

303369

公告本

申請日期	83.12.02
案 號	83111230
類 別	COSF = 100, 4/50 Int.·Cl ⁶

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

303369

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	抑制用于烯烴製造之三聚合作用觸媒系統活性之方法
	英 文	PROCESS TO INHIBIT ACTIVITY OF TRIMERIZATION CATALYST SYSTEM USED IN OLEFIN PRODUCTION
二、發明 人	姓 名	1. 馬克·E·拉雪爾 2. 傑佛瑞·W·佛里門 3. 羅納德·D·克納森
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市查培爾山路2516號 2. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市柯隆尼區5517號 3. 美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市草地巷1412號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商飛利浦石油公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國屋拉荷馬州巴特勞斯維爾市
	代 表 人 姓 名	傑·伊·菲利普斯

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1994.2.18 案 號 : 08/199,861 , ☐ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 :

, 寄 存 日 期 :

, 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

86.2.19 修正
年 月 日 補充

本發明係關於烯烴製造和觸媒回收和再生。

烯烴主要是 α -烯烴有許多用途，除了做為特定化學品用途外， α -烯烴用在聚合過程，是單體或者共同單體來製造聚烯烴或聚合物。不幸的是在製造烯烴時，一種明顯的反應副產品可能是一種聚合物質。製造烯烴產生的聚合物對製程和反應器不利因為在反應器內壁或其他部份可能會增加聚合物而抑止熱傳導。同時，整個過程或反應器中任何生成的聚合物必須從烯烴產品流中分離，而且/或會形成一種低分子量聚合物造成一種黏而像膠的物質。

因此，本發明提供一種方法有效的鈍化、抑止、以及/或"停止"烯烴製造三聚合作用觸媒，或者在烯烴製造過程中停止聚合物生成。

本發明也處理從產品流中除去烯烴製造的觸媒。

本發明更進一步處理觸媒副產品的回收和/或再生。

根據本發明，提供了一種方法可以鈍化用於製造烯烴的觸媒，其包括階段性步驟以酒精來接觸反應器流出物流；除去並回收任何所要的烯烴產品；加入一個水性鹼到反應器流出物流中，也就是不含烯烴的部份；除去固體產品，也就是反應器流出物流中的沈澱物；分開有機和水相；同時加入酸到水相中並回收沈澱物。

觸媒系統

根據本發明可用的觸媒系統包括鉻源，含吡咯化合物以及金屬烷基，所有這些和不飽和碳氫化合物接觸並且/或反應。另外這些觸媒系統可以用無機氧化物支持來支撐，這

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

約

五、發明說明 (2)

些觸媒系統對烯烴的二聚合及三聚合特別有效，例如是由乙烯聚合成1-戊烯。

鉻源可以是一或多個有機或無機化合物，其中鉻的氧化態從0到6。鉻源一般的分子式是 CrX_n ，其中x可以是相同或不同而且可以是有機或無機基而n是1到6的整數，有機基的範例每個基上有大約1到20個碳原子，並且由包括烷基，烷氧基，酯，酮和/或氨基的族中選取，有機基可以是直鏈或支鏈，環狀或非環狀，芳香族或脂肪族，可以由混合的脂肪族、芳香族和/或環狀脂肪族的族中製造。無機基的範例包括但不限於氯化物，硫酸鹽和/或氧化物。

鉻源以含鉻(II)-和/或鉻(III)-化合物為佳，它可以產生增加寡聚合和/或三聚合作用的觸媒系統。最好的鉻源是鉻(III)化合物因為使用及來源的簡易以及增加觸媒系統作用。鉻(III)化合物的範例包括但不限於羧基鉻鹽，萘酸鉻鹽，氯化鉻，吡咯鉻化物，和或二酸鉻，特別的鉻(III)化合物範例包括但不限於2,2,6,6-四甲基庚烷二酸鉻(III)[$Cr(TMHD)_3$]，2-乙基己酸鉻(III)[$Cr(EH)_3$ 或三(2-乙基己酸鉻(III))，萘酸鉻(III)[$Cr(Np)_3$]，氯化鉻(III)，溴鉻化物，氟鉻化物，乙醯基丙酸鉻(III)，醋酸鉻(III)，丁酸鉻(III)，異戊酸鉻(III)，月桂酸鉻(III)，十八酸鉻(III)，吡咯鉻(III)和/或草酸鉻(III)。

