



(21)申請案號：105106125

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C07C2/24 (2006.01)

C07C5/03 (2006.01)

C07C9/12 (2006.01)

B01J23/755 (2006.01)

B01J23/94 (2006.01)

B01J38/00 (2006.01)

B01J38/02 (2006.01)

B01J38/56 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/03

歐洲專利局

15157358.1

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：史多尼奧 圭多 STOCHNIOL, GUIDO (DE)；佩茲 斯蒂芬 PEITZ, STEPHAN (DE)；馬許梅爾 迪特里希 MASCHMEYER, DIETRICH (DE)；里克 海倫 REEKER, HELENE (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 37 頁

(54)名稱

用於乙烯寡聚合之非均相催化劑的再生

REGENERATION OF A HETEROGENEOUS CATALYST USED IN ETHENE OLIGOMERIZATION

(57)摘要

本發明係關於用於使乙烯液相寡聚合之非均相寡聚合催化劑的原位再生。

The invention relates to the in situ regeneration of heterogeneous oligomerization catalysts which are used in the liquid phase oligomerization of ethene.

指定代表圖：

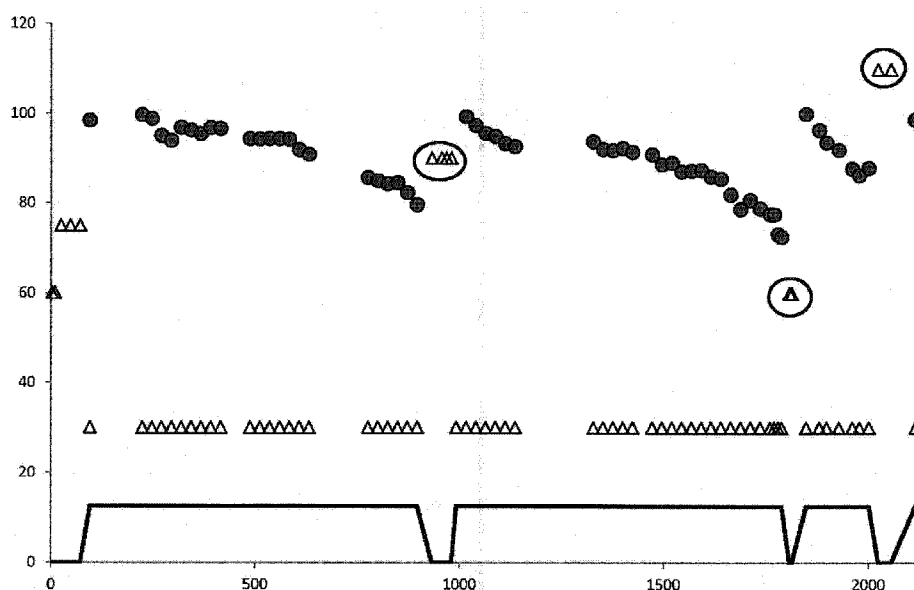


圖6

201714858

發明摘要

※ 申請案號：105106125

※ 申請日：105.3.1

※IPC 分類：

C07C2/24(2006.01)
C07C5/03(2006.01)
C07C9/12(2006.01)
B01J23/755(2006.01)
B01J23/94(2006.01)
B01J38/00(2006.01)
B01J38/02(2006.01)
B01J38/56(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於乙烯寡聚合之非均相催化劑的再生

REGENERATION OF A HETEROGENEOUS CATALYST USED IN
ETHENE OLIGOMERIZATION

【中文】

本發明係關於用於使乙烯液相寡聚合之非均相寡聚合催化劑的原位再生。

【英文】

The invention relates to the in situ regeneration of heterogeneous oligomerization catalysts which are used in the liquid phase oligomerization of ethene.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 6 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於乙烯寡聚合之非均相催化劑的再生

REGENERATION OF A HETEROGENEOUS CATALYST USED IN
ETHENE OLIGOMERIZATION

【0001】 本發明與用於使乙烯液相寡聚合之非均相催化劑再生有關。

【0002】 乙烯(ethene)「同義詞：乙烯(ethylene)」為最簡單的烯烴(olefin)「烯類(alkene)」。其實驗式為 C_2H_4 ；因此具有兩個碳原子，且亦稱作 C_2 烯烴。由於其較高反應性，所以乙烯在化學行業中為重要的合成單元。

【0003】 目前為止最大體積之乙烯為將其聚合成聚乙烯，其為最廣泛使用且隨處可見整體聚合物(bulk polymer)中之一者，通常呈封裝膜形式。聚乙烯為鏈狀聚合物，其中乙烯單體 $[-CH_2-CH_2-]$ 作為鏈成員重複多次。聚乙烯鏈狀聚合物因此具有極大量碳原子，遠超過 96。

