



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I867014 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：109125518

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07C2/24 (2006.01)

B01J10/00 (2006.01)

B01J19/00 (2006.01)

B01J19/24 (2006.01)

(30)優先權：2019/07/31 法國

1908755

(71)申請人：法商 I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

(72)發明人：歐吉爾 福瑞德立克 AUGIER, FREDERIC (FR)；馮能 亞歷山卓 VONNER,
ALEXANDRE (FR)；麥錫米雅諾 雷蒙多 佩德羅 MAXIMIANO RAIMUNDO,
PEDRO (PT)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201136868A

FR 3068620A1

審查人員：王鼎瀚

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 33 頁

(54)名稱

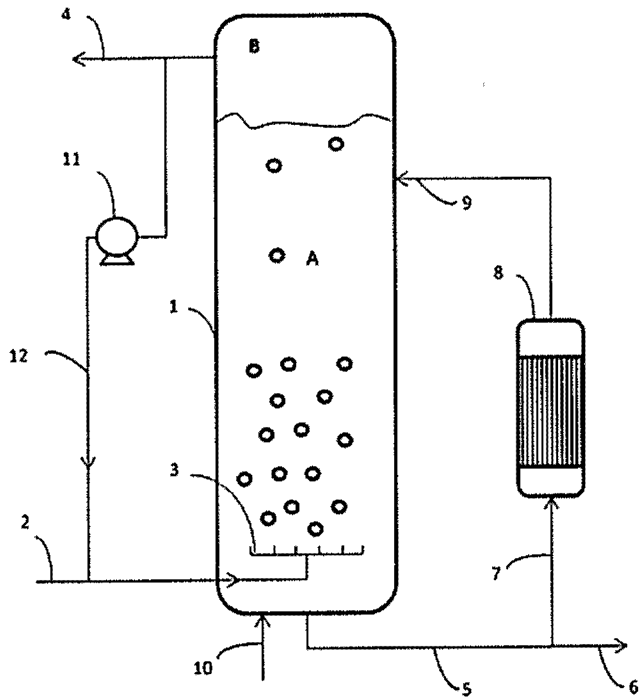
具有頂隙回收的寡聚方法

(57)摘要

本發明係關於一種在包括頂隙回收迴路之氣體/液體反應器中實施的寡聚方法。該方法更具體地關於乙烯寡聚為直鏈 α -烯烴(諸如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯)或直鏈 α -烯烴之混合物。

The present invention relates to an oligomerization process implemented in a gas/liquid reactor comprising a headspace recycle loop. The process more particularly relates to the oligomerization of ethylene to linear α -olefins such as 1-butene, 1-hexene, 1-octene or a mixture of linear α -olefins.

指定代表圖：



【圖2】

符號簡單說明：

- 1:反應腔室
- 2:構件
- 3:氣體分配器
- 4:淨化構件
- 5:液體流份
- 6:第二物流
- 7:第一主要物流
- 8:熱交換器
- 9:管
- 10:管
- 11:壓縮機
- 12:管
- A:液相
- B:氣相



I867014

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有頂隙回收的寡聚方法

【英文發明名稱】

OLIGOMERIZATION PROCESS WITH HEADSPACE
RECYCLING

【中文】

本發明係關於一種在包括頂隙回收迴路之氣體/液體反應器中實施的寡聚方法。該方法更具體地關於乙烯寡聚為直鏈 α -烯烴(諸如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯)或直鏈 α -烯烴之混合物。

【英文】

The present invention relates to an oligomerization process implemented in a gas/liquid reactor comprising a headspace recycle loop. The process more particularly relates to the oligomerization of ethylene to linear alpha-olefins such as 1-butene, 1-hexene, 1-octene or a mixture of linear alpha-olefins.

【指定代表圖】

圖2

【代表圖之符號簡單說明】

- 1: 反應腔室
- 2: 構件
- 3: 氣體分配器
- 4: 淨化構件

5: 液體流份

6: 第二物流

7: 第一主要物流

8: 熱交換器

9: 管

10: 管

11: 壓縮機

12: 管

A: 液相

B: 氣相

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有頂隙回收的寡聚方法

【英文發明名稱】

OLIGOMERIZATION PROCESS WITH HEADSPACE
RECYCLING

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種在包括頂隙回收迴路之氣體/液體反應器中實施的寡聚方法。該方法更具體地關於乙烯寡聚為直鏈 α -烯烴(諸如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯)或直鏈 α -烯烴之混合物。

【先前技術】

【0002】 本發明係關於採用氣體/液體反應器(其亦稱為氣泡柱)之寡聚方法領域。由於寡聚反應之放熱性質，氣泡柱同樣包括再循環迴路，由此抽取液體流份，冷卻且再引入反應腔室中。由於與再循環迴路相關之高傳熱能力，該再循環迴路能夠實現整個反應體積中之濃度之高度均勻性及溫度之控制。

【0003】 當使用該類型之管柱時，在寡聚方法中遇到的一個缺點係氣相(亦稱為頂隙)之管理。原因在於該頂隙包含在液相中溶解性低之氣態組分、部分可溶於液體中但為惰性之化合物及不溶於該液體中之氣態乙烯。氣態乙烯自液相通向氣相(或頂隙)係稱為突破(breakthrough)之現象。淨化頂隙以便除去該氣態化合物。當存在於頂隙中之氣態乙烯的量很大時，頂隙之淨化會導致乙烯顯著損失，此對於寡聚方法之生產率及成本係有害的。

【0004】 為在生產率及成本方面提高寡聚方法之效率，因此至關重要的是限制頂隙中所含未反應乙烯之損失以便提高其在該方法中之轉化，同時保持對所需直鏈 α -烯烴之高選擇性。

【0005】 如圖1中所說明，採用再循環迴路之先前技術方法不能限制氣態乙烯之損失，及頂隙之淨化會導致氣態乙烯自反應器排出從而不利於方法之產率及成本。

【0006】 在專利申請案WO2019/011806及WO2019/011609中，申請人已描述藉由分散構件或渦旋使液體流份之上部與頂隙之間的接觸表面積增加以便促進頂隙中所含乙烯在液體/氣體界面通向液相之方法。然而，當頂隙中乙烯的量很大時，由於高程度之突破，此等方法係不夠的。

【0007】 此外，在研究過程中，申請人已發現，在以恆定氣態乙烯注入速率操作之反應器中，溶解的乙烯的量及因此突破程度係取決於實施該方法之反應器之尺寸，且特別是取決於液相高度。實際上，高度越低，氣態乙烯到達液相以溶解的時間越短，且突破程度越高。

【0008】 申請人已驚人地發現一種新方法，該方法採用將頂隙回收至液相之下部中之步驟，此使得能夠最佳化引入至該方法中之氣態乙烯之溶解，及調節反應器內的壓力，而不會因此而損失乙烯且與所採用的反應器之尺寸無關。更特別地，該方法允許選擇性地產生直鏈 α -烯烴，諸如1-丁烯、1-己烯及1-辛烯。