特別的鉻(II)範例包括但不限於溴化鉻，氯化鉻，氟化鉻，二(2-乙基己酸)鉻(II)，醋酸鉻(II)，丁酸鉻(II)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

異戊酸鉻(II)，月桂酸鉻(II)，十八酸鉻(II)，草酸鉻(II)和/或吡咯鉻(II)。

含吡咯化合物可以是任何含吡咯化合物和鉻源反應形成吡咯鉻錯化合物，如本發明揭示，"含吡咯化合物"一詞指的是吡咯化氫，也就是吡咯(C_4H_5N)的吡咯化氫衍生物，取代的吡咯化物，以及吡咯的金屬錯化合物。一個"吡咯化物"定義為包含一個五環，含氮雜環化合物，舉例而言諸如吡咯，吡咯衍生物以及以上的混合物，廣義而言，含吡咯化合物可以是吡咯和/或任何異長或同長金屬錯化合物或鹽類。其包含一個吡咯基或配位物。含吡咯化合物可以直接加入反應，或者是在原處產生。

一般而言，含吡咯化合物每個分子有大約4或大約20個碳原子。吡咯化物範例選自包括吡咯括化氫(吡咯)，吡咯化鋰，吡咯化鈉，吡咯化鉀，吡咯化銣和/或取代吡咯化物鹽類的族中選取，是由於它們和其他反應物質高度反應性和活性。取代吡咯化物之例包括但不限於吡咯-2-羧基酸，2-乙醯基吡咯，吡咯-2-羧基乙醛，四氫吡咯，2,5-二甲基吡咯，2,4-二甲基-3-乙基吡咯，3-乙醯基-2,4-二甲基吡咯，乙基-2,4-二甲基-5-(乙氧基碳酸基)-3-吡咯-丙酸鹽，乙基-3,5-二甲基-2-吡咯羧酸鹽以及它們的混合物，含吡咯化合物含鉻時，所生成的鉻化合物可以叫做吡咯鉻。

使用在三聚合觸媒系統中最佳化合物選由包含吡咯化氫也就是吡咯(C_4H_5N)，2,5-二甲基吡咯和/或吡咯鉻的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

族中選取，因為它們增強三聚合的作用。另外為了使用的方便，吡咯化鋁可以提供鋁源以及含吡咯化合物。本揭示中使用者，在使用吡咯鋁來形成觸媒系統是因為認為它可以提供鋁源及含吡咯化合物，當所有含吡咯化合物可以產生高作用和高產出觸媒系統時，使用吡咯和/或2,5-二甲基吡咯可以產生增強作用和選擇性得到所要產品。

金屬烷基可以是任何異長或同長金屬烷基化合物，可以使用一或多種。金屬上烷基配位可以是脂肪族和/或芳香族，烷基配位以任何飽和或不飽和脂肪基較佳，金屬烷基可以有任何數目的碳原子數，然而基於商業上的來源和使用方便，它通常每個金屬烷基分子包含少於70個碳原子，金屬烷基範例包含但不限於烷基鋁化合物，烷基硼化合物，烷基鎂化合物，烷基鋅化合物和/或烷基鋰化合物。金屬烷基範例包括但不限於正丁基鋰，第二丁基鋰，第三丁基鋰，二乙基鎂，二乙基鋅，三乙基鋁，三甲基鋁，三異丁基鋁以及以上混合物。

金屬烷基以選自包含非水解族就是沒有和水預先接觸的，烷基鋁化合物和其衍生物，鹵素化烷基鋁化合物以及以上混合物較佳以增強產品選擇性，同時改善觸媒系統反應性，活性和/或產出率。使用水解金屬烷基物會造成減低的烯烴，也就是液體的生成以及增多的聚合物，也就是固體的生成。

金屬烷基以非水解烷基鋁化合物最佳，以一般分子式 AlR_3 ， AlR_2X ， $AlRX_2$ ， AlR_2OR ， $AlRXOR$ ，和/或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

