



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114174246 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 29

(21) 申请号 202080055776.7

(22) 申请日 2020.07.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114174246 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(30) 优先权数据
FR1908755 2019.07.31 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/070438 2020.07.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/018651 FR 2021.02.04

(73) 专利权人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃—马迈松

(72) 发明人 F·奥吉尔 A·冯纳
P·马克西米娅诺雷蒙多

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 王琳 杨思捷

(51) Int.Cl.
C07C 2/32 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

(56) 对比文件
FR 3068620 A1, 2019.01.11
US 2012330078 A1, 2012.12.27
审查员 杨文杰

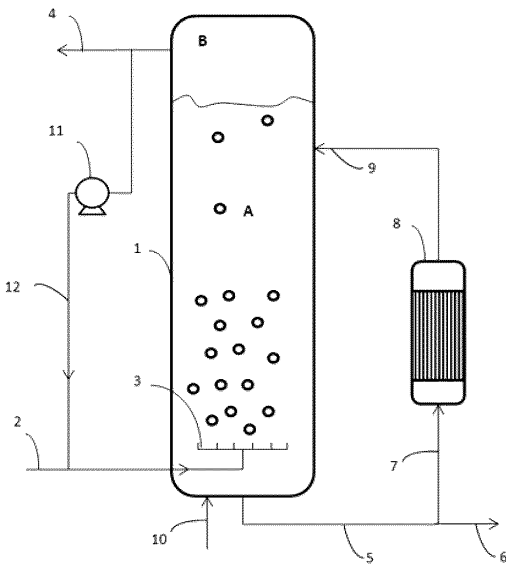
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

采用气态顶部空间再循环的低聚方法

(57) 摘要

本发明涉及在包含气态顶部空间再循环环路的气/液反应器中实施的低聚方法。该方法更特别涉及乙烯低聚为直链 α -烯烃如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或直链 α -烯烃的混合物。



1. 低聚方法, 其在0.1至10.0MPa的压力下在30至200°C的温度下在气/液反应器中实施, 包括以下步骤:

a) 将包含金属催化剂和活化剂的催化体系引入到包含下部区域中的液相和上部区域中的气相的反应室中的步骤,

b) 通过将气态乙烯引入所述反应室的下部区域以使所述催化体系与所述气态乙烯接触的步骤,

c) 在反应室的下部取出液体部分的步骤,

d) 通过将步骤c)中取出的液体部分通入热交换器以冷却所述液体部分的步骤,

e) 将步骤d)中冷却的液体部分引入反应室下部区域的上部的步骤,

f) 将从反应室的上部区域取出并在反应室的下部引入的气态部分再循环到液相中的步骤, 其中将步骤f)中取出的气态部分引入所述反应室的侧下部,

其中反应室的下部区域中的液相具有大于70.0%的溶解乙烯的饱和度,

其中步骤f)中气态部分的取出速率取决于反应室中的压力, 由此使得能够保持压力,

其中步骤b)中引入的气态乙烯包含与从步骤f)中再循环的气态部分合并的新鲜气态乙烯,

其中步骤f)中气态部分的取出速率为步骤b)中引入的气态乙烯流速的2.0至70.0%。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中从所述气相中取出第二气态料流。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中第二气态料流的流速为步骤b)中引入的气态乙烯流速的0.005至1.00%。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的方法, 其中在步骤b)中将气态氢料流以引入气态乙烯流速的0.2至1.0质量%的流速引入所述反应室。

5. 根据权利要求1至3任一项所述的方法, 其中催化剂在所述催化体系中的浓度相对于反应物料计为0.1至50.0质量ppm的原子金属。

6. 根据权利要求1至3任一项所述的方法, 其中催化低聚反应连续进行。

7. 根据权利要求1至3任一项所述的方法, 其中获得的直链烯烃包含4至20个碳原子。

8. 反应装置, 其用于实施根据权利要求1至7任一项所述的方法, 包括:

- 反应室i), 其具有沿垂直轴的细长形状, 包含

液相, 其位于下部区域并包含反应产物、气态和溶解的乙烯、催化体系和任选的溶剂, 和气相, 其位于所述下部区域上方的上部区域并包含气态乙烯以及不可冷凝的气体,

- 用于引入气态乙烯的设备ii), 位于所述反应室的侧下部, 采用用于将气态乙烯分布在反应室的所述液相中的设备,

- 用于引入催化体系的设备iii), 所述催化体系包含金属催化剂、至少一种活化剂和至少一种添加剂, 所述设备位于所述反应室的下部,

- 再循环环路iv), 其包括在反应室基部用于取出液体部分至热交换器以便能冷却所述液体部分的取出设备, 和用于引入冷却的液体部分的设备, 所述引入进行至所述反应室的下部区域的上部中的液相中,

- 用于气相至液相的下部区域中的再循环环路v), 包括用于在反应室的气相处取出气态部分的设备和用于将取出的气态部分在反应室的侧下部引入反应室的下部区域中的液相中的设备。

9. 根据权利要求8所述的装置, 其中借助用于引入气态乙烯的设备ii) 引入取出的气态部分。

10. 根据权利要求8和9中任一项所述的装置, 其中借助气体分布器引入在再循环环路v) 中的取出的气态部分。

采用气态顶部空间再循环的低聚方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在包含顶部空间再循环环路的气/液反应器中实施的低聚方法。该方法更特别涉及乙烯低聚为直链 α -烯烃如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或直链 α -烯烃的混合物。

现有技术

[0002] 本发明涉及使用气/液反应器(其也被称为泡罩塔)的低聚方法的领域。由于低聚反应的放热性质,泡罩塔同样包括再循环环路,由此取出液体部分,冷却并重新引入反应室中。由于与再循环环路相关的高传热能力,所述再循环环路能够在整个反应体积中实现良好的浓度均匀性与温度控制。