【0009】 根據本發明之回收步驟之另一個優點是，其使得能夠簡單且經濟地補償氣態乙烯在寡聚方法中突破進入頂隙中之現象，而與反應器之尺寸無關。

【發明內容】

【0010】 本發明係關於一種在氣體/液體反應器中在介於0.1 MPa與10.0 Mpa之間的壓力下，在介於30°C與200°C之間的溫度下實施之寡聚方法，該寡聚方法包括以下步驟：

a)將包含金屬觸媒及活化劑之催化寡聚系統引入反應腔室中之步驟，該反應腔室包含在下部區中之液相及在上部區中之氣相，

b)藉由將該乙烯引入反應腔室之下部區中使該催化系統與氣態乙烯接觸之步驟，

c)抽取液體流份之步驟，

d)藉由使該流份進入熱交換器中來冷卻在步驟c)中抽取的流份之步驟，

e)將在步驟d)中冷卻的流份引入反應腔室下部區之上部中之步驟，

f)將自反應腔室上部區抽取且在反應腔室之下部引入之氣態流份回收至液體流份中之步驟。

【0011】 較佳地，反應腔室之下部區中之液相在溶解的乙烯中之飽和度為大於70.0%。

【0012】 較佳地，在步驟f)中抽取的氣相係與在步驟b)中引入的氣態乙烯呈混合物引入。

【0013】 較佳地，步驟f)中之氣態流份之抽取速率為步驟b)中引入的氣態乙烯之流速之0.1%至100%。

【0014】 較佳地，將在步驟f)中抽取的氣態流份引入反應腔室之橫向下部中。

【0015】 較佳地，步驟f)中之氣態流份之抽取速率係取決於反應腔室內的壓力。

【0016】 較佳地，自氣相抽取第二氣態淨化流。

【0017】 較佳地，第二氣態流之流速係在步驟b)中引入的乙烯之流速之0.005%與1.00%之間。

【0018】 較佳地，在步驟b)中將氣態氫氣流引入反應腔室中，其流速佔進入乙烯之流速之0.2質量%至1.0質量%。

【0019】 較佳地，相對於反應質量，催化系統中觸媒之濃度係在原子金屬之0.1 ppm與50.0 ppm(以質量計)之間。

【0020】 較佳地，催化寡聚反應係連續實施的。

【0021】 較佳地，獲得的直鏈烯烴包含4至20個碳原子。

【0022】 本發明同樣地關於一種用於實施以上所述的乙烯寡聚方法之裝置，該裝置包括：

- 沿垂直軸呈細長形狀之反應腔室i)，其包括

位於下部區中且包含反應產物、氣態且溶解之乙烯、催化系統及可選溶劑，較佳由其組成之液相，及

位於下部區上方的上部區中且包含氣態乙烯亦及不可凝結之氣體(尤其是甲烷)之氣相，

- 位於該反應腔室之橫向下部中的用於引入氣態乙烯之構件ii)，該構件採用分配氣態乙烯在反應腔室之該液相內之構件，

- 用於引入催化系統之構件iii)，該催化系統包括金屬觸媒、至少一種活化劑及至少一種添加劑，該構件係位於反應腔室之下部中，

- 再循環迴路iv)，其包括在反應腔室之基底(較佳在底部)之用於將液體流份朝著使該液體冷卻的熱交換器抽取之抽取構件，及用於引入該冷卻的液體之構件，該引入係在反應腔室下部區之上部中進入液相，

- 用於將頂隙回收至液相下部區中之回收迴路v)，該回收迴路v)包括用於在反應腔室之氣相處抽取氣態流份之構件及用於將該抽取的氣態流份引入反應腔室下部區中之液相中之構件。

【0023】 較佳地，在該裝置中，抽取的氣態流份係藉助於用於引入氣態乙烯之構件ii)引入。

【0024】 較佳地，在該裝置中，在循環迴路v)中抽取的氣態流份係藉助於氣體分配器引入。

定義&縮寫

【0025】 在整個描述中，以下術語或縮寫具有以下含義：

寡聚應理解為意指第一烯烴與相同或不同於第一烯烴之第二烯烴之任何加成反應。由此獲得的烯烴具有經驗式 C_nH_{2n} ，其中n等於或大於4。

【0026】 α -烯烴應理解為意指雙鍵位於烷基鏈的末端位置之烯烴。

【0027】 催化系統應理解為意指在視需要存在至少一種添加劑下及在視需要存在至少一種溶劑下，至少一種金屬觸媒及至少一種活化劑之混合物。

【0028】 液相應理解為意指在反應腔室之溫度及壓力條件下處在液態物理狀態下之所有化合物之混合物。

【0029】 氣相(亦稱為頂隙)應理解為意指在反應腔室之溫度及壓力條件下處在氣態物理狀態下之所有化合物之混合物：呈存在於液體中之氣泡之形式，亦及呈反應器之頂部部分(反應器之頂隙)。

【0030】 反應腔室下部區應理解為意指腔室之包含液相、氣態乙烯、反應之產物(諸如所需直鏈 α -烯烴(亦即丁-1-烯、己-1-烯、辛-1-烯)及催化系統之部分。

【0031】反應腔室上部區應理解為意指腔室之位於腔室頂點處(換言之，直接在下部區上方且由頂隙組成)之部分。

【0032】反應腔室之橫向下部應理解為意指反應器之殼之位於底部部分中及側面上之部分。

【0033】不可凝結之氣體應理解為意指呈氣態物理形式之實體，其在反應腔室之溫度及壓力條件下僅部分地溶解在液體中及其在某些條件下可在反應器之頂隙中積聚(此處實例：乙烷)。

【0034】t/h應理解為以公噸/小時表示的速率值，及kg/s應理解為流速值，單位為公斤/秒。

【0035】術語反應器或裝置表示能夠實施根據本發明之寡聚方法之所有構件，諸如(特別是)反應腔室及再循環迴路。

【0036】下部較佳表示反應腔室之下部四分之一。

【0037】新鮮氣態乙烯應理解為意指經由根據本發明之方法之構件ii)在步驟b)中引入的方法外部的乙烯。

【圖式簡單說明】

【0038】[圖1] 圖1說明根據先前技術之反應裝置。該裝置由包括包括液相A之下部區及包括氣相B之上部區之反應腔室(1)、用於藉助於氣體分配器(3)將氣態乙烯引入液相A中之構件(2)組成。氣相B包括淨化構件(4)。有一個管位於反應腔室(1)之底部以用於抽取液體流份(5)。該流份(5)分為兩股物流，第一主要物流(7)，其被送至熱交換器(8)且然後藉助於管(9)引入液相A中，及第二物流(6)，其對應於被送至後一步驟之流出物。反應腔室底部的管(10)可引入催化系統。