$Al_2R_3X_3$ ，其中R是烷基族而X是鹵素原子。範例化合物包括但不限於三乙基鋁，三丙基鋁，三丁基鋁，二乙基氯化鋁，二乙基溴化鋁，二乙基乙氧基鋁，二乙基酚氧基鋁，乙基二氯化鋁，乙基三氯化二鋁和以上混合物爲了有最佳觸媒系統活性和產品選擇性，最佳的烷基鋁化合物是三乙基鋁達到觸媒系統活性和產品選擇性最好結果。

通常，接觸和/或反應鎢源，含吡咯化合物以及金屬烷基是在不飽和碳氫化合物中進行，該不飽和碳氫化合物可以是芳香族或脂肪族，在氣體，液體或固體狀態。爲了充份影響接觸鎢源，含吡咯化合物和金屬烷基該不飽和碳氫化合物以液體狀態較佳而且每個分子可以有任何數目的碳原子，通常每個分子包含少於約70個碳原子而以每個分子少於約20的碳原子較佳，係基於商業上來源和使用便利。不飽和脂肪族碳氫化合物範例包含但不限於乙烯，1-己烯，1,3-丁二烯和以上的混合物。最佳的不飽和脂肪族碳氫化合物是1-己烯，原因爲清除觸媒系統準備步驟以及1-己烯可以是反應的產品。不飽和芳香族碳氫化合物範例包括但不限於甲苯，苯，二甲苯，對稱三甲基苯，六甲基苯和以上的混合物。爲了增加觸媒系統穩定性同時產生高度作用和選擇性觸媒系統以不飽和芳香族碳氫化合物較佳，而最佳的是甲苯。

然而應該知道反應混合物包括鎢源，含吡咯化合物，金屬烷基和不飽和碳氫化合物可以包含其他不會嚴重影響並且可以加強最終的觸媒系統成份諸如氯化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

反應物

本揭示中使用的三聚合是定義任何兩種，三種或更多種烯烴的混合，其中烯烴的數目，也就是碳和碳之間雙鍵數減少二個，本發明使用三聚合過程的反應物是烯烴化合物，它可以是a)自我反應，也就是三聚合而成爲有用產品諸如乙烯自我反應可以產生1-己烯以及1,3-丁二烯自我反應可以產生1,5-環辛二烯；和/或b)可以和其他烯烴化合物反應的烯烴化合物，也就是共三聚合產生有用產品諸如乙烯加上己烯共三聚合可以產生1-癸烯和/或1-四癸烯，乙烯和1-丁烯共三聚合可以產生1-辛烯，1-癸烯和乙烯可以產生1-四癸烯和/或1-廿二烯。例如三個乙烯單位組合的1-己烯烯烴鍵數會減少二個而成爲一個。另外一個例子，二個1,3-丁二烯單位組合1,5-環辛二烯的烯烴鍵數會減少二個而成爲二個烯烴鍵。在這裏所用的"三聚合"一語是意在包含二烯烴的二聚合以及"共三聚合"，二者皆已如上所定義。

合適的可三聚合烯烴化合物係那些每個分子有從大約2到大約30個碳原子以及有至少一個烯烴雙鍵的化合物。單一烯烴化合物範例包括但不限於非環狀及環狀烯烴諸如乙烯，丙烯，1-丁烯，2-丁烯，異丁烯，1-戊烯，2-戊烯，1-己烯，2-己烯，3-己烯，1-庚烯，2-庚烯，3-庚烯，四個正辛烯，四個正壬烯，以及以上任二個或更多個的混合物，二烯烴化合物範例包含但不限於1,3-丁二烯，1,4-戊二烯以及1,5-己二烯，如果使用支鏈和/或環狀烯烴爲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

反應物而又不希望受到理論的限制，咸信立體上障礙為抑阻三聚合的作用。因此烯烴中支鏈/和/或環狀部份離開碳和碳間雙鍵距離最好不要太遠。

根據本發明產生的觸媒系統以一如三聚合觸媒系統般使用為佳。

反應條件

反應產品，也就是本說明中所定義的烯烴三聚合物可以由本發明中觸媒系統經溶液反應，泥漿反應和/或氣相反應使用傳統設備以接觸程序來製造。用觸媒系統來接觸單體或各單體會受到任何習知技藝的影響。一種方便的方法是把觸媒系統懸浮有機介質中並加以攪拌使整個三聚合過程中觸媒系統維持在溶液中。其他習知接觸方法亦可使用。

