

拾壹、圖式：

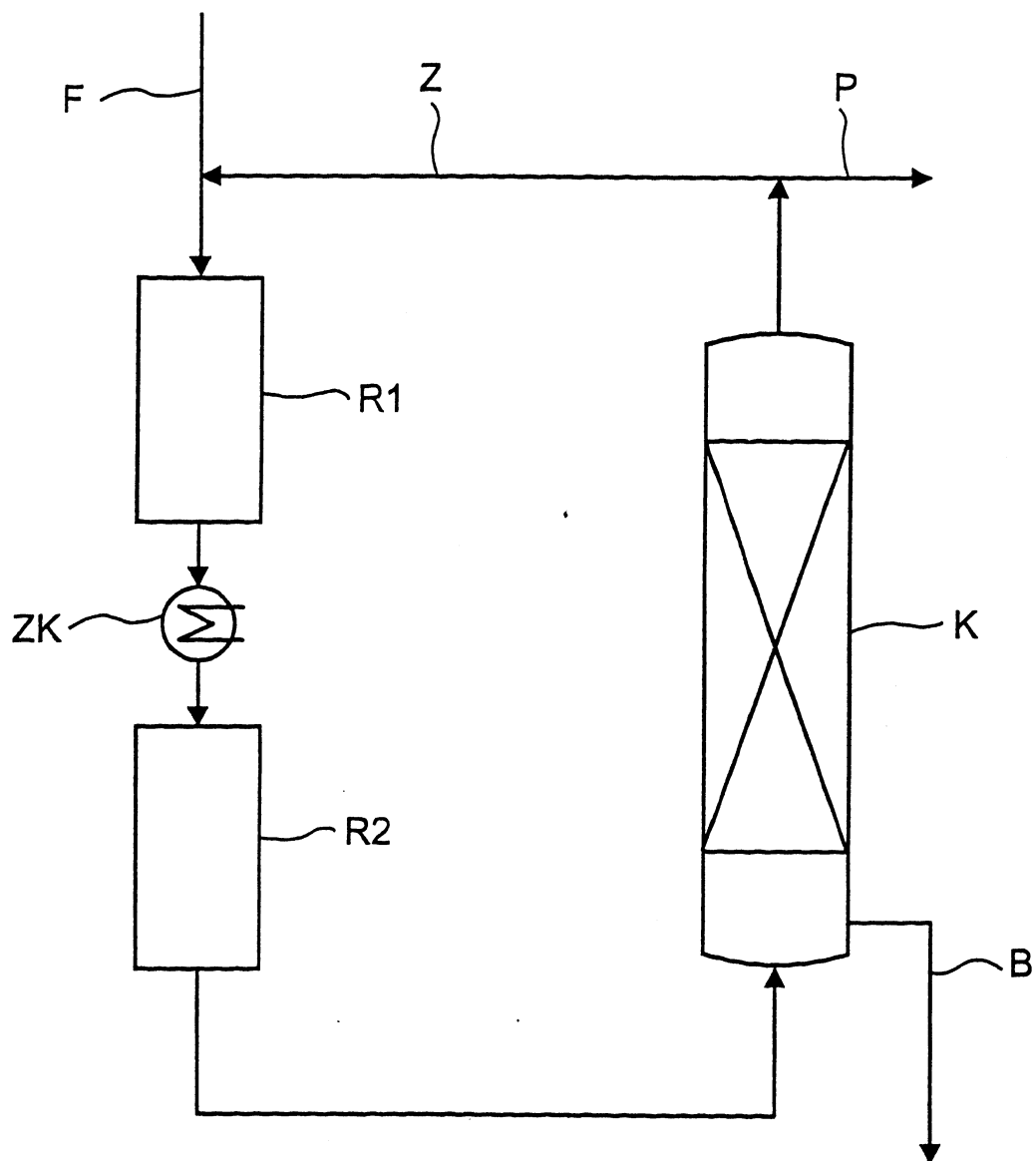


圖 1

發明專利說明書

中文說明書替換本(97年1月)