【0039】[圖2] 圖2說明能夠實施根據本發明之方法之裝置。該裝置

與圖1的裝置之不同之處在於氣相B之氣態流份被送至壓縮機(11)且經由連接至用於將氣態乙烯引入包括液相A之區段A之下部中之構件(2)之管(12)回收。

【0040】 圖2提供本發明標的之一個特定實施例之示意圖，而不限制本發明之範疇。

【實施方式】

【0041】 規定在該描述中，表述「介於...與...之間」應理解為包括所提及的限度。

【0042】 在本發明之含義範圍內，所呈現的各種實施例可單獨使用或彼此組合使用，而對該等組合沒有任何限制。

【0043】 本發明係關於一種在氣體/液體反應器中在介於0.1 MPa與10.0 Mpa之間的壓力下，在介於30°C與200°C之間的溫度下實施之寡聚方法，該寡聚方法包括以下步驟：

- a)將包含金屬觸媒及活化劑之催化寡聚系統引入反應腔室中之步驟，該反應腔室包含在下部區中之液相及在上部區中之氣相，
- b)藉由將該乙烯引入反應腔室之下部區中使該催化系統與氣態乙烯接觸之步驟，
- c)抽取液體流份之步驟，
- d)藉由使該流份進入熱交換器中來冷卻在步驟c)中抽取的流份之步驟，
- e)將在步驟d)中冷卻的流份引入反應腔室下部區之上部中之步驟，
- f)將自反應腔室上部區抽取且在反應腔室之下部引入之氣態流份回收至液體流份中之步驟。

【0044】較佳地，在氣體/液體反應器中，步驟b)中引入的氣態乙烯之流速係取決於反應腔室中的壓力。因此，在反應器中壓力增加之情況下，由於乙烯進入氣相中之高程度之突破，步驟b)中引入的氣態乙烯之流速降低，導致溶解在液相中之乙烯的量減少，且因此乙烯飽和減少。此種減少對乙烯之轉化是有害的且伴隨著反應器生產率之降低，且其選擇性可能降低。

【0045】根據本發明之方法有利地具有大於70.0%，較佳介於70.0%與100%之間，較佳介於80.0%與100%之間，較佳介於80.0%與99.0%之間，較佳介於85.0%與99.0%之間且更佳又介於90.0%與98.0%之間之液相中的溶解的乙烯之飽和度。

【0046】溶解的乙烯之飽和度可藉由熟習此項技術者已知的任何方法來測量及例如藉由氣相層析(通常稱為GC)分析自反應腔室中抽取的液相之某一流份來測量。

【0047】根據本發明之回收步驟之另一個優點是，其使得能夠簡單且經濟地補償氣態乙烯在寡聚方法中突破進入頂隙中之現象，而與反應器之尺寸無關。

【0048】

寡聚方法

根據本發明之寡聚方法允許可藉由使乙烯與催化系統，視需要在溶劑之存在下接觸來獲得直鏈 α -烯烴。

【0049】熟習此項技術者已知且能夠用於根據本發明之二聚、三聚或四聚方法中及更一般地用於根據本發明之寡聚方法中之任何催化系統均在本發明之領域內。該等催化系統亦及其實施特別地描述於專利申請案

FR 2 984 311、FR 2 552 079、FR 3 019 064、FR 3 023 183、FR 3 042 989或申請案FR 3 045 414中。

【0050】較佳地，催化系統包含以下，較佳由以下組成：

- 金屬前驅物，較佳係基於鎳，基於鈦或基於鉻，
- 活化劑，
- 視需要之添加劑，及
- 視需要之溶劑。

【0051】

金屬前驅物

用於催化系統中之金屬前驅物係選自基於鎳、基於鈦或基於鉻之化合物。

【0052】在一個實施例中，金屬前驅物係基於鎳且較佳包含具有(+II)氧化態之鎳。較佳地，鎳前驅物係選自羧酸鎳(II)，諸如例如2-乙基己酸鎳、苯酚鎳(II)、環烷酸鎳(II)、乙酸鎳(II)、三氟乙酸鎳(II)、三氟甲磺酸鎳(II)、乙醯丙酮鎳(II)、六氟乙醯丙酮鎳(II)、氯化 π -烯丙基鎳(II)、溴化 π -烯丙基鎳(II)、氯化甲基烯丙基鎳(II)二聚物、六氟磷酸 η^3 -烯丙基鎳(II)、六氟磷酸 η^3 -甲基烯丙基鎳(II)及1,5-環辛二烯基鎳(II)，呈其水合或非水合形式，單獨或呈混合物。

【0053】在第二實施例中，金屬前驅物係基於鈦且較佳包含鈦芳基氧基化合物或烷氧基化合物。

【0054】鈦烷氧基化合物有利地對應於通式 $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ ，其中R為直鏈或分支鏈烷基。作為非限制性實例，在較佳烷氧基中，可提及四乙氧基、四異丙氧基、四(正丁氧基)及四(2-乙基己氧基)。

【0055】 鈦芳基氧基化合物有利地對應於通式 $[\text{Ti}(\text{OR}')_4]$ ，其中 R' 為經烷基或芳基取代或未取代之芳基。 R' 基可包含雜原子基取代基。較佳芳基氧基係選自苯氧基、2-甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2-苯基苯氧基、2,6-二苯基苯氧基、2,4,6-三苯基苯氧基、4-苯基苯氧基、2-(第三丁基)-6-苯基苯氧基、2,4-二(第三丁基)-6-苯基苯氧基、2,6-二異丙基苯氧基、2,6-二(第三丁基)苯氧基、4-甲基-2,6-二(第三丁基)苯氧基、2,6-二氯-4-(第三丁基)苯氧基及2,6-二溴-4-(第三丁基)苯氧基、聯苯氧基、雙萘氧基或1,8-萘二氧基。

【0056】 根據第三實施例，金屬前驅物係基於鉻且較佳包含鉻(II)鹽、鉻(III)鹽或具有不同氧化態之鹽，其可包含一或多種相同或不同陰離子，諸如例如鹵離子、羧酸根、乙醯丙酮根或烷氧基或芳基氧基陰離子。較佳地，鉻基前驅物係選自 CrCl_3 、 $\text{CrCl}_3(\text{四氫呋喃})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{乙醯丙酮酸根})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{環烷酸根})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{2-乙基己酸根})_3$ 或 $\text{Cr}(\text{乙酸根})_3$ 。

【0057】 鎳、鈦或鉻之濃度係介於相對於反應質量0.01 ppm與300.0 ppm(以重量計)原子金屬之間，較佳介於相對於反應質量0.02 ppm與100.0 ppm之間，較佳介於0.03 ppm與50.0 ppm之間，更佳介於0.5 ppm與20.0 ppm之間且更佳又介於2.0 ppm與50.0 ppm(以重量計)原子金屬之間。

【0058】

活化劑

無論金屬前驅物為何，催化系統另外包含一或多種選自鋁基化合物之活化劑，諸如二氯化甲基鋁(MeAlCl_2)、二氯乙基鋁(EtAlCl_2)、倍半氯化乙基鋁($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$)、氯二乙基鋁(Et_2AlCl)、氯二異丁基鋁(i-

