



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105753622 B

(45)授权公告日 2019.01.29

(21)申请号 201610112455.1

(22)申请日 2009.01.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105753622 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(30)优先权数据
08001677.7 2008.01.30 EP

(62)分案原申请数据
200980103593.1 2009.01.07

(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 W·穆勒 P·M·弗里茨
H·博尔特 A·韦莱恩霍费尔
F·温克勒 U·罗森塔尔
H-J·赞德尔 N·泊依勒克
B·H·穆勒 K-H·霍夫曼
H·弗瑞兹 C·陶布
A·梅兹温克尔 R·斯科尼迪尔

A·沃尔 A·伏加尔 F·莫萨
M·阿尔-哈茨米 S·帕拉卡尔
A·阿尔-阿耶德 S·阿尔-厄泰比
M·扎胡

(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 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.
C07C 2/22(2006.01)
C07C 2/26(2006.01)
C07C 11/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 1122130 A,1996.05.08,
CN 1122130 A,1996.05.08,
CN 1197783 A,1998.11.04,
CN 1107828 A,1995.09.06,
US 4783573 A,1988.11.08,

审查员 臧丽红

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

制备线性 α -烯烃的方法

(57)摘要

本发明涉及一种在溶剂和均相催化剂的存在下通过乙烯低聚来制备线性 α -烯烃(LAO)的方法,该方法包括以下步骤:(i)将乙烯、溶剂和催化剂进料到一个低聚反应器中,(ii)使乙烯在该反应器中低聚,(iii)通过一个反应器出口管道系统从反应器中排出含有溶剂、线性 α -烯烃、乙烯和催化剂的反应器出口物流,(iv)将反应器出口物流转移到一个催化剂失活和除去步骤中,和(v)使反应器出口物流中的催化剂失活并将其除去,该方法的特征在于,将至少一种有机胺添加到所述低聚反应器和/或所述反应器出口管道系统中。

1. 一种在通过乙烯低聚来制备线性 α -烯烃(LAO)的过程中防止结垢和堵塞的方法,所述乙烯低聚在溶剂和均相催化剂的存在下进行,所述制备线性 α -烯烃(LAO)的过程包括以下步骤:

(i) 将乙烯、溶剂和催化剂进料到一个低聚反应器中,

(ii) 使乙烯在该反应器中低聚,

(iii) 通过一个反应器出口管道系统从反应器中排出含有溶剂、线性 α -烯烃、乙烯和催化剂的反应器出口物流,

(iv) 将反应器出口物流转移到一个催化剂失活和除去步骤中,和

(v) 使反应器出口物流中的催化剂失活并将其除去,

其特征在于,将至少一种有机胺添加到所述低聚反应器和/或所述反应器出口管道系统中,其中将有机胺通过蒸馏、萃取或吸附从反应器出口物流中除去,并使除去的有机胺循环进入反应器出口管道体系中,所述有机胺在含有线性 α -烯烃的有机相中可溶并且所述有机胺在水中或水与苛性剂的混合物中不溶或具有低溶解度,

其中在将所述催化剂进料到低聚反应器之前,使所述有机胺与所述催化剂进行混合,并且所述催化剂含有一种有机酸的锆盐和一种有机铝化合物,所述有机酸的锆盐为四异丁酸锆,所述有机铝化合物为三氯化乙基铝。

2. 权利要求1的方法,其特征在于,所述胺连续添加。

3. 权利要求1或2的方法,其特征在于,所述有机胺为伯胺、仲胺、叔胺或环状胺。

4. 权利要求1或2的方法,其中所除去的有机胺与溶剂一起循环进入反应器出口管道系统中。

5. 权利要求1或2的方法,其中将所添加的胺溶解在一种溶剂中。

6. 权利要求中1或2的方法,其中将所述胺在反应器出口管道系统中与反应器出口物流通过一种混合装置进行混合。

7. 权利要求1或2的方法,其中所述催化剂通过苛性剂失活。

8. 权利要求1或2的方法,其中所述胺的沸点与所用溶剂的沸点相差不多于 20°C 。

9. 权利要求1的方法,其特征在于,所述有机胺的添加量为 $0.1\text{--}2.0\text{mol}$ 氯当量。

10. 权利要求1的方法,其特征在于,所述有机胺的添加量为 $0.5\text{--}1.0\text{mol}$ 氯当量。

制备线性 α -烯烃的方法

[0001] 本申请是2009年1月7日提交的名称为“制备线性 α -烯烃的方法”的200980103593.1发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种制备线性 α -烯烃(LAO)的方法。

背景技术

[0003] 使用一种均相催化剂使乙烯低聚的方法是公知的。例如,DE 4338414C1公开了一种使乙烯低聚从而得到一种线性 α -烯烃的方法,其中使用一种含一种锆组分和一种铝组分的催化剂使乙烯在一个空的管式反应器中进行催化转化。该方法以一种连续的方式有利地进行,其中得到气态和液态的出口物流。所述液态出口物流通常含有溶剂、催化剂、溶解的乙烯和线性 α -烯烃。所述催化剂可优选通过苛性剂而失活,但是现有技术中也已知其他淬灭剂例如水、醇或脂肪酸。优选地,将失活的催化剂从含有溶剂、乙烯和 α -烯烃的相中提取出。