(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：092117954

※ 申請日期：92.7.1 ※IPC 分類：C07C 7/08

壹、發明名稱：(中文/英文)

多數個連續、多相觸媒區域中烯類之寡聚作用

OLIGOMERIZATION OF ALKENES IN A PLURALITY OF
SUCCESSIVE, HETEROGENEOUS CATALYST ZONES

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1.史達克

2.衛克

PPA. STARK

PPA. WICKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市

PATENTS, TRADEMARKS & LICENSES GVX-BLDG. C6 D-67056
LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國

GERMANY

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.湯姆斯 海德曼

THOMAS HEIDEMANN

2.烏索拉 席班海爾

URSULA SIEBENHAAR

住居所地址：(中文/英文)

1.德國維恩翰市保羅克里街2B號

PAUL-KLEE-STRASSE 2B, 68519 VIERNHEIM, GERMANY

2.德國林伯格赫夫市漢瑞奇蒙克雷斯特街5A號

HEINRICH-VON-KLEIST-STR. 5A, 67117 LIMBURGERHOF,
GERMANY

國 籍：(中文/英文)

1.2.皆德國 GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.德國；2002 年 07 月 03 日；10229763.0

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.德國；2002 年 07 月 03 日；10229763.0

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【技術領域】

本發明係關於一種在含硫和鎳之固體觸媒上寡聚合烯類流的方法。

【先前技術】

具有2至6個碳原子的烯類及其混合物(特別是具有4個碳原子的烯類)可由FCC工廠和蒸汽裂解廠大量獲得。每一種情況下獲得的C₄餾份(亦即丁烯和丁烷類的混合物)在分離出異丁烯後特別適用於寡聚物，尤其是辛烯類和十二烯類的製造。在氫甲醯化反應與隨後之氫化反應形成相當的醇類後，辛烯類和十二烯類均用於例如可塑劑或界面活性劑醇類的製造。

在可塑劑醇類的情況下，分枝的程度通常會對可塑劑的性質有所影響。分枝的程度乃以異指數(iso index)描述，其表示個別餾份中甲基分枝的平均數目。因此，例如正辛烯提供0，甲基庚烯提供1，而二甲基己烯提供2予C₈餾份的異指數(iso index)。異指數愈低，在個別餾份中的分子愈具直線性；直線性愈高(亦即愈低的異指數)，氫甲醯化反應的產率愈高，由此製造之可塑劑的性質愈佳。較低的異指數在例如鄰苯二甲酸酯可塑劑的情況下會使揮發性降低；而在含這些可塑劑的繞性(flexible) PVC調配物的情況，則產生改良的冷破裂行為。

在含鎳和硫的多相觸媒上將烯類轉化成低分子量寡聚物是先前技藝，適用於此目的之觸媒於下文說明。

然而，這種先前已知的方法因為在反應器出口方向之進料流的烯含量減少，具有欲將烯類令人滿意地轉化成相當未分枝之烯類，迄今通常只有增加觸媒床出口端之溫度，或在此區域中使用更具活性的觸媒或增加總觸媒量方有可能的缺點。

【發明內容】

本發明的一個目的是以一種改良的觸媒床去除先前技藝的這些缺點。

吾人已發現此目的可以經由一種在包含硫和鎳之固體觸媒上寡聚合烯類流的方法來達成，其中寡聚作用是在二或更多連續觸媒區域中進行，且硫對鎳的莫耳比在第一觸媒區域中係小於0.5，而在最後一個觸媒區域中為0.5或更大；在第一和最後觸媒區域間尚有觸媒區域的情況下，以進料流的主要流動方向為基準，每一觸媒區域中之硫對鎳的莫耳比不小於緊接於前之觸媒區域者。