[0003] 当使用这种类型的塔时在低聚方法中遇到的一个缺点是气相——也称为顶部空间——的控制。原因在于所述顶部空间包含在液相中具有低溶解度的气态组分、可部分溶于液体但为惰性的化合物和未溶解于所述液体的气态乙烯。气态乙烯从液相向气相(或顶部空间)的通行是被称为穿透(breakthrough)的现象。吹扫顶部空间以除去所述气态化合物。当存在于顶部空间中的气态乙烯的量相当多时,吹扫顶部空间导致乙烯的显著损失,这对该低聚方法的生产率和成本是有害的。

[0004] 因此,为了改善低聚方法在生产率和成本方面的效率,至关重要的是限制顶部空间中所含未反应乙烯的损失以改善其在所述方法中的转化率,同时保持对所需直链 α -烯烃的高选择性。

[0005] 如图1中所示,使用再循环环路的现有技术方法不能限制气态乙烯的损失,并且吹扫顶部空间导致气态乙烯从反应器中排出,这对该方法的产率和成本是不利的。

[0006] 在专利申请W02019/011806和W02019/011609中,申请人已经描述了能够借助于分散设备或涡流提高液体部分的上部与顶部空间之间的接触表面积以促进顶部空间中含有的乙烯在液/气界面处朝向液相的通行的方法。但是,当顶部空间中乙烯的量相当大时,由于高穿透水平,这些方法是不够的。

[0007] 此外,在研究过程中,本申请人已经发现,在以气态乙烯的恒定注入速率操作的反应器中,溶解的乙烯的量和因此的穿透水平取决于实施该方法的反应器的尺寸,并尤其取决于液相的高度。实际上,该高度越低,气态乙烯到达液相以便溶解的时间越短,且穿透水平越高。

[0008] 本申请人已经令人惊讶地发现了一种新方法,其采用将顶部空间再循环至该液相的下部的步骤,这使得能够优化引入该方法的气态乙烯的溶解,并调节反应器内的压力,而不会随后发生乙烯的损失,并与所使用的反应器的尺寸无关。更特别地,该方法能够选择性生产直链 α -烯烃,如1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0009] 本发明的再循环步骤的另一优点在于其能够简单和经济地补偿在低聚方法中气态乙烯穿透进入顶部空间的现象,而与反应器的尺寸无关。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及在0.1至10.0 MPa的压力下在30至200°C的温度下在气/液反应器中实

施的低聚方法,包括以下步骤:

[0012] a) 将包含金属催化剂和活化剂的催化低聚体系引入到包含下部区域中的液相和上部区域中的气相的反应室中的步骤,

[0013] b) 通过将所述乙烯引入该反应室的下部区域以使所述催化体系与气态乙烯接触的步骤,

[0014] c) 取出液体部分的步骤,

[0015] d) 通过将步骤c)中取出的部分通入热交换器以冷却所述部分的步骤,

[0016] e) 将步骤d)中冷却的部分引入反应室下部区域的上部的步骤,

[0017] f) 将从反应室的上部区域取出并在反应室的下部引入的气态部分再循环到液体部分中的步骤。

[0018] 优选地,反应室的下部区域中的液相具有大于70.0%的溶解乙烯的饱和度。

[0019] 优选地,将在步骤f)中取出的气相作为与步骤b)中引入的气态乙烯的混合物引入。

[0020] 优选地,步骤f)中气态部分的取出速率为步骤b)中引入的气态乙烯流速的0.1至100%。

[0021] 优选地,将步骤f)中取出的气态部分引入该反应室的侧下部。

[0022] 优选地,步骤f)中气态部分的取出速率取决于反应室中的压力。

[0023] 优选地,从该气相中取出第二气态吹扫料流。

[0024] 优选地,第二气态料流的流速为步骤b)中引入的乙烯流速的0.005至1.00%。

[0025] 优选地,以表现为输入乙烯流速的0.2至1.0质量%的流速在步骤b)中将气态氢料流引入该反应室。

[0026] 优选地,催化剂在该催化体系中的浓度相对于反应物料计为0.1至50.0质量ppm的原子金属。

[0027] 优选地,该催化低聚反应连续进行。

[0028] 优选地,获得的直链烯烃包含4至20个碳原子。

[0029] 本发明还涉及用于实施上述乙烯低聚方法的装置,其包括:

[0030] - 反应室i),具有沿垂直轴的细长形状,包含

[0031] 液相,其位于下部区域并包含反应产物、气态和溶解的乙烯、催化体系和任选的溶剂,优选由其组成,和

[0032] 气相,其位于该下部区域上方的上部区域并包含气态乙烯以及不可冷凝的气体(尤其是甲烷),

[0033] - 用于引入气态乙烯的设备ii),位于所述反应室的侧下部,采用用于将气态乙烯分布在反应室的所述液相中的设备,

[0034] - 用于引入催化体系的设备iii),所述催化体系包含金属催化剂、至少一种活化剂和至少一种添加剂,所述设备位于该反应室的下部,

[0035] - 再循环环路iv),其包括在反应室基部(优选在底部)用于取出液体部分至热交换器以便能冷却所述液体的取出设备,和用于引入所述经冷却液体的设备,所述引入进行至该反应室的下部区域的上部中的液相中,

[0036] - 用于顶部空间至液相的下部区域中的再循环环路v),包括用于在反应室的气相

处取出气态部分的设备和用于将所述取出的气态部分引入反应室的下部区域中的液相中的设备。

[0037] 优选地,在所述装置中,借助用于引入气态乙烯的设备ii)引入取出的气态部分。

[0038] 优选地,在所述装置中,将在再循环环路v)中的取出的气态部分借助气体分布器引入。

[0039] 定义和缩写

[0040] 在整个说明书中,以下术语或缩写具有以下含义:

[0041] 低聚理解为是指第一烯烃与第二烯烃的任何加成反应,所述第二烯烃与第一烯烃相同或不同。由此获得的烯烃具有经验式 C_nH_{2n} ,其中n等于或大于4。