[0004] 该现有技术的一个缺点为,在催化剂失活和催化剂除去步骤过程中,形成了可催化LAO进行异构化的HCl,这是不希望的。由于大量HCl的存在,而只能得到有限纯度的所需LAO产物。此外,低聚对非故意的失控反应的敏感性相当高。此外,得到的LAO产物仅具有有限的热稳定性。此外,在低聚反应器和反应器出口管道系统中可能会发生副反应,例如由痕量的高分子量线性 α -烯烃造成结垢、堵塞,这可对产物质量产生影响。在催化剂的失活和除去步骤中,还可存在线性 α -烯烃的混合效率有限和腐蚀性方面的问题。

发明内容

[0005] 因此,本发明的一个目标是提供一种制备线性 α -烯烃的方法,该方法克服了现有技术的缺陷,尤其是提供一种避免在催化剂失活过程中形成HCl并得到具有高纯度和热稳定性的LAO产物的方法,其中基本避免了低聚反应器中的副反应。

[0006] 该目标通过一种在溶剂和均相催化剂的存在下由乙烯低聚来制备线性 α -烯烃(LAO)的方法而实现,所述方法包括以下步骤:

[0007] (i) 将乙烯、溶剂和催化剂进料到一个低聚反应器中,

[0008] (ii) 使乙烯在该反应器中低聚,

[0009] (iii) 通过一个反应器出口管道系统从反应器中排出含有溶剂、线性 α -烯烃、乙烯和催化剂的反应器出口物流,

[0010] (iv) 将反应器出口物流转移到一个催化剂失活和除去步骤中,和

[0011] (v) 使反应器出口物流中的催化剂失活并将其除去,

[0012] 该方法的特征在于,将至少一种有机胺添加到所述低聚反应器和/或所述反应器出口管道系统中。

[0013] 优选地,在将所述催化剂组分装料到低聚反应器中之前,使所述胺与所述催化剂

组分进行混合。

[0014] 优选连续地添加所述胺。

[0015] 所述有机胺可为伯胺、仲胺、叔胺或环状胺。

[0016] 在一个实施方案中,所述有机胺在含线性 α -烯烃的有机相中可溶。

[0017] 还优选的是,有机胺在水中或在水与苛性剂的混合物中不溶或具有低溶解度。

[0018] 所述有机胺可优选从反应器出口物流中或者一种或多种产物中通过蒸馏、萃取或吸附而除去。

[0019] 在一个最优选的实施方案中,所除去的有机胺循环进入反应器中和/或反应器出口管道系统中,优选与溶剂一起循环进入。

[0020] 添加的胺可溶解在一种溶剂中,优选甲苯或线性 α -烯烃馏分或线性 α -烯烃产物中。

[0021] 另外便利的是,将胺在反应器出口管道系统中与反应器出口物流通过混合装置进行混合,所述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混合喷嘴(ventury mixing nozzle)。

[0022] 在另一个实施方案中,在将催化剂和胺装料到低聚反应器中之前,使该胺与催化剂组分混合。

[0023] 还优选的是,催化剂通过苛性剂而失活。

[0024] 在一个实施方案中,所述胺的沸点与所用溶剂的沸点相差不多于 20°C 、优选不多于 10°C 、优选不多于 5°C 。

[0025] 优选所述催化剂含有一种有机酸的锆盐和至少一种有机铝化合物。

[0026] 更优选的是,所述锆盐具有式 $\text{ZrCl}_{4-m}\text{X}_m$,其中 $\text{X}=\text{OCOR}$ 或 $\text{OSO}_3\text{R}'$, R 和 R' 独立地为烷基、烯基或苯基,并且其中 $0 < m < 4$ 。

[0027] 还优选的是,有机胺的添加量为 $0.1\text{--}2.0\text{mol}$ 氯当量,优选 $0.5\text{--}1.0\text{mol}$ 氯当量。

[0028] 还优选提出的是,至少一种铝化合物具有通式 $\text{R}^1_n\text{Al}_{3-n}$ 或 $\text{Al}_2\text{Y}_3\text{R}^1_3$,其中 R^1 代表一个具有 $1\text{--}20$ 个碳原子的烷基, Y 代表 Cl 、 Br 或 I , n 为 $1 < n < 2$ 范围内的任意数值。

[0029] 令人惊讶的是,发现通过使用本发明方法,即将一种有机胺添加到低聚反应器和/或反应器出口管道系统中,可以避免现有技术的缺点。

[0030] 详言之,在催化剂失活和除去步骤过程中没有观测到 HCl 的形成。另外,由于不存在 HCl ,得到了纯度增加的 LAO 产物。而且,实现了反应稳定性的改进,即由于胺起到了反应调节剂的作用,因此对反应失控的敏感性减小。由于抑制了除去区域中的酸催化的副反应(不存在酸性位点),因此 LAO 产物还具有增加的热稳定性。