Bu₂AlCl)、三乙基鋁(AlEt₃)、三丙基鋁(Al(n-Pr)₃)、三異丁基鋁(Al(i-Bu)₃)、二乙基乙氧基鋁(Et₂AlOEt)、甲基鋁噁烷(MAO)、乙基鋁噁烷及改性甲基鋁噁烷(MMAO)。

【0059】

添加劑

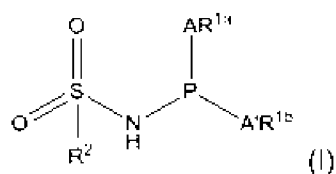
視需要，催化系統包含一或多種添加劑。

【0060】 當催化系統係基於鎳時，添加劑係選自：

-含氮類型之化合物，諸如三甲胺、三乙胺、吡咯、2,5-二甲基吡咯、吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-甲氧基吡啶、3-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-氟吡啶、3-氟吡啶、3-三氟甲基吡啶、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、2-苄基吡啶、3,5-二甲基吡啶、2,6-二(第三丁基)吡啶及2,6-二苯基吡啶、喹啉、1,10-菲咯啉、N-甲基吡咯、N-丁基吡咯、N-甲基咪唑、N-丁基咪唑、2,2'-聯吡啶、N,N'-二甲基乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-二(第三丁基)乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-二(第三丁基)丁烷-2,3-二亞胺、N,N'-二苯基乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-雙(2,6-二甲基苯基)乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-二苯基丁烷-2,3-二亞胺、N,N'-雙(2,6-二甲基苯基)丁烷-2,3-二亞胺或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)丁烷-2,3-二亞胺，或

- 磷類型之化合物，其獨立地選自三丁基磷、三異丙基磷、三環戊基磷、三環己基磷、三苯基磷、三(鄰甲苯基)磷、雙(二苯基磷基)乙烷、氧化三辛基磷、氧化三苯基磷或亞磷酸三苯酯，或

- 對應於通式(I)之化合物或該化合物之互變異構體中之一者：



其中：

- A及A'，其為相同或不同，係獨立地為氧或介於磷原子與碳原子之間的單鍵，

- R^{1a}及R^{1b}基團係獨立地選自經取代或未經取代且含有或不含雜元素之甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環己基或金剛烷基；苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、均三甲苯基、3,5-二甲基苯基、4-(正丁基)苯基、2-甲基苯基、4-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-異丙氧基苯基、4-甲氧基-3,5-二甲基苯基、3,5-二(第三丁基)-4-甲氧基苯基、4-氯苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基、苄基、萘基、聯萘基、吡啶基、聯苯基、呋喃基或噻吩基，

- R²基團係獨立地選自經取代或未經取代且含有或不含雜元素之甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環己基或金剛烷基；苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、均三甲苯基、3,5-二甲基苯基、4-(正丁基)苯基、4-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-異丙氧基苯基、4-甲氧基-3,5-二甲基苯基、3,5-二(第三丁基)-4-甲氧基苯基、4-氯苯基、3,5-雙(三氟甲基)苯基、苄基、萘基、聯萘基、吡啶基、聯苯基、呋喃基或噻吩基，

當催化系統係基於鈦時，添加劑係選自二乙醚、二異丙醚、二丁醚、二苯醚、2-甲氧基-2-甲基丙烷、2-甲氧基-2-甲基丁烷、2,2-二甲氧

基丙烷、2,2-二(2-乙基己基氧基)丙烷、2,5-二氫呋喃、四氫呋喃、2-甲氧基四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、3-甲基四氫呋喃、2,3-二氫吡喃、四氫吡喃、1,3-二氧戊環、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、二(2-甲氧基乙基)醚、苯并呋喃、乙二醇二甲醚(glyme)及二乙二醇二甲醚，單獨或呈混合物。

【0061】 當化合物催化系統係基於鉻時，添加劑係選自：

- 含氮類型之化合物，諸如三甲胺、三乙胺、吡咯、2,5-二甲基吡咯、吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-甲氧基吡啶、3-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-氟吡啶、3-氟吡啶、3-三氟甲基吡啶、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、2-苄基吡啶、3,5-二甲基吡啶、2,6-二(第三丁基)吡啶及2,6-二苯基吡啶、喹啉、1,10-菲咯啉、N-甲基吡咯、N-丁基吡咯、N-甲基咪唑、N-丁基咪唑、2,2'-聯吡啶、N,N'-二甲基乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-二(第三丁基)乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-二(第三丁基)丁烷-2,3-二亞胺、N,N'-二苯基乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-雙(2,6-二甲基苯基)乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)乙烷-1,2-二亞胺、N,N'-二苯基丁烷-2,3-二亞胺、N,N'-雙(2,6-二甲基苯基)丁烷-2,3-二亞胺或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)丁烷-2,3-二亞胺，或

- 通式 $[M(R^3O)_{2-n}X_n]_y$ 之芳基氧基化合物，其中：

- M為選自鎂、鈣、鋇及鋇，較佳係鎂，
- R^3 為含有6至30個碳原子之芳基，及X為鹵素或含有1至20個碳原子之烷基，
- n為可採用0或1之值的整數，及
- y為介於1至10之間的整數；較佳地，y為等於1、2、3或4。

【0062】 較佳地，芳基氧基 R^3O 係選自4-苯基苯氧基、2-苯基苯氧基、2,6-二苯基苯氧基、2,4,6-三苯基苯氧基、2,3,5,6-四苯基苯氧基、2-(第三丁基)-6-苯基苯氧基、2,4-二(第三丁基)-6-苯基苯氧基、2,6-二異丙基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、2,6-二(第三丁基)苯氧基、4-甲基-2,6-二(第三丁基)苯氧基、2,6-二氯-4-(第三丁基)苯氧基及2,6-二溴-4-(第三丁基)苯氧基。兩個芳基氧基可由一個且相同之分子所攜帶，諸如例如聯苯氧基、雙萘氧基或1,8-萘二氧基。較佳地，芳基氧基 R^3O 為2,6-二苯基苯氧基、2-(第三丁基)-6-苯基苯氧基或2,4-二(第三丁基)-6-苯基苯氧基。

【0063】

溶劑

在根據本發明之另一個實施例中，催化系統視需要包含一或多種溶劑。

【0064】 溶劑係選自由脂族烴及脂環族烴，諸如己烷、環己烷、庚烷、丁烷或異丁烷構成之群。

【0065】 較佳地，所使用的溶劑為環己烷。

【0066】 在一個實施例中，可在寡聚反應期間使用溶劑或溶劑之混合物。該溶劑係有利地獨立選自由脂族烴或環脂族烴，諸如己烷、環己烷、庚烷、丁烷或異丁烷構成之群。

【0067】 較佳地，獲得的直鏈 α -烯烴包含4至20個碳原子，較佳4至18個碳原子，較佳4至10個碳原子且較佳4至8個碳原子。較佳地，烯烴為選自丁-1-烯、己-1-烯或辛-1-烯之直鏈 α -烯烴。