【實施方式】

為了本發明，“寡聚物”一詞表示烯類的二聚物、三聚物和更高寡聚物。本發明的方法對於製造這些烯類的二聚物是特別有用的。

至於原料，優先使用具有2至6個碳原子的烯類、此烯類的相互混合物或此烯類與烷類的混合物。本發明的寡聚作用方法特別適用於具有3個，且特別是4個碳原子之烯類混合物，尤其是含1-丁烯和/或2-丁烯及一或多種丁烷，且基本上不含異丁烯之碳氫化合物流的反應。

反應器通常是一種(圓柱)管式反應器。或者，所用的反應器也可以是一種含多數個，較佳地二或三個連續連接之此種管式反應器(子反應器(subreactor))的反應器串，如例如由 WO-A 99/25668 或 WO-A 01/72670 中得知者。

寡聚作用在其上進行之觸媒是含硫和鎳的多相觸媒，通常可由例如 FR-A 2 641 477、EP-A 272 970、WO-A 95/14647 和 WO-A 01/37989、US-A 2,794,842、US-A 3,959,400、US-A 4,511,750 和 US-A 5,883,036 中得知，其均以參考其中關於含硫和鎳之觸媒敘述的方式完全併入本文中。特別有用的這類觸媒是那些會使因此得到之寡聚物有低程度分枝者，特別是那些在 WO-A 95/14647、WO-A 01/37989 及在這兩文件中所引用關於此點之先前技藝文件中所描述者。

如 WO-A 01/37989 所述之有用的觸媒為可得自於一方法，該方法中氧化鋁經鎳化合物及硫化合物處理，其係同時處理或先以鎳化合物、然後以硫化合物處理，且以此方式獲得的觸媒接著經乾燥及燒，且以此方式製得之成品觸媒中硫對鎳的莫耳比例經設定為 0.25 : 1 至 0.38 : 1。

如 WO-A 95/14647 所述之有用的觸媒基本上由氧化鎳、二氧化矽、二氧化鈦及/或二氧化鋯、及若適合者由氧化鋁所組成，且在 900°C 加熱而減少燃燒損失後，其含有 10 至 70 重量%氧化鎳(以 NiO 計)，5 至 30 重量%二氧化鈦及/或二氧化鋯、0 至 20 重量%氧化鋁、20 至 40 重量%二氧化矽及 0.01 至 1 重量%鹼金屬氧化物，其限制條件為個別組分之比例加總至 100%，且該觸媒係得自於 pH 為 5 至 9 時將無鋁的鎳鹽溶液

或含溶解鋁鹽之鎳鹽溶液加入含固態二氧化鈦及/或二氧化鋯之鹼金屬水玻璃溶液而使該鎳鹽溶液沉澱，於350至650°C乾燥及加熱所得沉澱物。

在反應器中原料通過其上之所有觸媒以下將稱做固定觸媒床。若使用反應器串，固定觸媒床通常分布在成串的所有子反應器中。

根據本發明，整個固定觸媒床分成二或多個連續的觸媒區域。關於此點，在進料流動方向的一個觸媒區域是固定觸媒床的一部份。此一觸媒區域與相鄰的觸媒區域比較，具有特定之硫對鎳的比值，尤其是當該觸媒區域是位於兩個其他的觸媒區域(這兩個相鄰的觸媒區域)間時。在反應器串的情形下，觸媒區域可以位於一個單一子反應器間，或可以連續分布在二或多個連續子反應器中，在第一和最後的子反應器中不需要有固定觸媒床來構成此觸媒區域的全部。

為了反應的目的，第一和最後觸媒區域的觸媒可特別地分別置於一個單一反應器或反應器串中。

進料流也可以分割，且以此方式得到的子位流(substream)可以在不同位置，例如當使用反應器串時，在個別反應器間的點送進固定觸媒床。總進料流之子位流也可以在觸媒區域的起始端前進料，或尤其當觸媒區域是由一個子反應器延伸至反應器串的下一個時，可在觸媒區域被兩個子反應器分割的該點進料。