[0042] α -烯烃理解为是指其中双键位于烷基链末端位置的烯烃。

[0043] 催化体系理解为是指至少一种金属催化剂和至少一种活化剂在任选至少一种添加剂的存在下和任选在至少一种溶剂的存在下的混合物。

[0044] 液相理解为是指在反应室的温度和压力条件下处于液体物理状态的所有化合物的混合物。

[0045] 气相,也称为顶部空间,理解为是指在反应室的温度和压力条件下处于气态物理状态的所有化合物的混合物:以气泡形式存在于液体中,也存在于反应器的顶部(反应器的顶部空间)。

[0046] 反应室的下部区域理解为是指包含液相、气态乙烯、反应产物如所需直链 α -烯烃(即丁-1-烯、己-1-烯、辛-1-烯)和该催化体系的该室的部分。

[0047] 反应室的上部区域理解为是指位于该室的顶点的该室的部分,换句话说,直接在下部区域上方并由顶部空间组成。

[0048] 反应室的侧下部理解为是指位于底部部分和侧面的反应器的壳体的一部分。

[0049] 不可冷凝的气体理解为是指在反应室的温度和压力条件下仅部分溶解在该液体中的气态物理形式的实体,并且其在某些条件下可以积聚在反应器的顶部空间中(这里的实例:乙烷)。

[0050] t/h理解为以吨/小时表示的速率值,kg/s理解为以千克/秒为单位的流速值。

[0051] 术语反应器或装置表示能够实施根据本发明的低聚方法的所有设备,特别如该反应室和再循环环路。

[0052] 下部优选表示该反应室的下部四分之一。

[0053] 新鲜的气态乙烯理解为是指该方法外部的乙烯,其经由根据本发明的方法的设备ii)在步骤b)中引入。

[0054] 发明详述

[0055] 在该说明书通篇中,术语“……至……”应理解为包括所述边界。

[0056] 在本发明的含义内,所呈现的各种实施方案可单独使用或彼此组合使用,对所述组合没有任何限制。

[0057] 本发明涉及低聚方法,其在气/液反应器中在0.1至10.0 MPa的压力下在30至200 °C的温度下实施,包括以下步骤:

[0058] a) 将包含金属催化剂和活化剂的催化低聚体系引入到包含下部区域中的液相和上部区域中的气相的反应室中的步骤,

[0059] b) 通过将所述乙烯引入该反应室的下部区域以使所述催化体系与气态乙烯接触的步骤,

[0060] c) 取出液体部分的步骤,

[0061] d) 通过将步骤c) 中取出的部分通入热交换器以冷却所述部分的步骤,

[0062] e) 将步骤d) 中冷却的部分引入反应室下部区域的上部的步骤,

[0063] f) 将从反应室的上部区域取出并在反应室的下部引入的气态部分再循环到液体部分中的步骤。

[0064] 优选地, 在气/液反应器中, 步骤b) 中引入的气态乙烯的流速取决于反应室中的压力。因此, 在反应器中压力提高时, 由于乙烯进入气相的高穿透水平, 在步骤b) 中引入的气态乙烯的流速下降, 导致溶解在液相中的乙烯量减少, 并因此导致乙烯饱和。这种降低对乙烯的转化是有害的, 并且伴随着反应器的生产率降低, 以及可能伴随其选择性降低。

[0065] 根据本发明的方法有利地具有大于70.0%、优选70.0至100%、优选80.0至100%、优选80.0至99.0%、优选85.0至99.0%和更优选90.0至98.0%的溶解的乙烯在液相中的饱和度。

[0066] 溶解乙烯的饱和度可通过本领域技术人员已知的任何方法测得, 例如通过从反应室中取出的液相部分的气相色谱法(通常称为GC)分析。

[0067] 根据本发明的再循环步骤的另一优点在于其能够简单和经济地补偿在低聚方法中气态乙烯穿透进入顶部空间的现象, 而与反应器的尺寸无关。

[0068] 低聚方法

[0069] 根据本发明的低聚方法能够通过任选在溶剂的存在下使乙烯与催化体系接触来获得直链 α -烯烃。

[0070] 本领域技术人员已知并能够用于二聚、三聚或四聚方法中, 更通常用于根据本发明的低聚方法中的任何催化体系均在本发明的领域内。所述催化体系及其实施方式特别描述在专利申请FR 2 984 311、FR 2 552 079、FR 3 019 064、FR 3 023 183、FR 3 042 989或申请FR 3 045 414中。

[0071] 优选地, 该催化体系包含以下物质、优选由以下物质组成:

[0072] - 金属前体, 优选基于镍、基于钛或基于铬,

[0073] - 活化剂,

[0074] - 任选的添加剂, 和

[0075] - 任选的溶剂。

[0076] 金属前体

[0077] 用于该催化体系的金属前体选自基于镍、基于钛或基于铬的化合物。

[0078] 在一个实施方案中, 该金属前体基于镍, 优选包含具有(+II)氧化态的镍。优选地, 该镍前体选自羧酸镍(II), 如2-乙基己酸镍、苯酚镍(II)、环烷酸镍(II)(nickel(II) naphthenate)、乙酸镍(II)、三氟乙酸镍(II)、三氟甲磺酸镍(II)、乙酰丙酮合镍(II)、六氟乙酰丙酮合镍(II)、 π -烯丙基氯化镍(II)、 π -烯丙基溴化镍(II)、甲基烯丙基氯化镍(II)二聚体、 η^3 -烯丙基六氟磷酸镍(II)、 η^3 -甲基烯丙基六氟磷酸镍(II)和1,5-环辛二烯基镍(II), 以其水合或非水合形式, 单独或以混合物形式采用。

[0079] 在第二实施方案中, 该金属前体基于钛, 且优选包含钛芳氧基或烷氧基化合物。

[0080] 钛烷氧基化合物有利地对应于通式 $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$, 其中R是直链或支链烷基。在优选