反應溫度和壓力只要能夠使烯烴反應物三聚合皆可，一般而言反應溫度在 0°C 到 250°C 範圍內，以 60°C 到約 200°C 為較佳，而以使用 80°C 到 150°C 範圍最佳。一般的反應壓力在大約大氣壓到大約2500磅/平方英吋，以大約大氣壓到大約1000磅/平方英吋的反應氣壓較佳，而以施加300到700磅/平方英吋的壓力範圍最佳。

太低的反應壓力可能產生太多不需要的不溶性產品，諸如聚合物，而太高的溫度可以引起觸媒系統和反應產品分解，太低的反應壓力可以造成低觸媒系統活性。

另外，氫可以加到反應器中加速反應和/或增加觸媒系統活性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

本發明的觸媒系統特別適用於三聚合程序，該泥漿程序一般在一個惰性稀釋劑(介質)中進行，諸如烷烴，環烷烴，或芳香族碳氫，反應器稀釋劑範例包括但不限於異丁烷和環己烷，異丁烷可用來加強和習知烯烴聚合程序的相容性。然而，一個均質三聚合觸媒系統在環己烷中更加合適，因此，均質觸媒三聚合系統較佳的稀釋劑是環己烷，當反應物絕大部份是乙烯時，一般可以使用溫度範圍是大約0°C到約300°C而以使用約60°C到約110°C為較佳。

產品

本發明的烯烴產品建立起各種不同應用的用處，諸如用在製造均質聚合物，共聚物，和/或三次聚合物。

對本發明進一步的了解和它的長處藉著引用下列例子來提供。

反應條件

上述觸媒系統用來製造一或多種烯烴產品，而烯烴的製造，也就是三聚合程序已經視為完全，反應器的流出物流包括烯烴產品，觸媒系統以及某些聚合物和/或寡聚合物是和醇接觸，任何在反應器流出物流中可以溶解的醇類都可以使用，所選的醇類它的沸點或分子量以不會和烯烴單體產品共餾出為較佳。一個範例程序，其中觸媒系統用來三聚合乙烯成1-己烯，每個分子有6個或更多碳原子的醇類較佳，每個分子有6到12個碳原子的醇類來對觸媒系統作最佳鈍化是最好，這些醇類可以很容易的從1-己烯烴產品中除去。醇類範圍包括但不限於1-己醇，2-己醇，3-己

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (f)

86. 2. 19 修正
年 月 日 補充

醇，2-乙基-1-己醇，3-辛醇，1-庚醇，2-庚醇，3-庚醇，4-庚醇，2-甲基-3-庚醇，1-辛醇，2-辛醇，4-辛醇，7-甲基-2-癸醇，1-癸醇，2-癸醇，3-癸醇，4-癸醇，5-癸醇，2-乙基-1-癸醇，以及以上的混合物。

加入到反應器流出物流中醇量是足以鈍化或"停止"烯烴製造觸媒系統同時抑止或停止生產不需要的固體，也就是聚合物。然而如果使用不足量的醇，在觸媒系統中的金屬諸如鉻和/或鋁可以沈澱同時對未來排放處理有負面效果。一般來說，加入的醇量可以到達流出物流中每整個莫耳金屬約5莫耳當量的醇，而以加入約1到4莫耳當量的醇量較佳，又以流出物流中每整個莫耳金屬加入2到3莫耳當量的醇量最佳。

觸媒在鈍化或"殺死"後，諸如1-己烯的烯烴產品可以移除，雖然在使用方便上以蒸餾較佳，但任何移除方法都可使用。

廢棄產品蒸汽它有著要移除的目標烯烴單體產品可以和水性鹼接觸，並不傾向有機鹼，因為它會太弱而不能沈澱所有的金屬諸如鉻和/或鋁，較佳的水性無機鹼是選自包括氫氧化鈉而氫氧化鉀的族中，因為使用的方便，來源以及未來處理的良好效果，所加入水性無機鹼量是可以相當完全沈澱所有鉻以及最低量鋁的任何量，這個步驟最重要的是移除鉻，加入過多的水性無機鹼可能把鉻再溶解回溶液中，而不足量的水性無機鹼不能相當完全的溶解所有的鉻。一般來說，每莫耳鉻和鋁中大約到4莫耳當量的水性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