對於第一觸媒區域的觸媒(其硫對鎳的莫耳比是小於0.5)

，優先使用如 WO-A 95/14647 或 WO-A 01/37989 中所述的這類觸媒。

對於最後觸媒區域的觸媒(其硫對鎳的莫耳比是 0.5 或更大)，優先使用如 FR-A 2 641 477、EP-A 272 907、US-A 3,959,400 或 US-A 4,511,750 中所述的這類觸媒，特別是那些具有大於 0.8 之硫對鎳莫耳比者，且較佳地尤其是那些具有大於或等於 1 之硫對鎳莫耳比者。

本發明的方法較佳地是在一種固定觸媒床上進行，其中硫對鎳的莫耳比在第一觸媒區域中是小於 0.4，而在最後觸媒區域中是大於 0.6。

在另一較佳具體實施例中，本發明的方法是在一種固定觸媒床上進行，其中硫對鎳的莫耳比在第一觸媒區域中是小於 0.4，而在最後觸媒區域中是大於 0.8。

在又一較佳具體實施例中，本發明的方法是在一種固定觸媒床上進行，其中硫對鎳的莫耳比在第一觸媒區域中是小於 0.4，而在最後觸媒區域中是等於或大於 1。

固定觸媒床之第二和所有其他的觸媒區域以下稱為“其餘觸媒區域(remaining catalyst zones)”，以便與第一觸媒區域做區分。

本發明的方法較佳地是以這樣的一個方式下進行：進料流的烯類在第一觸媒區域中係反應到由 50 至 99%、較佳地由 65 至 99%、特別是由 80 至 99%，且尤其是由 90 至 99% 的程度，其中該觸媒區域之硫對鎳的莫耳比是小於 0.5。

再者，本發明的方法較佳地是以這樣的一個方式下進行

：進料流的烯類在其餘觸媒區域中係反應到由10至99%、較佳地由50至99%的程度。

在又一較佳具體實施例中，本發明的方法較佳地是以這樣的一個方式下進行：進料流中的烯類在第一觸媒區域中係反應到由50至99%的程度，而在此第一觸媒區域後之剩餘未反應的烯類在其餘觸媒區域中係反應到由10至99%的程度。

在再一較佳具體實施例中，本發明的方法較佳地是以這樣的一個方式下進行：進料流中的烯類在第一觸媒區域中係反應到由65至99%的程度，而在此第一觸媒區域後之剩餘未反應的烯類在其餘觸媒區域中係反應到由10至99%的程度。

在又一較佳具體實施例中，本發明的方法較佳地是以這樣的一個方式下進行：進料流中的烯類在第一觸媒區域中係反應到由80至95%的程度，而在此第一觸媒區域後之剩餘未反應的烯類在其餘觸媒區域中係反應到由10至99%的程度。

在另一較佳具體實施例中，本發明的方法較佳地是以這樣的一個方式下進行：進料流中的烯類在第一觸媒區域中係反應到由80至95%的程度，而在此第一觸媒區域後之剩餘未反應的烯類在其餘觸媒區域中係反應到由50至99%的程度。

再者，本發明的方法較佳地是以這樣的一個方式下進行：進料流中之烯類在整個觸媒區域中可達到大於91%，較

佳地大於95%，尤其是大於97%的總轉化率。

寡聚作用反應通常是在由30至280°C、較佳地由30至190°C、且特別是由40至130°C，及通常由1至300巴(bar)、較佳地由5至100巴、且特別是由10至50巴的壓力下進行。方便地選擇壓力以使進料在溫度設定下是超臨界溫度的，尤其是液體的。在這些壓力和溫度範圍間之與壓力和/或溫度相關的不同反應條件可以在反應器串的個別管式反應器中設定。