【0068】 有利地，寡聚方法係在介於0.1 MPa與10.0 MPa之間，較佳介於0.2 MPa至9.0 MPa之間且較佳介於0.3 MPa與8.0 MPa之間的

壓力下，在介於30°C與200°C之間，較佳介於35°C與150°C之間且較佳介於45°C與140°C之間的溫度下進行。

【0069】 催化系統中觸媒之濃度較佳介於相對於反應質量0.1 ppm與50.0 ppm(以質量計)原子金屬之間，較佳介於相對於反應質量0.4 ppm與30.0 ppm之間，較佳介於0.6 ppm與20.0 ppm之間，較佳介於0.8 ppm與10.0 ppm之間且較佳介於1.0 ppm與6.0 ppm(以質量計)原子金屬之間。

【0070】 根據一個實施例，寡聚方法係分批實施。將如以上所述構成的催化系統引入設有尋常攪拌、加熱及冷卻裝置之反應器中，然後進行用乙烯加壓至所需壓力，且將溫度調整至所需值。藉由引入氣態乙烯將寡聚裝置維持在恆定壓力下直至產生的液體之總體積呈現例如預先引入的催化溶液之體積的2至50倍。然後藉由熟習此項技術者已知的任何尋常構件破壞觸媒且然後抽取反應之產物及溶劑並分離。

【0071】 根據另一個實施例，寡聚方法係連續實施的。將如以上所述構成的催化系統與乙烯同時注入藉由熟習此項技術者已知的習知機械構件或藉由外部再循環攪拌的反應器中，且維持在所需溫度。催化系統之組分亦可分別注入反應介質中。氣態乙烯係藉由進氣閥根據壓力引入，此使得後者在反應器中保持恆定。藉助於閥根據液位抽取反應混合物，以便保持後者恆定。藉由熟習此項技術者已知的任何尋常構件連續破壞觸媒且然後例如藉由蒸餾分離由於反應所產生的產物亦及溶劑。可回收尚未轉化的乙烯於反應器中。可焚燒重質流份中包含的觸媒殘餘物。

【0072】

引入催化系統之步驟a)

根據本發明之方法包括步驟a)：將包含金屬觸媒及活化劑之催化系

統，及視需要將溶劑或溶劑之混合物，引入在下部區中包含液相及在上部區中包含氣相之反應腔室中。

【0073】 較佳地，將催化系統引入反應腔室下部中之液相中且較佳引入反應腔室底部中。

【0074】 較佳地，用於引入反應腔室中的壓力係介於0.1 MPa與10.0 MPa之間，較佳介於0.2 MPa與9.0 MPa之間且較佳介於0.3 MPa與8.0 MPa之間。

【0075】 較佳地，用於引入反應腔室中的溫度係介於30°C與200°C之間，較佳介於35°C與150°C之間且較佳介於45°C與140°C之間。

與氣態乙烯接觸之步驟b)

【0076】 根據本發明之方法包括使步驟a)中引入的催化系統與氣態乙烯接觸之步驟b)。將該氣態乙烯在反應腔室下部，較佳在反應腔室橫向下部上引入液相中。引入的氣態乙烯包含新鮮氣態乙烯，且較佳地，該新鮮氣態乙烯係在寡聚方法之後與在分離步驟中回收的氣態乙烯組合。

【0077】 在根據本發明之方法之實施中，在引入氣態乙烯之步驟之後，液相包含未溶解的氣態乙烯，及因此，根據反應腔室之區段，液相對應於尤其是液相及氣態乙烯之間的氣體-液體混合物。較佳地，在反應腔室底部在引入氣態乙烯的位準之下的區段包括且較佳由不含氣態乙烯之液相組成。

【0078】 較佳地，氣態乙烯係藉由能夠在反應器之整個橫截面上均勻地進行該分散之構件，在將該氣態乙烯引入反應腔室之下部液相中期間，藉由分散來分佈。較佳地，分散構件係選自乙烯注入點均勻分佈在反應器之整個橫截面上之分配器網路。

【0079】 較佳地，氣態乙烯在孔口出口處之速度係介於1.0 m/s與30.0 m/s之間。其表面速度(體積氣體速度除以反應腔室之橫截面)係介於0.5 cm/s與10.0 cm/s之間且較佳介於1.0 cm/s與8.0 cm/s之間。

【0080】 較佳地，氣態乙烯係以介於1 t/h與250 t/h之間，較佳介於3 t/h與200 t/h之間，較佳介於5 t/h與150 t/h之間且較佳介於10 t/h與100 t/h之間之流速引入。

【0081】 較佳地，步驟b)中引入的氣態乙烯之流速係取決於反應腔室中的壓力。

【0082】 根據本發明之一個特定實施例，亦可將氣態氫氣流引入反應腔室中，其流速佔進入乙烯之流速之0.2重量%至1.0重量%。較佳地，氣態氫氣流係藉由用於引入氣態乙烯之管引入。

【0083】

抽取液相之一流份之步驟c)

根據本發明之方法包括較佳在反應腔室下部中抽取液相之一流份之步驟c)。

【0084】 步驟c)中實施的抽取較佳係在反應腔室下部中進行，較佳在氣態乙烯之注入位準以下，且較佳在反應腔室底部中進行。抽取係藉由任何能夠進行抽取之構件進行且較佳藉由泵進行。

【0085】 較佳地，抽取流速係介於500 t/h與10000 t/h之間且較佳介於800 t/h與7000 t/h之間。

【0086】 在一個實施例中，自液相抽取第二物流。該第二物流對應於在寡聚方法結束時獲得的流出物，且可被送至位於用於根據本發明之方法中的裝置下游之分離段。

【0087】 根據一個較佳實施例，將自液相抽取的液體流份分成兩股物流。第一主要物流被送至冷卻步驟d)，及第二物流對應於流出物且被送至下游分離段。

【0088】 有利地，調節該第二物流之流速以便在反應器中維持恆定液位。較佳地，該第二物流之流速比送至冷卻步驟之液體流速低5至200倍。較佳地，該流出物之流速低5至150倍，較佳低10至120倍且較佳低20至100倍。

【0089】

冷卻液體流份之步驟d)

根據本發明之方法包括冷卻在步驟c)中抽取的液體流份之步驟d)。

【0090】 較佳地，冷卻步驟係藉由使在步驟c)中抽取的主要液體流循環穿過位於反應腔室內部或外部且較佳外部的一或多個熱交換器而進行。

【0091】 熱交換器使得液體流份之溫度降低1.0°C至30.0°C，較佳介於2.0°C與20°C之間，較佳介於2.0°C與15.0°C之間，較佳介於2.5°C與10.0°C之間，較佳3.0°C至9.0°C，較佳4.0°C與至8.0°C。有利地，液體流份之冷卻使得可保持反應介質之溫度在所需溫度範圍內。