多

五、發明說明 (10)

86.2.19

無機鹼是足夠的，以約0.2到約3莫耳當量較佳，而以每莫耳鋁以及鋁中1到2莫耳當量水性無機鹼範圍的量最佳。

然後含鋁固體沈澱物可以移除並適度處置。

在移除含鋁固體沈澱物後，水性和有機層或者其中一部份予以分開，有機層可以適度處置。

水性相或層中可以加入一種無機酸，其範例包括但不限於硫酸、氯酸、硝酸、磷酸和以上二種或更多種的混合物，硫酸是最好的因為它在無機酸中腐蝕性最低，而且在有氫氧化鉀存在並和鋁接觸時可以結晶成 $KAl(SO_4)_2$ 或 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 一般稱為明礬，它通常大量使用在水處理設備中，任何量的無機酸可以加入水性層來相當完全的除去所有剩餘的鋁離子。太多的無機酸可以增加pH值，因此增加水性溶液腐蝕性。不足量的無機酸不會相當完全沈澱所有的鋁。一般來說，每莫耳鋁中到達約5莫耳當量硫酸是足夠的，以約1到約4莫耳當量較佳，而以每莫耳鋁使用約1到約3莫耳當量硫酸最佳，理由已如上述。

另外，一個附加步驟可以在加入無機酸之前移除任何來自水性相中餘留的含吡咯化合物。含吡咯化合物的出現可能引起明礬從白色變色成為各種不同顏色，任何可以除去有機化合物的方法都可使用，除去含吡咯化合物方法的範例包括但不限於以活性碳和/或使用雙氧水接觸水性層和/或明礬。

五、發明說明 (11)

任何會影響上述步驟的反應條件都可使用，但爲了使用方便使用常溫及常壓，最好使用惰性的氣壓使得含某些含吡咯化合物的有機相不會變色。

例子

例 1

在惰性氣壓(氮)下準備一個範例觸媒系統，係按下列方法使用 2-乙基己酸鉻(III, 21.3 毫莫耳 Cr)，2,5-二甲基吡咯(63.8 毫莫耳)，乙基鋁二氯化物(85.1 毫莫耳)及三乙基鋁(319 毫莫耳)：將 2-乙基己酸鉻(III)溶解到 100 毫升無水甲苯然後加入 2,5-二甲基吡咯形成深綠色溶液，在另一單獨容器中，二氯乙基鋁和三乙基鋁一起混合，然後鋁烷基溶液倒入鉻/吡咯溶液中，所得到深黃褐色溶液攪拌 5 分鐘然後在真空中除去溶劑，所餘油狀液體以環己烷稀釋到 150 毫升並在氮氣下以及室溫室壓留置過夜，該溶液然後過濾自包含觸媒系統濾液中除去黑色沈澱物，然後使用環己烷稀釋到 250 毫升體積。

該觸媒系統溶液放在具有氮氣入口以及攪拌棒的 1 公升燒瓶中，使其在惰性氮氣壓下，該燒瓶然後以水/冰溶冷卻，觸媒系統以來自注入器的正丁醇(1090 毫莫耳)緩慢加入鈍化觸媒系統並清除氮氣。鈍化過程是一個放熱反應，在鈍化過程中形成的氣體經由氮氣清洗予以放出。

200 毫升氫氧化鉀(540 毫莫耳)水溶液加入到鈍化觸媒系統，所形成混合液攪拌 15 分鐘以加速反應，溶液過濾除

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

去綠色含鉻沈澱物，濾液的有機相自水相中分離並予以分析。

該水相使用150毫升水中含770毫莫耳溶液酸化，水相酸化放出一小部份有機物質，予以分離並保留供分析，該水相以2-3毫升30%雙氧水加熱除去殘餘有機物，將之濃縮到大約200毫升並趁熱時過濾，濾液在冰水中冷卻，所形成明礬晶體收集並乾燥，為了分析，明礬晶體表面懸浮液予以蒸發到乾燥。

鈍化所得到產品以X光譜儀分析鉻，鋁，鉀，所得到結果列於表1的101測試中。

同樣的過程使用在102測試中，一如101測試，除了試劑的量有不同。在102測試中，該觸媒系統使用2-乙基己酸鉻(III)(3.85毫莫耳的鉻)，2,5-二甲基吡咯(3.85毫莫耳)，二氯乙基鋁(7.7毫莫耳)以及三乙基鋁(30.7毫莫耳)，觸媒系統稀釋到50毫升。