的烷氧基中,作为非限制性实例,可以提及四乙氧基、四异丙氧基、四(正丁氧基)和四(2-乙基己氧基)。

[0081] 钛芳氧基化合物有利地对应于通式 $[\text{Ti}(\text{OR}')_4]$,其中R'是被烷基或芳基取代或未取代的芳基。该R'基团可包含基于杂原子的取代基。优选的芳氧基基团选自苯氧基、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-(叔丁基)-6-苯基苯氧基、2,4-二(叔丁基)-6-苯基苯氧基、2,6-二异丙基苯氧基、2,6-二(叔丁基)苯氧基、4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯氧基、2,6-二氯-4-(叔丁基)苯氧基和2,6-二溴-4-(叔丁基)苯氧基、联苯氧基、联萘氧基或1,8-萘二氧基。

[0082] 根据第三实施方案,该金属前体基于铬,并优选包含铬(II)盐、铬(III)盐或具有不同氧化态的盐,其可以包含一种或多种相同或不同的阴离子,例如卤离子、羧酸根、乙酰丙酮离子或烷氧基或芳氧基阴离子。优选地,该铬基前体选自 CrCl_3 、 CrCl_3 (四氢呋喃)₃、 Cr (乙酰丙酮)₃、 Cr (环烷酸根)₃、 Cr (2-乙基己酸根)₃或 Cr (乙酸根)₃。

[0083] 镍、钛或铬的浓度相对于反应物料为按重量计0.01至300.0 ppm的原子金属,优选相对于反应物料为按重量计0.02至100.0 ppm、优选0.03至50.0 ppm、更优选0.5至20.0 ppm和再更优选2.0至50.0 ppm的原子金属。

[0084] 活化剂

[0085] 无论金属前体如何,该催化体系附加地包含一种或多种选自铝基化合物的活化剂,如二氯化甲基铝(MeAlCl_2)、二氯乙基铝(EtAlCl_2)、倍半氯化乙基铝($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$)、氯化二乙基铝(Et_2AlCl)、氯化二异丁基铝($i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$)、三乙基铝(AlEt_3)、三丙基铝($\text{Al}(n\text{-Pr})_3$)、三异丁基铝($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$)、二乙基乙氧基铝(Et_2AlOEt)、甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷和改性甲基铝氧烷(MMAO)。

[0086] 添加剂

[0087] 任选地,该催化体系包含一种或多种添加剂。

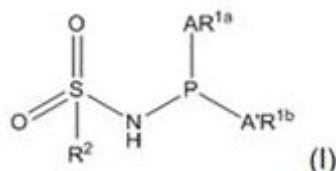
[0088] 当该催化体系基于镍时,该添加剂选自:

[0089] - 含氮类型的化合物,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(叔丁基)吡啶和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'-联吡啶、N,N'-二甲基乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-二(叔丁基)乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-二(叔丁基)丁烷-2,3-二亚胺、N,N'-二苯基乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-双(2,6-二甲基苯基)乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-二苯基丁烷-2,3-二亚胺、N,N'-双(2,6-二甲基苯基)丁烷-2,3-二亚胺或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)丁烷-2,3-二亚胺,或

[0090] - 膦类型的化合物,其独立地选自三丁基膦、三异丙基膦、三环戊基膦、三环己基膦、三苯基膦、三(邻甲苯基)膦、双(二苯基膦基)乙烷、三辛基氧化膦、三苯基氧化膦或亚磷酸三苯酯,或

[0091] - 对应于通式(I)的化合物或所述化合物的互变异构体之一:

[0092]



[0093] 其中:

[0094] - A和A',其相同或不同,独立地为氧或磷原子与碳原子之间的单键,

[0095] - R^{1a}和R^{1b}基团独立地选自甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、环己基或金刚烷基,其是取代或未取代的并且含有或不含有杂元素;苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、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-异丙氧基苯基、4-甲氧基-3,5-二甲基苯基、3,5-二(叔丁基)-4-甲氧基苯基、4-氯苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基、苄基、萘基、联萘基(bisnaphthyl)、吡啶基、联苯基、呋喃基或噻吩基,

[0096] - R²基团独立地选自甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、环己基或金刚烷基,其是取代或未取代的并且含有或不含有杂元素;苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、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-异丙氧基苯基、4-甲氧基-3,5-二甲基苯基、3,5-二(叔丁基)-4-甲氧基苯基、4-氯苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基、苄基、萘基、联萘基、吡啶基、联苯基、呋喃基或噻吩基。

[0097] 当该催化体系基于钛时,该添加剂选自二乙醚、二异丙醚、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-乙基己氧基)丙烷、2,5-二氢呋喃、四氢呋喃、2-甲氧基四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、2,3-二氢吡喃、四氢吡喃、1,3-二氧戊环、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、二甲氧基乙烷、二(2-甲氧基乙基)醚、苯并呋喃、甘醇二甲醚和二甘醇二甲醚,单独或以混合物形式采用。

[0098] 当该催化体系基于铬时,该添加剂选自:

[0099] - 含氮类型,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(叔丁基)吡啶和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'-联吡啶、N,N'-二甲基乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-二(叔丁基)乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-二(叔丁基)丁烷-2,3-二亚胺、N,N'-二苯基乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-双(2,6-二甲基苯基)乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)乙烷-1,2-二亚胺、N,N'-二苯基丁烷-2,3-二亚胺、N,N'-双(2,6-二甲基苯基)丁烷-2,3-二亚胺或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)丁烷-2,3-二亚胺,或

[0100] - 通式[M(R³O)_{2-n}X_n]_y的芳氧基化合物,其中:

[0101] · M选自镁、钙、锶和钡,优选镁,

[0102] · R³是含有6至30个碳原子的芳基,X是卤素或含有1至20个碳原子的烷基,

[0103] · n是可以取0或1的值的整数,且

[0104] · y是1至10的整数;优选地,y等于1、2、3或4。

[0105] 优选地,该芳氧基R³O选自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-(叔丁基)-6-苯基苯氧基、2,4-二(叔丁基)-6-苯基苯氧基、2,6-二异丙基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、2,6-二(叔丁基)苯氧基、4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯氧基、2,6-二氯-4-(叔丁基)苯氧基和2,6-二溴-4-(叔丁基)苯氧基。两个芳氧基可由同一分子携带,如联苯氧基、联萘氧基或1,8-萘二氧基。优选地,该芳氧基R³0是2,6-二苯基苯氧基、2-(叔丁基)-6-苯基苯氧基或2,4-二(叔丁基)-6-苯基苯氧基。

[0106] 溶剂

[0107] 在根据本发明的另一实施方案中,该催化体系任选包含一种或多种溶剂。

[0108] 该溶剂选自脂族和脂环族烃,如己烷、环己烷、庚烷、丁烷或异丁烷。

[0109] 优选地,所用溶剂是环己烷。

[0110] 在一个实施方案中,在低聚反应过程中可使用溶剂或溶剂的混合物。所述溶剂有利地独立选自脂族和脂环族烃,如己烷、环己烷、庚烷、丁烷或异丁烷。

[0111] 优选地,获得的直链 α -烯烃包含4至20个碳原子、优选4至18个碳原子、优选4至10个碳原子和优选4至8个碳原子。优选地,该烯烃是选自丁-1-烯、己-1-烯或辛-1-烯的直链 α -烯烃。

[0112] 有利地,该低聚方法在0.1至10.0 MPa、优选0.2至9.0 MPa和优选0.3至8.0 MPa的压力下在30至200°C、优选35至150°C和优选45至140°C的温度下实施。

[0113] 催化体系中催化剂的浓度相对于反应物料计优选为0.1至50.0质量ppm的原子金属,优选相对于反应物料计为0.4至30.0质量ppm、优选0.6至20.0质量ppm、优选0.8至10.0质量ppm和优选1.0至6.0质量ppm的原子金属。

[0114] 根据一个实施方案,该低聚方法间歇实施。将如上所述构成的催化体系引入到装有常用搅拌、加热和冷却装置的反应器中,随后用乙烯加压至所需压力,并将温度调节至所需值。通过引入气态乙烯将低聚装置保持在恒定压力下,直到所产生的液体的总体积例如为预先引入的催化溶液的体积的2至50倍。随后通过本领域技术人员已知的任何常用手段破坏催化剂,并随后取出和分离反应的产物与溶剂。

[0115] 根据另一实施方案,该低聚方法连续实施。将如上所述构成的催化体系与乙烯同时注入反应器中,该反应器通过本领域技术人员已知的常规机械设备或通过外部再循环进行搅拌,并保持在所需温度下。该催化体系的组分也可以单独注入反应介质中。气态乙烯通过进气阀(intake valve)根据压力引入,这保持反应器中的压力恒定。根据液位,通过阀取出反应混合物以保持液位恒定。通过本领域技术人员已知的任何常用手段连续破坏催化剂,随后例如通过蒸馏分离由反应得到的产物以及溶剂。未转化的乙烯可以在反应器中再循环。包括在重质部分中的催化剂残余物可以被焚烧。

[0116] 引入催化体系的步骤a)

[0117] 根据本发明的方法包括将包含金属催化剂和活化剂的催化体系引入(以及任选地将溶剂或溶剂混合物引入)到包含下部区域中的液相和上部区域中的气相的反应室中的步骤a)。

[0118] 优选地,在反应室下部和优选在反应室底部将该催化体系引入该液相。

[0119] 优选地,引入反应室的压力为0.1至10.0 MPa、优选0.2至9.0 MPa和优选0.3至8.0 MPa。

[0120] 优选地,引入反应室的温度为30至200°C、优选35°C至150°C和优选45°C至140°C。

[0121] 与气态乙烯接触的步骤b)

[0122] 根据本发明的方法包括使步骤a)中引入的催化体系与气态乙烯接触的步骤b)。在反应室的下部,优选在反应室的侧下部将所述气态乙烯引入到液相中。引入的气态乙烯包含新鲜的气态乙烯,并且优选所述新鲜的气态乙烯与低聚工艺后在分离步骤中再循环的气态乙烯合并。

[0123] 在根据本发明的方法的实施中,在引入气态乙烯的步骤之后,液相包含未溶解的气态乙烯,因此,根据反应室的区域,液相相当于尤其是液相与气态乙烯之间的气-液混合物。优选地,在反应室底部在引入气态乙烯的水平以下的区域包含没有气态乙烯的液相,并优选由没有气态乙烯的液相组成。

[0124] 优选地,通过能够在反应器的整个横截面上均匀地进行所述分散的设备,在将气态乙烯引入反应室的下部液相中的过程中通过分散来分布该气态乙烯。优选地,该分散设备选自在反应器的整个横截面上具有均匀分布的乙烯注入点的分布器网络。

[0125] 优选地,在孔出口处的气态乙烯的速度为1.0至30.0 m/s。其表面速度(体积气体速度除以反应室的横截面)为0.5至10.0 cm/s、优选1.0至8.0 cm/s。

[0126] 优选地,该气态乙烯以1至250 t/h、优选3至200 t/h、优选5至150 t/h和优选10至100 t/h的流速引入。

[0127] 优选地,在步骤b)中引入的气态乙烯的流速取决于反应室中的压力。

[0128] 根据本发明的一个具体实施方案,也可将气态氢的料流以输入乙烯流速的0.2至1.0重量%的流速引入到该反应室中。优选地,该气态氢料流通过用于引入气态乙烯的管道引入。

[0129] 取出一部分液相的步骤c)

[0130] 根据本发明的方法包括优选在反应室的下部取出一部分液相的步骤c)。

[0131] 步骤c)中实施的取出优选在反应室的下部进行,优选在气态乙烯的注入水平以下,并优选在该室的底部进行。通过任何能够进行取出的设备进行取出,优选通过泵进行取出。