【0092】 有利地，進行經由再循環迴路冷卻液體之步驟亦使得可進行反應介質之攪拌且因此使整個反應腔室液體體積中之反應性實體之濃度均化。

【0093】

引入冷卻的液體流份之步驟e)

根據本發明之方法包括引入在步驟d)中冷卻的液體流份之步驟e)。

【0094】自步驟d)得到的冷卻的液體流份之引入係藉由熟習此項技術者已知的任何構件，在反應腔室之氣態部分中，較佳在該腔室的頂部進行。

【0095】較佳地，用於引入冷卻的液體流份之流速係介於500 t/h與10 000 t/h之間且較佳介於800 t/h與7000 t/h之間。

【0096】其中步驟c)至e)構成再循環迴路。有利地，再循環迴路使得能夠攪拌反應介質且因此使整個反應腔室液體體積中之反應性實體之濃度均化。

【0097】

回收自氣相抽取的氣態流份之步驟f)

根據本發明之方法包括回收自反應腔室中氣相抽取且在反應腔室下部引入之氣態流份至液相中，較佳在反應腔室橫向下部中，較佳在反應腔室底部中之步驟f)。下部表示反應腔室之下部四分之一。

【0098】回收氣態流份之步驟f)亦稱為回收迴路。在步驟f)中實施的氣態流份之抽取係藉由任何適於進行抽取之構件進行，且較佳藉由壓縮機進行。

【0099】根據本發明之回收步驟的一個優點係補償乙烯突破進入頂隙中之現象。突破現象對應於氣態乙烯穿過液相而沒有溶解且進入頂隙中。當注入的氣態乙烯之流速及頂隙體積固定在給定值時，突破會導致反應腔室中壓力之增加。在根據較佳方法採用的氣體/液體反應器中，步驟b)中乙烯之引入流速係取決於反應腔室中的壓力。因此，在由於乙烯大量突破進入氣相中所致反應器中壓力增加之情況下，步驟b)中引入的氣態乙烯之流速降低，因此使得溶解在液相中之乙烯的量減少，且因此飽和減

少。飽和度之降低不利於乙烯之轉化且伴隨著反應器生產率之降低。根據本發明之回收氣態流份之步驟因此使溶解的乙烯之飽和度最佳化且因此提高該方法之體積生產率。

【0100】 在步驟f)中抽取的氣相可單獨地或呈與在步驟b)中引入的氣態乙烯之混合物引入反應腔室中。較佳地，氣相係與在步驟b)中引入的氣態乙烯呈混合物引入。

【0101】 在一個特定實施例中，在步驟f)中抽取的氣相藉由能夠在反應器整個橫截面上均勻地進行分散之構件而分散在反應腔室下部液相中以被引入反應腔室中。較佳地，該分散構件係選自在步驟f)中抽取的氣相之注入點均勻分佈在反應器整個橫截面上之分配器網路。

【0102】 較佳地，在孔口出口處抽取之氣態流份之速度係介於1.0 m/s與30.0 m/s之間。其表面速度(體積氣體速度除以反應腔室之橫截面)係介於0.5 cm/s與10.0 cm/s之間且較佳介於1.0 cm/s與8.0 cm/s之間。

【0103】 較佳地，流份之抽取速率係介於步驟b)中引入的氣態乙烯之流速之0.1%與100%之間，較佳0.5%與90.0%之間，較佳1.0%與80.0%之間，較佳介於2.0%與70.0%之間，較佳介於4.0%與60.0%之間，較佳介於5.0%與50.0%之間，較佳介於10.0%與40.0%之間且較佳介於15.0%與30.0%之間。

【0104】 有利地，步驟f)中之氣態流份之抽取速率係取決於反應腔室內的壓力，因此使得可維持壓力在某一值或所需範圍內且因此補償氣態乙烯突破進入頂隙中之現象。

【0105】 在一個特定實施例中，在步驟f)中抽取的氣態流份被分成兩股物流：第一主要氣體流，其直接回收至反應腔室中，及第二氣體流。

【0106】 在一個較佳實施例中，該第二氣體流對應於頂隙之淨化，允許一部分不可凝結之氣體被移除。

【0107】 較佳地，第二氣體流之流速係介於在步驟b)中引入的乙烯之流速之0.005%與1.00%之間，較佳介於0.01%與0.50%之間。

【0108】

寡聚反應裝置

許多採用液相及氣相之反應器由包含在包含氣態乙烯之下部區中之液相及在上部區中之氣相之反應腔室、一種用於再循環液體流份至熱交換器之迴路組成，該迴路讓液體流份在其被再注入主腔室之前冷卻。再循環迴路中之流速可有效地均化濃度且控制反應腔室內液相之溫度。

【0109】 根據本發明之方法所採用的反應裝置屬於氣體/液體反應器(諸如氣泡柱)領域。更特別地，根據本發明之反應裝置包括以下元件：

- 沿垂直軸呈細長形狀之反應腔室i)，其包括

位於下部區中且包含反應之產物、溶解的氣態乙烯、催化系統及可選溶劑且較佳由其組成之液相，及位於下部區上方的上部區中且包含氣態乙烯亦及不可凝結之氣體(尤其是乙烷)之氣相，

- 位於該反應腔室之橫向下部中的用於引入氣態乙烯之構件ii)，該構件採用分配氣態乙烯在反應腔室之該液相內之構件，

- 用於引入催化系統之構件iii)，該催化系統包括金屬觸媒、至少一種活化劑及至少一種添加劑，該構件係位於反應腔室之下部中，

- 再循環迴路iv)，其包括在反應腔室之基底(較佳在底部)之用於將液體流份朝著使該液體冷卻的熱交換器抽取之抽取構件，及用於引入該冷卻的液體之構件，該引入係在反應腔室下部區之上部中進入液相，

- 用於將氣相回收至液相下部區中之回收迴路v)，該回收迴路v)包括用於在反應腔室之氣相處抽取氣態流份之構件及用於將該抽取的氣態流份引入反應腔室下部區中之液相中之構件。

【0110】

i) 反應腔室

根據本發明，可設想熟習此項技術者已知的且能夠進行根據本發明之方法之任何反應腔室。較佳地，反應腔室係圓柱形且具有介於1與17之間，較佳介於1與8之間，較佳介於2與7之間且較佳介於2與4之間的高度對寬度比(表示為H/W)。

【0111】 較佳地，反應腔室包括用於淨化氣相中不可凝結之氣體之構件。

【0112】 較佳地，反應腔室亦包括壓力感測器，允許控制反應腔室內的壓力且較佳地保持恆定。較佳地，在壓力降低之情況下，該壓力係藉由將氣態乙烯引入反應腔室中來保持恆定。