鈍化係使用130毫莫耳的2-乙基-1-己醇來進行，鉻的沈澱需要71毫莫耳氫氧化鉀，酸化需要145毫莫耳硫酸，金屬分析結果(電漿和/或X光)列於表1。

同樣的過程使用在103測試中，如同102測試中一般，除了觸媒系統用在反應器中，也就是在鈍化前產生了產品。

觸媒系統和乙烯的反應在一個1公升的反應釜中以110°C來進行，該觸媒系統在環己烷中稀釋到450毫升，乙烯以850公克/小時的速率注入反應器中，時間是30分鐘，反

五、發明說明 (13)

應器冷卻到55°C並且使用後觸媒系統在氮氣下收集到1公升燒瓶中，觸媒系統的鈍化如同在102測試中者進行，結果列於表1。

104測試使用和101測試相同程序除了使用的試劑量不同，104測試中，觸媒系統係使用2-乙基己酸鉻(III)(19.2毫莫耳鉻)，2,5-二甲基吡咯(34.6毫莫耳)，二氯乙基鋁(48.1毫莫耳)和三乙基鋁(154毫莫耳)來準備，觸媒系統稀釋到250毫升。

鈍化使用665毫莫耳2-乙基-1-己醇來進行，鉻的沈澱需要370毫莫耳氫氧化鉀，酸化需要410毫莫耳硫酸，金屬分析結果(電漿和/或X光)列於表1。

表1
金屬分析結果

101測試	重量,公克	鉻,PPM	鉻,重量百分比%	鋁,重量百分%	鉀,重量百分比%
綠色沈澱物	25.5	28000	100	21.7	8.7
明礬	65.7	*	0	5.3	7.0
表面懸浮物	40.0	*	0	2.6	3.8
有機殘餘物	2.9	*	0	0.7	67.9
102測試	重量,公克	鉻,PPM	鉻,重量百分比%	鋁,重量百分%	鉀,重量百分比%
綠色沈澱物	1.4	60000	90.8	17	11.7
水相	16.3	36.3	0.6	NA	13.3
有機殘餘物	0.81+	3422	8.5	NA	<.1
103測試	重量,公克	鉻,PPM	鉻,重量百分比%	鋁,重量百分%	鉀,重量百分比%
綠色沈澱物	3.48	9000	84.8	19.9	2.9
水相	12.4	400	13.5	NA	18.2
有機殘餘物	0.41+	1675	1.6	NA	<.1
104測試	重量,公克	鉻,PPM	鉻,重量百分比%	鋁,重量百分%	鉀,重量百分比%
綠色沈澱物	14.8	31000	98.9	14.9	15.8
明礬	37.5	<18	0.2	NA	8.0
表面懸浮物	16.3	117	0.4	NA	3.7
有機殘餘物	8.7+	314	0.6	NA	NA

*低於測試限度500毫克/公斤以下

NA未經分析

+總共有機殘餘物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

例 2

按例 1 中 201 到 208 測試同樣的觸媒準備過程，除了使用的試劑量不同。201 到 208 測試中觸媒系統係使用 2-乙基己酸鉻(III)(2.93 毫莫耳)，2,5-二甲基吡咯(11.7 毫莫耳)，二氯乙基鋁(EADC)(14.6 毫莫耳)以及三乙基鋁(TEA)(44.0 毫莫耳)來準備，觸媒系統以環己烷稀釋到 250 毫升並按例 1 方式來處理。

201 到 208 測試在包括觸媒、試劑和溶劑的進料系統的連續攪拌桶槽反應器系統；一個 1 加侖磁性攪拌增壓反壓器；一個聚合物過濾器；一個氣體色層分析；以及產品接收器中進行。該聚合物過濾器為 1 公升反應釜經由內部盤管的常溫水冷卻，而過濾器中填滿了不銹鋼網目過濾材料。每一次測試，觸媒系統溶液以 30 毫升/小時速率送入反應器中；乙烯以大約 1,790 公克/小時速率送入；溶劑(環己烷)以大約 0.75 加侖/小時速率送入；反應器溫度為 115°C；反應器壓力為 715 磅/平方英寸絕對。氫氣在每次測試中以不同速率送入反應器中，觸媒鈍化/停止試劑(1-丁醇)以 15 毫升/小時速率從反應器不同點下流送入，反應器排放的沖流每 6 小時抽樣來決定反應物轉換率和產品選擇性，每次測試都達成穩定狀態的條件。