本發明之寡聚作用反應可以絕熱地或等溫地進行。

另外，進行本方法的方式對於熟諳此藝者是十分熟悉的，尤其是得自WO-A 99/25668和WO-A 01/72670者，其相關內容係以參考的方式完全併入本文中。

在離開反應器後，所形成的寡聚物係以本質上已知的方式由未反應的碳氫化合物中分離，若希望的話，可將後者送回製程中(與例如WO-A 95/14647比較)。該分離通常是以分餾進行。

與這類型的已知方法比較，本發明的方法獲致高的烯類轉化率，同時以此方式可得到低分枝程度的寡聚物。因為在反應器出口方向之氣流的烯類含量減低，此結果迄今通常僅能利用增加觸媒床後段部分的溫度，或在此區域中使用較活性的觸媒，或以增加觸媒總體積的方式來達成。

實例

I. 觸媒

使用來自Fluka的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

觸媒“1a”(S : Ni比 = 0)

如 DE-A 43 39 713 中之實例 1 所述，由 50 重量百分比的 NiO、37 重量百分比的 SiO₂ 和 13 重量百分比的 TiO₂ 製造不含硫的觸媒。

觸媒“1b” (S:Ni 比 = 0.34)

使用來自 BASF AG 之“D10-10”等級的 γ -氧化鋁 (3 毫米的星狀擠壓品 (star extrudates)，BET 表面積：202 平方公尺/克，水吸收能力：0.76 毫升/克，燒失量 (loss on ignition)：1.6 重量百分比) 作為載體。

在室溫下將 200 克的此載體浸在 125 毫升，125 毫莫耳之 96% 強度的硫酸與 361 毫莫耳之 97% 強度的 Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O 之水溶液中，同時攪拌。依此方式得到的觸媒在空氣中、120°C 下乾燥 10 小時，並在空氣中、500°C 下煅燒 2 小時。然後測得鎳 (“Ni”) 的比例為 9.04 重量百分比，而硫 (“S”) 為 1.67 重量百分比 (每一種情況均以所得觸媒的總重量計)，觸媒中硫對鎳 (“S:Ni”) 的莫耳比為 0.34。

最終觸媒的硫含量是以觸媒燃燒時形成之二氧化硫的定量紅外線分析測量。鎳含量可以由 ICP-質譜法獲得。

觸媒“1c” (S:Ni 比 = 1)

使用來自 BASF AG 之“D10-10”等級的 γ -氧化鋁 (4 毫米的擠壓品，BET 表面積：210 平方公尺/克，水吸收能力：0.73 毫升/克，燒失量：1.8 重量百分比) 作為載體。

在室溫下將 400 克的此載體浸在含 184 克 NiSO₄ · 6 H₂O 的水溶液中，同時攪拌，所用的水的體積係根據載體的水吸收能力決定。依此方式得到的觸媒在空氣中、120°C 下乾燥

16小時，並在空氣中、500°C下煅燒2小時。然後測得鎳(“Ni”)的比例為7.9重量百分比，而硫(“S”)為4.32重量百分比(每一種情況均以所得觸媒的總重量計)，觸媒中硫對鎳(“S:Ni”)的莫耳比為1。

II. 寡聚作用

(A) 裝置

圖1以圖示顯示一種裝置，在其中本發明的方法係以實例的方式在30巴下連續進行。將含烯流(下文稱為“進料”)經由F送進絕熱子反應器R1，並由該處經中間冷卻ZK送至絕熱子反應器R2。子反應器具有4公尺的長度和0.08公尺的直徑，因此每一個均具有20公升的體積；當只用20公升的觸媒時，所有的觸媒都放在兩個子反應器的其中之一，同時第二子反應器則包含塊滑石球(steatite spheres)做為惰性材料。由子反應器R2出來的出料在管柱K中以蒸餾處理，寡聚合的產物經B以底料移出。由管柱K之頂部拿出的流一部分經Z再循環至反應器R1，而此流的其他部分則經P由裝置中丟棄(做為沖洗流)。