【0113】 根據本發明，在乙烯突破進入氣相中之現象之情況下，該壓力係藉由實施以下所述的循環迴路v)來保持恆定。

【0114】 因此，頂隙回收迴路有利地在乙烯突破之情況下可保持溶解在下部區液相中之乙烯之飽和度在給定值。

【0115】 較佳地，反應腔室亦包括液位感測器；該液位係藉由調整在步驟c)中抽取的流出物之流速來保持恆定。較佳地，液位感測器位於介於液相與頂隙之間的相間。

【0116】

ii) 用於引入乙烯之構件

根據本發明，反應腔室i)包括位於該腔室之下部中，更特別地位於橫向下部中的用於引入氣態乙烯之構件。

【0117】 較佳地，乙烯之引入構件ii)係選自管、管網路、多管分配器、穿孔板或熟習此項技術者已知的任何其他構件。

【0118】 在一個特定實施例中，用於引入乙烯之構件係位於再循環迴路iv)中。

【0119】 較佳地，氣體分配器位於反應腔室i)內的引入構件ii)的端部，該氣體分配器為使氣相可在整個液體橫截面上均勻地分散之裝置。該裝置包括穿孔管網路，其孔口之直徑係介於1.0 mm與12.0 mm之間，較佳介於3.0 mm與10.0 mm之間，以便在液體中形成毫米尺寸之乙烯氣泡。

【0120】

iii) 用於引入催化系統之構件

根據本發明，反應腔室i)包括用於引入催化系統之構件iii)。

【0121】 較佳地，引入構件iii)係位於反應腔室之下部上且較佳地位於該腔室之底部。

【0122】 根據一個替代實施例，將催化系統引入再循環迴路中。

【0123】 用於引入催化系統之構件iii)係選自熟習此項技術者已知的任何裝置且較佳為管。

【0124】 在其中在溶劑或溶劑之混合物存在下採用催化系統之實施例中，該溶劑係藉由位於反應腔室之下部中，較佳位於反應腔室之底部或位於再循環迴路中之引入構件引入。

【0125】

iv) 再循環迴路

根據本發明，液相變得均勻亦及反應腔室內的溫度係藉由使用再循環迴路調節，該再循環迴路包括在反應腔室之下部上(較佳在底部)的用於抽取液體流份朝向一或多個熱交換器而因此能夠冷卻該液體之構件，及用於將該冷卻的液體引入反應腔室上部中之液相中之構件。

【0126】 再循環迴路可有利地藉由熟習此項技術者已知的任何必要構件(諸如用於抽取液體流份之泵，能夠調節所抽取的液體流份之流量之構件、或用於淨化至少一部分液體流份之管)來實現。

【0127】 較佳地，用於自反應腔室抽取液體流份之構件為管。

【0128】 能夠冷卻液體流份之熱交換器係選自熟習此項技術者已知的任何構件。

【0129】 再循環迴路能夠有效地均化濃度且使得可控制反應腔室內液相的溫度。

【0130】

v) 頂隙回收迴路

根據本發明，該裝置包括用於回收氣相至液相之下部中之迴路。該迴路包括用於抽取反應腔室之氣相中之氣態流份之構件、及用於將該抽取的氣態流份引入反應腔室之下部中之液相中之構件。

【0131】 回收迴路可有利地補償突破現象且防止反應腔室中的壓力增加，同時保持溶解在液相中的乙烯之飽和度在所需程度。

【0132】 回收迴路之另一個優點係提高裝置之體積生產率且因此降低成本。在一個較佳實施例中，回收迴路進一步包括壓縮機。

【0133】 在一個實施例中，抽取的氣態流份係藉助於用於引入氣態乙烯之構件ii)引入。

【0134】 在另一個實施例中，抽取的氣體流份係藉助於氣體分配器引入，該氣體分配器係使得可將氣相均勻地分散在整個液體橫截面上且位於反應腔室i)內的引入構件的末端之裝置。該裝置包括穿孔管網路，其孔口之直徑係介於1.0 mm與12.0 mm之間，較佳介於3.0 mm與10.0 mm之間，以便在液體中形成毫米尺寸之乙烯氣泡。

【0135】 較佳地，用於引入抽取的氣態流份之構件係選自管、管網路、多管分配器、穿孔板或熟習此項技術者已知的任何其他構件。

【0136】

實例

以下實例說明本發明而不限制本發明之範疇。

實例1：對應於圖1之比較實例

乙烯寡聚方法係在氣泡柱反應器中實施。該反應器係在5.0 MPa之壓力及120°C之溫度下操作。根據1處的數字，反應體積由兩個直徑為2.97 m及液體高度為6.0 m之管柱之區段A及B、及總體積為5.0 m³之再循環迴路組成。

【0137】 該管柱配備有用於注入氣態乙烯之裝置，該裝置位於距管柱底部1.0 m處。

【0138】 引入反應腔室中之催化系統為鉻含量為4.37 ppm(如專利FR 3 019 064中所述)的存在作為溶劑的環己烷之鉻基催化系統。

【0139】 淨化流速為0.0045 kg/s。

【0140】 該反應器之體積生產率為每小時每m³反應體積產生0.134公噸己-1-烯。

【0141】 該反應器之性能水平可使溶解的乙烯之飽和度為62.0%。

【0142】 己-1-烯之產量為6.25公噸/小時，己-1-烯之選擇性為81.2重量%，及在反應器中之停留時間為76分鐘，得到1.0之溶劑比例(以質量計)。該溶劑比例係計算為所注入的溶劑之流速與所注入的氣態乙烯之流速之比(以質量計)。

【0143】

實例2：根據本發明的對應於圖2

根據本發明之寡聚方法係在尺寸與在實例1中採用的裝置相同之裝置中實施，該裝置進一步包括根據本發明的如圖2中所描述之用於回收頂隙至液相中之迴路。乙烯寡聚方法係在氣泡柱反應器中實施。該反應器係在5.0 MPa之壓力及120°C之溫度下操作。

【0144】 引入反應腔室中之催化系統為鉻含量為4.38 ppm(如專利FR 3 019 064中所述)的存在作為溶劑的環己烷之鉻基催化系統。

【0145】 該反應器之體積生產率為每小時每m³反應體積產生0.194公噸己-1-烯。

【0146】 根據本發明之寡聚方法之性能水平使得溶解的乙烯之飽和度為90.0%。

【0147】 己-1-烯之產量為9.06公噸/小時，己-1-烯之選擇性為83.3重量%，及在反應器中之停留時間為52.5分鐘，得到1.0之溶劑比例(以質量計)。該溶劑比例係計算為所注入的溶劑之流速與所注入的氣態乙烯之流速之比(以質量計)。

【0148】 根據本發明之方法因此明顯地允許增加液相中之乙烯飽和度，因此使得能夠以更短停留時間及對己-1-烯之更佳選擇性來提高寡聚方法之生產率。

【符號說明】

【0149】

- 1: 反應腔室
- 2: 構件
- 3: 氣體分配器
- 4: 淨化構件
- 5: 液體流份
- 6: 第二物流
- 7: 第一主要物流
- 8: 熱交換器
- 9: 管
- 10: 管
- 11: 壓縮機
- 12: 管
- A: 液相
- B: 氣相

