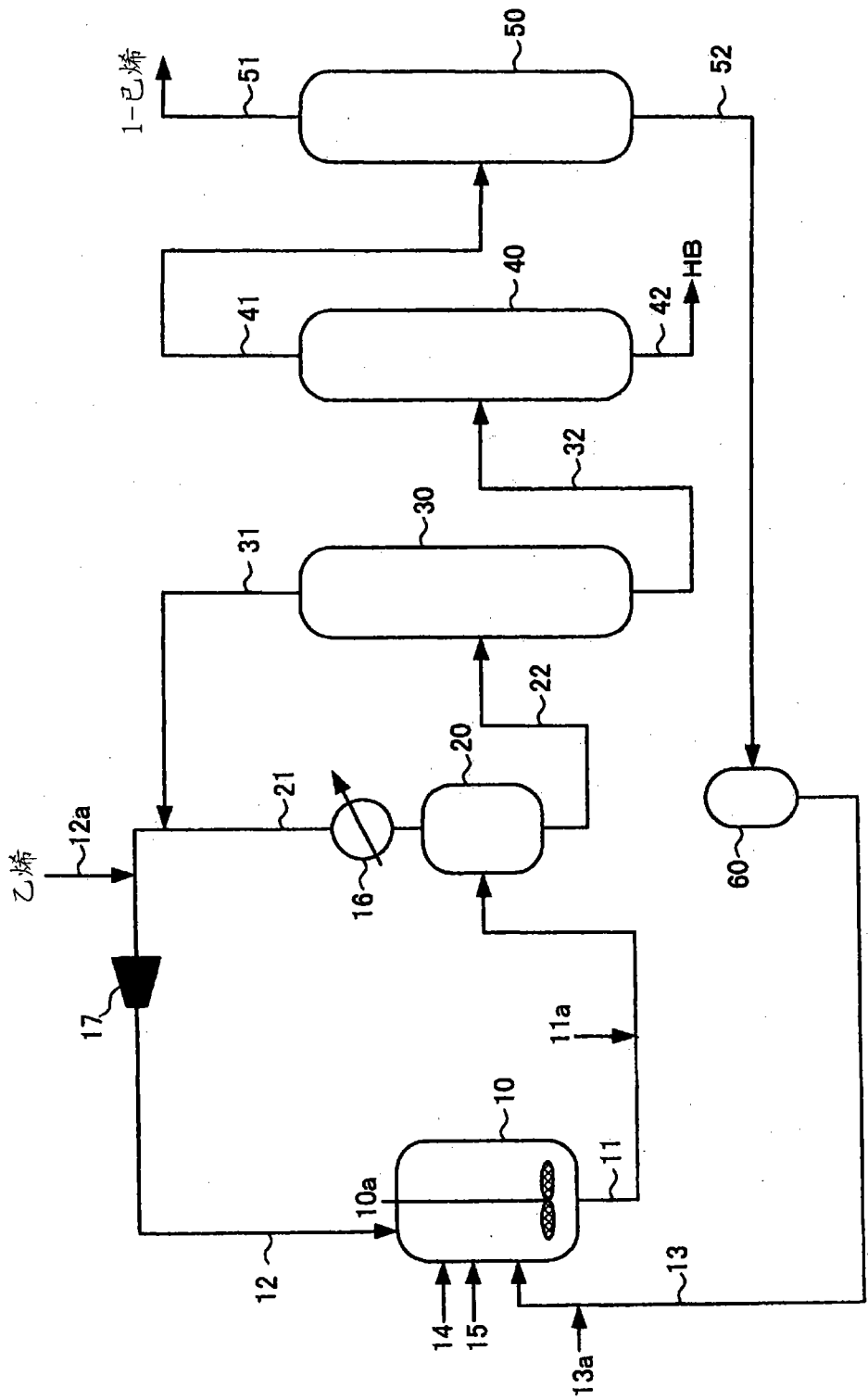


图1

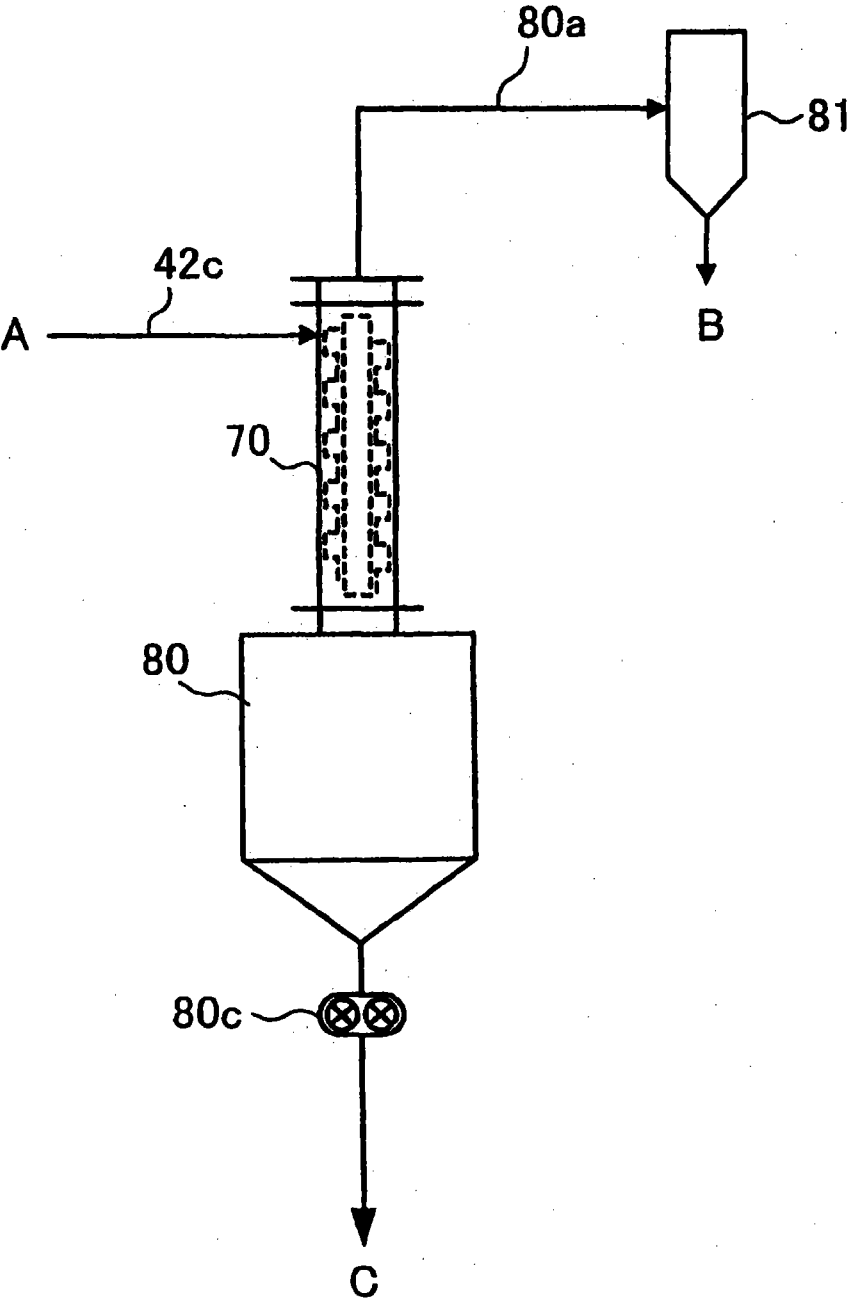