反應壓力(其係高於殘液II供應時的壓力)是利用下游的反應器進料泵產生，並用反應器下游之慣用壓力保持裝置調節。

所用的丁烯/丁烷混合物顯示於表1中。

表1 (數字係以總進料流F的重量百分比計)

混合物	正丁烯類	丁烷類	異丁烯
A	78	19.7	2.3
B	54.2	44.8	1
C	56.9	42.3	0.8
D	55.8	44.5	0.7
E	26.8	72.9	0.3
F	26.4	73.2	0.4

(B) 實驗步驟

(B.1) 在單一觸媒區域反應

讓表1所示的丁烯/丁烷混合物在平均溫度T下通過位於圖1所示之裝置中的觸媒Cat體積Vol。分離並分析由反應器出來的出料。更詳細的實驗參數和實驗結果顯示於表2中。

(B.2) 轉換B.1的結果至2和3個觸媒區域

數學總結B.1部分的結果。表3針對根據本發明之觸媒區域的結果(第1、4和5)與做為對照目的之未根據本發明的結果(第2、3、6和7)，顯示以此法所得的結果。

由實驗結果可看出，在可比較的烯類轉化率和辛烯的異指數上，根據本發明結合二或三個觸媒區域形成之固定觸媒床提供一個與辛烯和十二烯相關之空間-時間產量，其係高於在未根據本發明之觸媒床上反應所得者15至33%。此外，這些結果也可以在較低反應溫度下於觸媒上獲得，在實驗基礎下已發現此會增加觸媒的活性壽命(操作壽命)。此

亦增加溫度區間，在其中轉化率可由溫度的增加而增加。

表 2

混合物	Cat	Vol [l]	T [°C]	辛烯類 (重量百分比)	十二烯類 (重量百分比)	C16+-烯類 (重量百分比)	C[%]	Iso I
A	1a	40	60	83.7	13.3	3	70.5	0.95
B	1b	40	60	92.9	5.2	1.9	67.6	1.1
C	1b	40	80	88.7	9.1	2.2	70.2	1.15
D	1c	20	70	75.3	20.6	4.1	70.4	1.68
E	1a	40	90	82.4	13.8	3.8	68.1	1.01
F	1c	20	80	74.8	20.7	4.5	70	1.68

混合物 具有表1所示之組成的混合物

Cat 所用的觸媒

Vol 觸媒體積

T 觸媒區域中的平均反應溫度

C16+-烯類 有16或更多碳原子存在的烯類

C 總丁烯轉化率

Iso I 寡聚作用產物之C8餾份的異指數

表 3

序號	觸媒區域1				觸媒區域2				觸媒區域3				C	Y	STY	Iso I
	Cat	S:Ni	Vol [l]	T [°C]	Cat	S:Ni	Vol [l]	T [°C]	Cat	S:Ni	Vol [l]	T [°C]				
1(根據本發明)	1a	0	40	60	1c	1	20	70	-	-	-	-	91.3	14.4	0.24	1.17
2(對照1)	1b	0.34	40	60	1b	0.34	40	80	-	-	-	-	90.3	14.1	0.18	1.12
3(對照2)	1a	0	40	60	1b	0.34	40	80	-	-	-	-	91.2	14.5	0.18	1.01
4(根據本發明)	1b	0.34	40	60	1b	0.34	40	80	1c	1	20	80	97.1	15.2	0.15	1.15

5 (根據本發明)	1a	0	40	60	1b	0.34	40	80	1c	1	20	80	97.4	15.5	0.16	1.06
6 (對照3)	1b	0.34	40	60	1b	0.34	40	80	1a	0	40	90	96.9	15.2	0.13	1.11
7 (對照4)	1a	0	40	60	1b	0.34	40	80	1a	0	40	90	97.2	15.6	0.13	1.01