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種在氣體/液體反應器中在介於0.1 MPa與10.0 Mpa之間的壓力下，在介於30℃與200℃之間的溫度下實施之寡聚方法，該寡聚方法包括以下步驟：

- a)將包含金屬觸媒及活化劑之催化寡聚系統引入反應腔室中之步驟，該反應腔室包含在下部區中之液相及在上部區中之氣相，
- b)藉由將該乙烯引入該反應腔室之該下部區中使該催化系統與氣態乙烯接觸之步驟，
- c)抽取液體流份之步驟，
- d)藉由使在步驟c)中抽取的液體流份進入熱交換器中來冷卻該流份之步驟，
- e)將在步驟d)中冷卻的流份引入該反應腔室下部區之上部中之步驟，
- f)將自該反應腔室上部區抽取且在該反應腔室之下部處引入之氣態流份回收至該液相中之步驟。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中該反應腔室之下部區中之液相在溶解的乙烯中之飽和度為大於70.0%。

【請求項3】

如請求項1或2之方法，其中在步驟f)中抽取的氣相係與在步驟b)中引入的氣態乙烯呈混合物引入。

【請求項4】

如請求項1或2之方法，其中步驟f)中之氣態流份之抽取速率為步驟b)

中引入的氣態乙烯之流速之0.1%至100%。

【請求項5】

如請求項1或2之方法，其中在步驟f)中抽取的氣態流份係在該反應腔室之橫向下部處引入。

【請求項6】

如請求項1或2之方法，其中步驟f)中之氣體流份之抽取速率係取決於反應腔室內的壓力。

【請求項7】

如請求項1或2之方法，其中自該氣相抽取第二氣態物流。

【請求項8】

如請求項7之方法，其中該第二氣態物流之流速係介於在步驟b)中引入的乙烯之流速之0.005%與1.00%之間。

【請求項9】

如請求項1或2之方法，其中在步驟b)中將氣態氫氣流引入該反應腔室中，該氣態氫氣流之流速佔進入乙烯之流速的0.2質量%至1.0質量%。

【請求項10】

如請求項1或2之方法，其中該催化系統中觸媒之濃度係介於相對於反應質量0.1 ppm與50.0 ppm(以質量計)原子金屬之間。

【請求項11】

如請求項1或2之方法，其中該催化寡聚反應係連續地實施。

【請求項12】

如請求項1或2之方法，其中該獲得的直鏈烯烴包含4至20個碳原子。

【請求項13】

一種反應裝置，其係用於實施如請求項1至12中任一項之方法，該反應裝置包括：

- 沿垂直軸呈細長形狀之反應腔室i)，其包括

位於下部區中且包含反應產物、氣態且溶解之乙烯、催化系統及可選溶劑之液相，及

位於下部區上方的上部區中且包含氣態乙烯亦及不可凝結之氣體之氣相，

- 位於該反應腔室之橫向下部中的用於引入氣態乙烯之構件ii)，該構件採用分配氣態乙烯在反應腔室之該液相內之構件，

- 用於引入該催化系統之構件iii)，該催化系統包括金屬觸媒、至少一種活化劑及至少一種添加劑，該構件係位於反應腔室之下部中，

- 再循環迴路iv)，其包括在該反應腔室之基底之用於將液體流份朝著使該液體冷卻的熱交換器抽取之抽取構件，及用於引入該冷卻的液體之構件，該引入係在該反應腔室下部區之上部中進入液相，

- 用於將氣相回收至液相下部區中之回收迴路v)，該回收迴路v)包括用於在該反應腔室之氣相處抽取氣態流份之構件及用於將該抽取的氣態流份引入該反應腔室下部區中之液相中之構件。

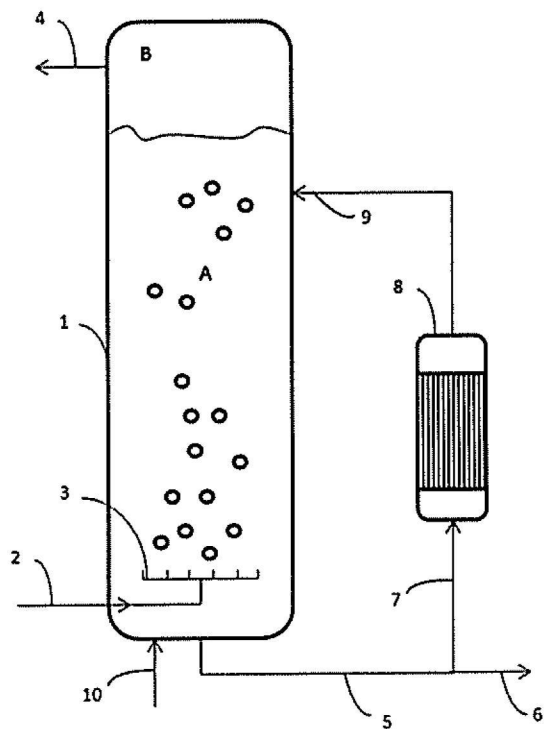
【請求項14】

如請求項13之裝置，其中該提取的氣態流份係藉由用於引入氣態乙烯之構件ii)引入。

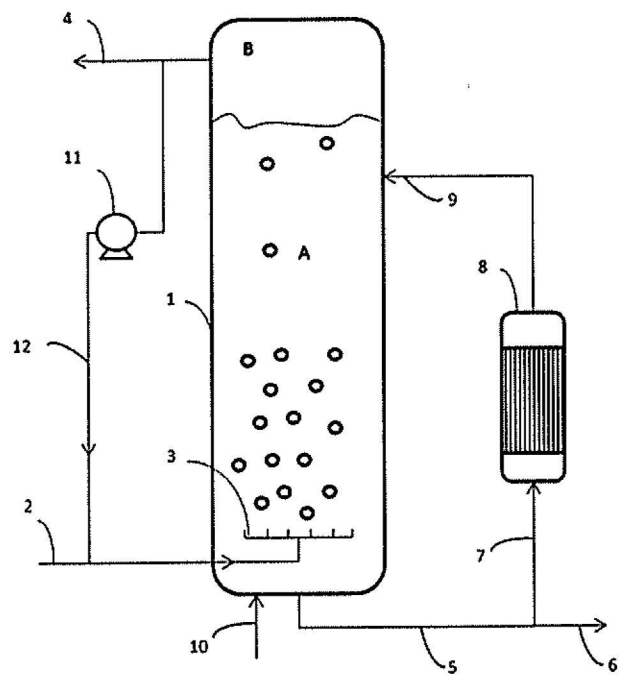
【請求項15】

如請求項13及14中任一項之裝置，其中在該回收迴路中抽取的氣態流份係藉助於氣體分配器引入。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】