除了轉換率和選擇性，每次測試所產生聚合物的量都予以監測，聚合物按流入到過濾器和留在反應器中者區分，每個部份聚合物的收集重量按在該測試所產生 1-己烯的量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

予以標準化並以每產生1公克1-己烯所得到的聚合物公克數表示，所得數據列於表2中。

表2
聚合物減輕結果

測試	氬氣(a)		聚合物(公克/公克1-己烯)			
	slph	停止劑加入點	乙烯轉換率(%)	1-己烯選擇性(%)	整量(b)($\times 10^{-4}$)	反應器($\times 10^{-6}$)
201	無	過濾器	81	91	3.5	1.7
202	2.1	過濾器	84	89	2.3	1.0
203	6.1	過濾器	77	93	3.2	0
204	18.2	過濾器	79	91	3.1	1.1
205	無	反應器出口	75	93	0.6	8.3
206	2.0	反應器出口	68	90	0.7	1.2
207	6.1	反應器出口	72	90	1.1	1.1
208	18.2	反應器出口	74	93	0.3	0

(a)slph=每小時標準公升

(b)在過濾器及反應器中總量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

抑制用于烯烴製造之三聚合作用觸媒系統活性之方法)

提供一種抑制三聚合作用觸媒系統活性之方法，其包含連續步驟有，令反應器流出物流與醇接觸；除去任何所想要的烯烴產品；添加一水性鹼到非烯烴的部份；除去沈澱物；分離水相和有機相；以及添加一種酸至水相中。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS TO INHIBIT ACTIVITY OF TRIMERIZATION CATALYST SYSTEM USED IN OLEFIN PRODUCTION)

A process is provided to inhibit trimerization catalyst system activity which comprises the sequential steps of contacting a reactor effluent stream with alcohol; removing any desired olefin products; adding an aqueous base to the non-olefin portion; removing a precipitate; separating the aqueous and organic phases; and adding an acid to the aqueous phase.

六、申請專利範圍

86. 2. 19

1. 一種抑制用於烯烴製造之三聚合觸媒系統之活性之方法，該觸媒系統包含鉻源、含吡咯之化合物及金屬烷基之反應產物，該金屬為鋁、硼、鎂、鋅或鋰，該反應係於不飽和烴之存在下進行，該方法依次包含：

a) 令醇與來自使用該觸媒系統之烯烴製造方法之反應器流出物流接觸；

b) 移除並回收任何所需要的烯烴產品；

c) 添加水性鹼至(b)中所殘留不含烯烴的部份；

d) 由(c)產品中移除沈澱物；

e) 分離(d)移除步驟後所殘餘的水相和有機相；以及

f) 添加酸到(e)的水相中，

其中該醇不會和反應器流出物流中之烯烴產品形成共沸液，並且與該烯烴產品具有不同之沸點；相對於流出物流中觸媒系統所含之每莫耳鉻和鋁，該醇之添加量係高至5莫耳當量；相對於流出物流中觸媒系統所含之每莫耳鉻和鋁，該水性鹼之添加量係高至5莫耳當量；且相對於流出物流中觸媒系統所含之每莫耳鋁，該酸之添加量係高至約5莫耳當量。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應器流出物流包含烯烴產物，該觸媒系統，有機稀釋劑，一或多種單烯烴，及聚合物，該觸媒系統包括一個鉻化合物，一個含吡咯化合物，以及一個金屬烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該醇每分子具有6個或6個以上的碳原子。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該醇每個分子具有6到12個碳原子。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該水性鹼是一個水性無機鹼，其為氫氧化鈉、氫氧化鉀或其混合物。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該水性無機鹼是氫氧化鉀。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該酸是無機酸，其為硫酸、氫氯酸、硝酸、磷酸或其二種或二種以上的混合物。
8. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該無機酸是硫酸。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其係在環境溫度和環境壓力條件下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綴