图2

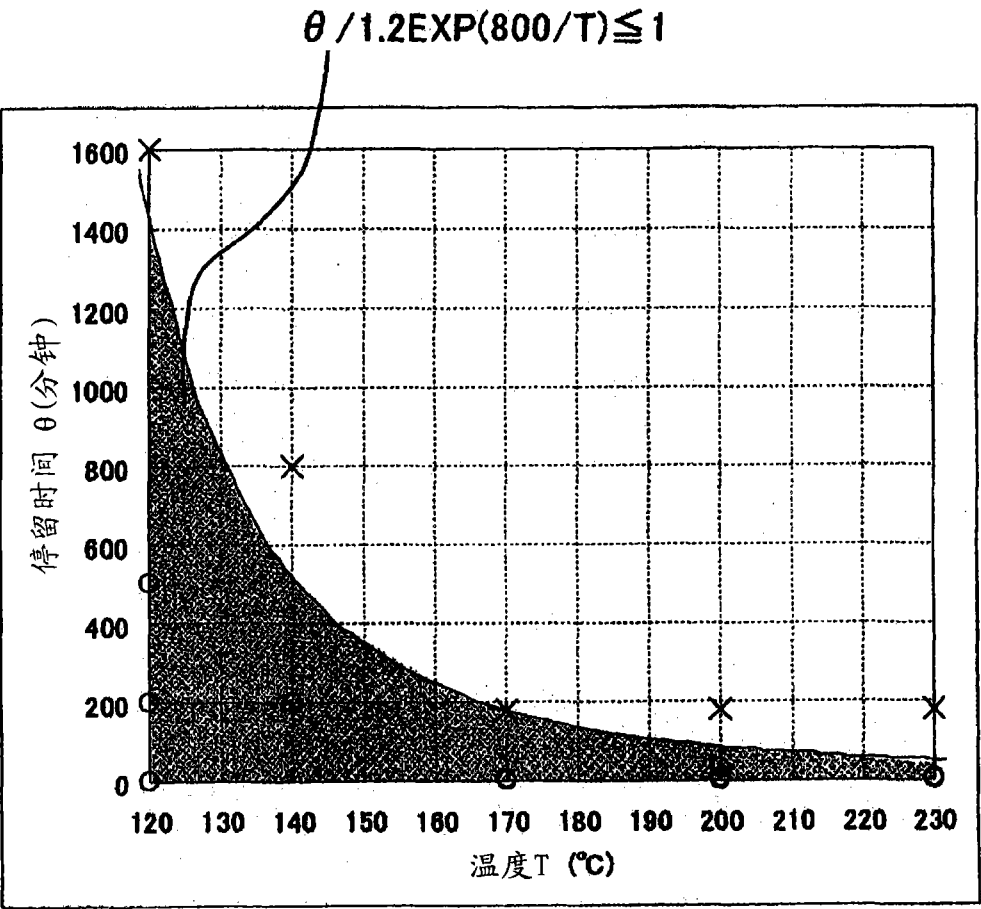


图 3