Cat 所用的觸媒

S:Ni 觸媒中硫對鎳的莫耳比

Vol 觸媒體積

T 觸媒區域中的平均反應溫度

C 總丁烯轉化率

Y 具有8或12個碳原子之烯類的產率

STY 平均空間-時間產量，以每公升觸媒、每小時具有8或12個碳原子之烯類的公斤數表示

Iso I 寡聚作用產物之C8餾份的異指數

圖示簡單說明

圖1表示一種裝置，在其中本發明的方法係於30巴下連續進行。

圖式代表符號說明

F 進料

R1、R2 絕熱子反應器

ZK 中間冷卻

K 管柱

B 底料

Z 再循環流

P 沖洗流

伍、中文發明摘要：

一種在包含硫和鎳的固體觸媒上寡聚合烯類流的方法，其中寡聚作用是在二或更多連續觸媒區域中進行，且硫對鎳的莫耳比在第一觸媒區域中係小於0.5，而在最後觸媒區域中為0.5或更大；在第一和最後觸媒區域間尚有觸媒區域的情況下，以進料流的主要流動方向為基準，每一觸媒區域中之硫對鎳的莫耳比不小於緊接於前之觸媒區域者。

陸、英文發明摘要：

Process for oligomerizing an alkene stream over a solid catalyst comprising sulfur and nickel, in which the oligomerization is carried out in two or more successive catalyst zones and the molar ratio of sulfur to nickel in the first catalyst zone is less than 0.5 and that in the last catalyst zone is 0.5 or more and, in the case of further catalyst zones between the first and last catalyst zones, the molar ratio of sulfur to nickel in each catalyst zone is not less than that in the immediately preceding catalyst zone, based on the main flow direction of the feed stream.

拾、申請專利範圍：

1. 一種在包含硫和鎳的固體觸媒上寡聚合烯類流的方法，其中寡聚作用是在二或更多連續觸媒區域中進行，且硫對鎳的莫耳比在第一觸媒區域中係小於0.5，而在最後觸媒區域中為0.5或更大；在第一和最後觸媒區域間尚有觸媒區域的情況下，以進料流的主要流動方向為基準，每一觸媒區域中之硫對鎳的莫耳比不小於緊接於前之觸媒區域者。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中硫對鎳的莫耳比在第一觸媒區域中是小於0.4，而在最後觸媒區域中是大於0.6。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所使用之觸媒係可得自於一方法，該方法中氧化鋁經鎳化合物及硫化合物處理，其係同時處理或先以鎳化合物、然後以硫化合物處理，且以此方式獲得的觸媒接著經乾燥及煅燒，且以此方式製得之成品觸媒中硫對鎳的莫耳比例經設定為0.25：1至0.38：1。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所使用之觸媒基本上由氧化鎳、二氧化矽、二氧化鈦及/或二氧化鋯、及若適合者由氧化鋁所組成，且在900℃加熱而減少燃燒損失後，其含有10至70重量%氧化鎳(以NiO計)，5至30重量%二氧化鈦及/或二氧化鋯、0至20重量%氧化鋁、20至40重量%二氧化矽及0.01至1重量%鹼金屬氧化物，其限制條件為個別組分之比例加總至100%，且該觸

媒可得自於pH為5至9時將無鋁的鎳鹽溶液或含溶解鋁鹽之鎳鹽溶液加入含固態二氧化鈦及/或二氧化鋯之鹼金屬水玻璃溶液而使該鎳鹽溶液沉澱，於350至650℃乾燥及加熱所得沉澱物。

5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所用的烯類流是具有2至6個碳原子之烯類和烷類的混合物。
6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中所用的烯類流是丁烯類和丁烷類的混合物。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該烯類流的烯類在第一觸媒區域中係反應到由65至99%的程度，且在此第一觸媒區域後之剩餘未反應的烯類在其餘觸媒區域中係反應到由10至99%的程度。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

F	進料
R1、R2	絕熱子反應器
ZK	中間冷卻
K	管柱
B	底料
Z	再循環流
P	沖洗流

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：