[0132] 优选地,取出流速为500至10 000 t/h和优选800至7000 t/h。

[0133] 在一个实施方案中,从该液相中取出第二料流。所述第二料流对应于在低聚方法结束时获得的流出物,并可送至位于根据本发明的方法中使用的装置下游的分离工段。

[0134] 根据一优选实施方案,将从液相中取出的液体部分分成两个料流。将第一主要料流送至冷却步骤d),第二料流对应于流出物并送至下游分离工段。

[0135] 有利地,调节所述第二料流的流速以便在反应器中保持恒定液位。优选地,所述第二料流的流速为送至冷却步骤的液体流速的1/200至1/5。优选地,所述流出物的流速为1/150至1/5、优选1/120至1/10和优选1/100至1/20。

[0136] 冷却该液体部分的步骤d)

[0137] 根据本发明的方法包括冷却步骤c)中取出的液体部分的步骤d)。

[0138] 优选地,通过使步骤c)中取出的主液体料流循环通过位于反应室内部或外部(优选外部)的一个或多个热交换器来进行该冷却步骤。

[0139] 该热交换器能够将液体部分的温度降低1.0至30.0°C、优选2.0至20°C、优选2.0至15.0°C、优选2.5至10.0°C、优选3.0至9.0°C、优选4.0至8.0°C。有利地,液体部分的冷却使

得可以将反应介质的温度保持在所需温度范围内。

[0140] 有利地,经由再循环环路进行冷却该液体的步骤也使得能进行反应介质的搅拌,并由此使反应室的整个液体体积中的反应性实体的浓度均匀。

[0141] 引入经冷却的液体部分的步骤e)

[0142] 根据本发明的方法包含引入步骤d)中冷却的液体部分的步骤e)。

[0143] 通过本领域技术人员已知的任何设备,在反应室的气态部分中、优选在所述室的顶部进行由步骤d)得到的经冷却的液体部分的引入。

[0144] 优选地,引入经冷却的液体部分的流速为500至10 000 t/h和优选800至7000 t/h。

[0145] 其中步骤c)至e)构成再循环环路。有利地,该再循环环路使得能够搅拌反应介质,并由此使得反应实体的浓度在反应室的整个液体体积中均化。

[0146] 再循环从气相中取出的气态部分的步骤f)

[0147] 根据本发明的方法包括再循环气态部分的步骤f),所述气态部分从反应室中的气相中取出并在反应室下部、优选在反应室的侧下部、优选在反应室的底部引入到该液相中。下部表示反应室的下部四分之一。

[0148] 再循环气态部分的步骤f)也被称为再循环环路。步骤f)中实施的气态部分的取出通过适于进行取出的任何设备、优选通过压缩机来进行。

[0149] 根据本发明的再循环步骤的一个优点是补偿乙烯穿透进入顶部空间的现象。穿透现象对应于气态乙烯,其穿过液相而不溶解并通入顶部空间。当注入的气态乙烯的流速和顶部空间体积固定在给定值时,突破导致反应室中的压力提高。在根据优选方法使用的气/液反应器中,步骤b)中引入乙烯的流速取决于反应室中的压力。因此,在由于乙烯穿透进入气相的高水平而使反应器中的压力提高的情况下,在步骤b)中引入的气态乙烯的流速降低,使得溶解在液相中的乙烯量降低,并因此导致饱和度降低。饱和度的降低对乙烯的转化是有害的,并且伴随着反应器生产率的降低。因此,根据本发明的再循环气态部分的步骤能够优化溶解的乙烯的饱和度,并因此改善该方法的体积生产率。

[0150] 步骤f)中取出的气相可以单独或与步骤b)中引入的气态乙烯混合引入到反应室中。优选地,该气相以与步骤b)中引入的气态乙烯的混合物形式引入。

[0151] 在一个特定实施方案中,通过能够在反应器的整个横截面上均匀地进行所述分散的设备,将步骤f)中取出的气相通过分散在反应室的下部液相中来引入到该反应室中。优选地,该分散设备选自在反应器的整个横截面上具有步骤f)中取出的气相的注入点的均匀分布的分布器网络。

[0152] 优选地,在孔的出口处取出的气态部分的速度为1.0至30.0 m/s。其表面速度(体积气体速度除以反应室的横截面)为0.5至10.0 cm/s和优选1.0至8.0 cm/s。

[0153] 优选地,所述部分的取出速率为步骤b)中引入的气态乙烯的流速的0.1至100%、优选0.5至90.0%、优选1.0至80.0%、优选2.0至70.0%、优选4.0至60.0%、优选5.0至50.0%、优选10.0至40.0%和优选15.0至30.0%。

[0154] 有利地,在步骤f)中取出气态部分的速率取决于反应室内的压力,由此能够将压力保持在某一值或所需范围内,并因此补偿气态乙烯穿透进入顶部空间的现象。

[0155] 在一个特定的实施方案中,将步骤f)中取出的气态部分分成两个料流:第一主要

气体料流,其直接再循环到反应室中,和第二气体料流。

[0156] 在一优选实施方案中,所述第二气体料流对应于吹扫顶部空间,能够除去一部分不可冷凝的气体。

[0157] 优选地,该第二气体料流的流速为步骤b)中引入的乙烯的流速的0.005至1.00%、优选0.01至0.50%。

[0158] 低聚反应装置

[0159] 许多使用液相和气相的反应器由包含在下部区域中的含有气态乙烯的液相和在上部区域中的气相的反应室、用于将液体部分再循环至热交换器以便在将液体部分重新注入主室前将其冷却的环路组成。再循环环路中的流速能够有效均化浓度和控制反应室内的液相中的温度。

[0160] 根据本发明的方法所采用的反应装置属于气/液反应器领域,例如泡罩塔。更特别地,根据本发明的反应装置包括以下元件:

[0161] - 反应室i),具有沿垂直轴的细长形状,包含

[0162] 液相,其位于下部区域并包含反应产物、气态和溶解的乙烯、催化体系和任选的溶剂,优选由其组成,和气相,其位于该下部区域上方的上部区域并包含气态乙烯以及不可冷凝的气体(尤其是乙烷),

[0163] - 用于引入气态乙烯的设备ii),位于所述反应室的侧下部,采用用于将气态乙烯分布在反应室的所述液相中的设备,

[0164] - 用于引入催化体系的设备iii),所述催化体系包含金属催化剂、至少一种活化剂和至少一种添加剂,所述设备位于该反应室的下部,

[0165] - 再循环环路iv),其包括在反应室基部(优选在底部)用于取出液体部分至热交换器以便能冷却所述液体的取出设备,和用于引入所述经冷却液体的设备,所述引入进行至该反应室的下部区域的上部中的液相中,

[0166] - 用于气相至液相的下部区域中的再循环环路v),包括用于在反应室的气相处取出气态部分的设备和用于将所述取出的气态部分引入反应室的下部区域中的液相中的设备。

[0167] i) 反应室

[0168] 根据本发明,可以设想本领域技术人员已知且能够实施根据本发明的方法的任何反应室。优选地,该反应室是圆柱形的,并具有1至17、优选1至8、优选2至7和优选2至4的高宽比(表示为H/W)。

[0169] 优选地,该反应室包含用于吹扫气相中不可冷凝的气体的设备。

[0170] 优选地,该反应室还包含压力传感器,其能够控制反应室内的压力,并且优选能够保持反应室内的压力恒定。优选地,在压力降低的情况下,通过将气态乙烯引入反应室来保持所述压力恒定。

[0171] 根据本发明,在乙烯穿透进入气相的现象的情况下,通过实施下述再循环回路v)来保持所述压力恒定。

[0172] 因此,顶部空间再循环环路使得在乙烯穿透的情况下能够有利地使溶解在下部区域的液相中的乙烯的饱和度保持在给定值。

[0173] 优选地,该反应室还包含液位传感器;通过调节步骤c)中取出的流出物的流速,使

所述液位保持恒定。优选地,该液位传感器位于液相与顶部空间之间的界面处。

[0174] ii) 用于引入乙烯的设备

[0175] 根据本发明,该反应室i)包含位于所述室的下部、更特别位于侧下部的用于引入气态乙烯的设备。

[0176] 优选地,乙烯的引入设备ii)选自管道、管道网络、多管分布器、多孔板或本领域技术人员已知的任何其它设备。

[0177] 在一个具体实施方案中,用于引入乙烯的设备位于再循环环路iv)中。

[0178] 优选地,气体分布器,其是能够将气相均匀地分散在整个液体横截面上的装置,位于反应室i)内的引入设备ii)的末端。所述装置包含穿孔管的网络,其孔口的直径为1.0至12.0 mm、优选3.0至10.0 mm以便在液体中形成毫米尺寸的乙烯气泡。

[0179] iii) 用于引入催化体系的设备

[0180] 根据本发明,该反应室i)包含用于引入催化体系的设备iii)。

[0181] 优选地,该引入设备iii)位于反应室的下部,优选位于所述室的底部。

[0182] 根据一个替代实施方案,将该催化体系引入再循环环路。

[0183] 用于引入催化体系的设备iii)选自本领域技术人员已知的任何设备,并且优选为管道。

[0184] 在催化体系在溶剂或溶剂混合物的存在下使用的实施方案中,所述溶剂通过位于反应室下部、优选在反应室的底部或在再循环环路中的引入设备引入。

[0185] iv) 再循环环路

[0186] 根据本发明,使该液相均匀,并且通过使用再循环环路调节反应室内的温度,所述再循环环路包括在反应室下部、优选在底部的用于取出液体部分至一个或多个热交换器以能够冷却所述液体的设备,和用于将所述经冷却液体引入反应室上部的液相中的设备。

[0187] 该再循环环路可有利地通过本领域技术人员已知的任何必要设备来实现,如用于取出液体部分的泵、能够调节取出的液体部分的流速的设备、或用于吹扫至少一部分液体部分的管道。

[0188] 优选地,用于从反应室中取出液体部分的设备是管道。

[0189] 能够冷却该液体部分的热交换器选自本领域技术人员已知的任何设备。

[0190] 该再循环环路能够有效地均化浓度,并能够控制反应室内的液相中的温度。

[0191] v) 顶部空间再循环环路

[0192] 根据本发明,该装置包含用于将气相再循环到液相的下部中的环路。所述环路包括用于取出反应室的气相中的气态部分的设备,以及用于将所述取出的气体部分引入反应室的下部中的液相中的设备。

[0193] 该再循环环路能够有利地补偿穿透现象并防止反应室中的压力提高,同时将溶解在液相中的乙烯的饱和度保持在所需水平。

[0194] 再循环环路的另一个优点是提高了该装置的体积生产率,并因此降低了成本。在一优选实施方案中,该再循环环路还包含压缩机。

[0195] 在一个实施方案中,取出的气态部分通过用于引入气态乙烯的设备ii)引入。

[0196] 在另一实施方案中,取出的气态部分通过气体分布器引入,所述气体分布器是能够将气相均匀地分散在整个液体横截面上的装置,并位于反应室i)内的引入设备的末端。

所述装置包含穿孔管的网络,其孔口的直径为1.0至12.0 mm、优选3.0至10.0 mm以便在液体中形成毫米尺寸的乙烯气泡。

[0197] 优选地,用于引入取出的气态部分的设备选自管道、管道网络、多管分布器、多孔板或本领域技术人员已知的任何其它设备。

[0198] 附图概述

[0199] [图1]图1显示了根据现有技术的反应装置。该装置由以下组成:反应室(1),其包含含有液相A的下部区域和含有气相B的上部区域;用于通过气体分布器(3)将气态乙烯引入液相A的设备(2)。气相B包含吹扫设备(4)。在反应室(1)的底部存在用于取出液体部分(5)的管道。所述部分(5)被分为两个料流,被送至热交换器(8)并随后借助管道(9)引入液相A的第一主要料流(7),以及第二料流(6),所述第二料流对应于送至后续步骤的流出物。反应室底部的管道(10)能够引入催化体系。