[0031] 还认识到,将适当量的胺定量添加到反应器出口管线中能完全防止反应器出口管道系统的结垢和堵塞。甚至更令人惊讶的是,发现部分结垢或堵塞的出口管线可通过使用加入胺的适当流速而除去堵塞。另外,在将所述催化剂组分装料到低聚反应器中之前,使胺与催化剂组分混合能增加产物纯度和降低低聚反应器中的结垢/堵塞。

[0032] 还发现,抑制了低聚反应器和反应器出口管道系统中的副反应。

[0033] 最后,在催化剂失活和除去步骤中, LAO 和苛性剂的混合体系中的混合效率增加,这可能是由于胺的表面活性剂效应。

[0034] 在一个最优选的方法中,将有机胺通过蒸馏、萃取或吸附从反应器出口物流中除

去,然后使除去的有机胺循环进入反应器和/或反应器出口管道系统中。可优选与一种溶剂一起循环,但最优选与LA0产物的一种馏分、最优选C10-C12馏分一起循环。定量添加的胺的回收和循环显著改进了该方法的经济性,因为显著降低了胺的成本。引入的新鲜胺几乎没有任何成本,而仅需少量的补充物流来填补设备中的任何损耗。

[0035] 优选地,使用在含有线性 α -烯烃的有机相中具有良好的可溶性而在水或水与苛性剂的混合物中不具有或仅具有较小溶解度的有机胺。例如,包含酸性基团的胺是不适宜的,例如氨基酸、单乙基胺(MEA)、二乙基胺(DEA)等。

具体实施方式

[0036] 本发明方法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清楚看到。

[0037] 使用一种含一种锆组分和一种铝组分的催化剂在一个适宜的反应器中使乙烯低聚,所述反应器例如空的管式反应器,如DE 4338414C1中所公开。适宜的锆组分为四异丁酸锆,适宜的铝组分为三氯化乙基铝。

[0038] 所述低聚在本领域已知的条件(温度、压力等)下进行。将乙烯、溶剂和催化剂引入。将液态有机出口物流从反应器中排放到含有溶剂(例如甲苯)、催化剂、溶于溶剂中的乙烯和线性 α -烯烃的反应器出口管道系统中。该液态有机出口物流被转移到一个催化剂失活和除去区域中。所述催化剂通过苛性剂而失活并从所述出口物流中除去。所述苛性剂相可含有碱金属氢氧化物,优选NaOH和/或KOH。所述反应器含有一个用于将有机胺进料到低聚反应器中的进料管线和/或一个用于将有机胺进料到反应器出口管道系统中的进料管线。所添加的胺可例如与催化剂组分在低聚反应器的外面进行混合,然后可共同进料到该反应器中。另外或者作为替代地,可将添加到反应器出口管道系统中的胺与反应器出口物流通过一种混合装置进行混合,所述混合装置例如静态混合器、动态混合器、超声混合器或文丘里混合喷嘴。

[0039] 所述胺可流经用于将线性 α -烯烃分离为各单独馏分的LA0设备的分离单元,最终进入一种或多种产物中,然后将其从该产物中例如通过蒸馏、萃取或吸附而除去。

[0040] 在另一个实施方案中,在将出口物流分离为各单独馏分之前,可已经将胺亦通过蒸馏、萃取或吸附从反应器出口物流中除去。

[0041] 所述胺可以以一次性的操作方式使用。

[0042] 优选地,所述胺可通过任何方式回收(例如通过蒸馏或萃取)并可循环进入低聚反应器或反应器出口管道系统中。

[0043] 在一个更详细的实施例中,将由LA0设备的分离区域循环出的3-乙基-庚基-胺和LA0的混合物定量添加到LA0反应器出口管线中。调节定量添加的量以达到1000重量ppm的胺浓度。

[0044] 将沸点在C10和C12LA0产物之间的胺,与全部的LA0馏分一起,输送到LA0设备的分离区域中。

[0045] 在所述分离区域中,将所述胺通过常规的蒸馏从LA0产物中除去。C10和C12产物中剩余的痕量胺根据所需的产品规格通过适当的吸附剂除去。不需要生产纯的胺馏分,因为胺会循环进入LA0反应器中,即循环物流为3-乙基-庚基-胺和C10和C12LA0的混合物。

[0046] 将胺贮存容器中的少量胺补充物流进料到胺体系中以补偿任何的胺损耗。因此,

提供分离区域以将胺从LAO产物中除去,并且任选地,还将LAO产物分离成各单独馏分以进一步加工。优选地,所述分离区域在催化剂失活和除去步骤之后。

[0047] 在通过乙烯低聚而制备线性 α -烯烃的方法中加入添加有机胺的步骤可得到上文概述的优点。

[0048] 在上文描述中和权利要求书中单独地和以其任意结合形式公开的特征可均为可作为以其不同的形式来实现本发明的素材。