[0200] [图2]图2显示了能实施根据本发明的方法的装置。所述装置与图1的装置的不同之处在于,将气相B的气态部分送至压缩机(11)并经由连接到用于将气态乙烯引入到包含液相A的区域A的下部的设备(2)的管道(12)再循环。

[0201] 图2提供了本发明的主题的一个特定实施方案的示意图,而不限制本发明的范围。

实施例

[0202] 下面的实施例说明本发明,但不限制其范围。

[0203] 实施例1:对应于图1的对比例

[0204] 该乙烯低聚方法在泡罩塔反应器中实施。该反应器在5.0 MPa的压力下和在120°C的温度下运行。根据图1,反应体积由两个区域A和B、直径为2.97米和液体高度为6.0米的塔、以及总体积为5.0 m³的再循环环路组成。

[0205] 该塔装备有位于距该塔底部1.0米处的用于注入气态乙烯的装置。

[0206] 引入反应室的催化体系是在作为溶剂的环己烷的存在下如专利FR 3 019 064中所述的具有4.37 ppm的铬含量的铬基催化体系。

[0207] 吹扫流速为0.0045 kg/s。

[0208] 该反应器的体积生产率为每m³反应体积每小时生产0.134吨己-1-烯。

[0209] 该反应器的性能水平使得溶解的乙烯的饱和度为62.0%。

[0210] 对于1.0的溶剂质量比例,己-1-烯的产量为6.25吨/小时,己-1-烯的选择性为81.2重量%,在反应器中的停留时间为76分钟。所述溶剂的比例计算为注入溶剂的流速与注入气态乙烯的流速的质量比。

[0211] 实施例2:根据本发明对应于图2

[0212] 根据本发明的低聚方法在尺寸与实施例1中所用装置相同的装置中实施,如图2中所述,根据本发明,该装置进一步包含将顶部空间再循环到液相中的环路。该乙烯低聚方法在泡罩塔反应器中实施。该反应器在5.0 MPa的压力下和在120°C的温度下运行。

[0213] 引入反应室的催化体系是在作为溶剂的环己烷的存在下如专利FR 3 019 064中所述具有4.38 ppm的铬含量的铬基催化体系。

[0214] 该反应器的体积生产率为每m³反应体积每小时生产0.194吨己-1-烯。

[0215] 根据本发明的低聚方法的性能水平使得溶解的乙烯的饱和度为90.0%。

[0216] 对于1.0的溶剂质量比例,己-1-烯的产量为9.06吨/小时,己-1-烯的选择性为83.3重量%,在反应器中的停留时间为52.5分钟。所述溶剂的比例计算为注入溶剂的流速与注入气态乙烯的流速的质量比。

[0217] 根据本发明的方法因此明显能够提高液相中乙烯饱和度,从而能够改进低聚方法的生产率,具有更短的停留时间和更好的己-1-烯选择性。

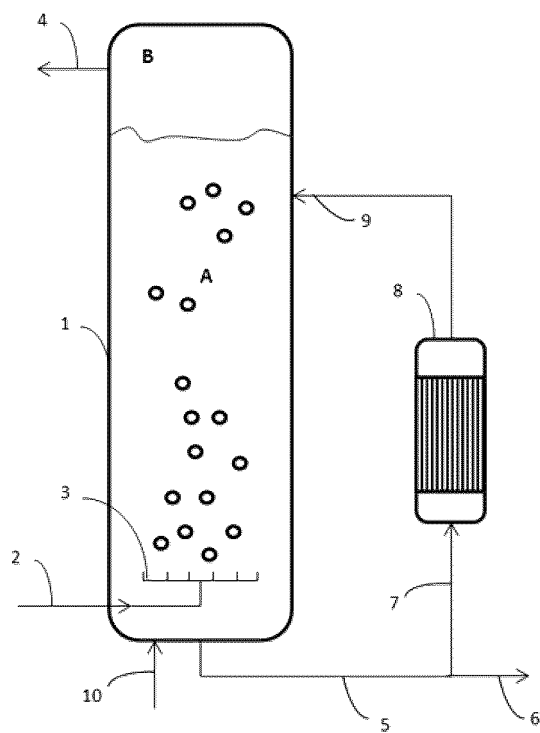


图 1

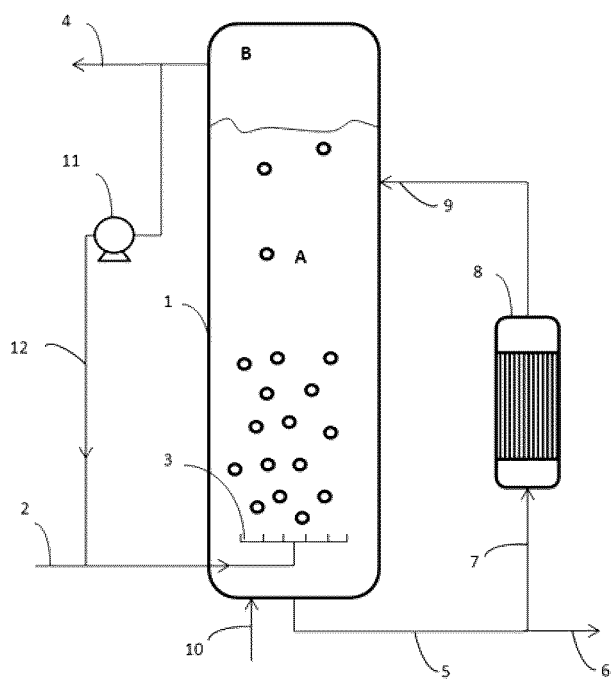


图 2