【0004】 亦有可能自乙烯製備其他具有四個、六個或八個碳原子的烯烴。此藉助於寡聚合完成。在乙烯寡聚合中，乙烯基本上自身反應，且形成稱作寡聚物之具有兩個以上碳原子之烯烴。舉例而言，兩個乙烯分子可反應，得到丁烯分子，亦即具有四個碳原子之烯烴(簡稱 C_4 烯烴)。此反應亦稱作二聚合；丁烯為乙烯之二聚體。三個乙烯分子共同形成己烯(C_6 烯烴)(三聚合)，且四個乙烯分子形成作為寡聚物之 C_8 烯烴(四聚合)。同時，

先前形成的兩個丁烯可形成辛烯。此因為數個反應在寡聚合中同時平行進行：主要反應為乙烯自身之寡聚合。二次反應在乙烯與已經形成的乙烯寡聚物之間或寡聚物相互之間進行。

【0005】 與聚合相比，寡聚合產生具有之碳原子數目少得多的分子。限制可設定在十六個碳原子。寡聚合之另一重要特徵為新穎烯烴又自烯烴及不飽和鏈形成。

【0006】 總而言之，在本發明之上下文中，乙烯寡聚理解為意謂乙烯形成具有四至十六個碳數目之烯烴的化學反應。

【0007】 乙烯寡聚合在工業上實施以供製備 C_4 、 C_6 及 C_8 烯烴。此等又作為反應物提供更複雜化學品，例如高級醇類、羧酸類及酯類。

【0008】 自化學工程觀點來看，寡聚合方法可劃分成在氣相中進行的彼等方法及在液相中進行的彼等方法。另外，非均相催化操作有別於均相催化方法。

【0009】 在氣相操作中，寡聚合在乙烯為氣態的條件下進行。寡聚物可接著同樣為氣態或其他液體。

【0010】 在液相寡聚合中，乙烯呈液體形式引入至反應器中。由於乙烯僅在極高壓下為液體，所以乙烯之液相寡聚合通常藉由將氣態乙烯溶解於液體溶劑中，且在液體溶劑中實現寡聚合來實施。寡聚物接著亦存在於溶劑中。液相寡聚合優於氣相寡聚合的優勢為更佳利用反應器體積及更佳移除與溶劑反應的熱（寡聚合為高度放熱的!）。總體而言，液相寡聚合達成比氣相寡聚合更佳的處理強度。

【0011】 液相寡聚合之缺點為需要溶劑及產物移除困難：產物移除為

自包含未經轉化之乙烯、任何溶劑及催化劑以及所需寡聚物的反應混合物回收寡聚物。若該方法經均相催化，則催化劑溶解於與反應物及寡聚合物（oligomerizate）相同之相中。若催化劑不能保留於產物混合物中，則其必須相應地移除。自化學工程觀點來看，此呈現另外的複雜性。

【0012】 相比之下，催化劑移除在非均相催化操作中更簡單，其中該催化劑以與反應物不同的相形式，大體上呈固態形式存在。在非均相催化液相寡聚合中及在非均相催化氣相寡聚合中，固體催化劑保留於反應器中，同時流體產物混合物自反應器排出。

【0013】 實際上，非均相催化劑保留於反應器中使得其能夠持續再使用。然而，此結果為催化劑隨著使用壽命增加而失去活性，且逐漸形成不必要的副產物。此可能因為催化劑之活性部位經沉積物覆蓋，使得不再與乙烯接觸。此等沉積物可能為較長鏈增長副產物，擴充到低分子量聚乙烯及/或由含 N、O、S 之分子組成的催化劑毒物。催化劑中的活性金屬亦有可能在寡聚合中經氧化，且因此失去活性。

【0014】 幸運地，非均相寡聚合催化劑之去活化為可逆的：例如，有可能不定期再活化催化劑，因為其大幅度恢復其初始效能。

【0015】 先前技術描述使寡聚合催化劑再活化的一些方法：

例如，DE102009027408A1 描述基於氧化鎳、二氧化矽及二氧化鋁的非均相催化劑之再生。其較佳地用於 C₃ 至 C₆ 烯烴之寡聚合。對於移除有機沉積物，將其用熱含氧氣流燒掉。此在烘箱中完成。此方法之缺點為催化劑必須自反應器卸下，且轉移至烘箱中以供再活化。完成再生時，催化劑必須重新安置於反應器中。此與相對大量手動工作關聯，且導致寡聚合設備

長時間關閉。

【0016】 在彼方面更簡單的方法為 EP0136026B1 中所述用於混合寡聚合 C_2 及 C_3 烯烴之非均相沸石催化劑的再生。再生在此原位實現，亦即在催化劑之正常位置，亦即在反應器中實現。對於再生自身，至催化劑的烯烴流中斷，且其中存在催化劑的反應器用熱氧化氣體沖洗。原位再生的至關重要優勢為催化劑不必自反應器卸下，且接著重新安置以供再生。此方法之缺點為必須設計反應器以使其具有足夠熱穩定性以亦耐受熱再生氣體。假如在任何情況下反應器經設計用於氣相寡聚合，如在 EP0136026B1 中之情況下，額外成本為可接受的。相比之下，製備用於液相寡聚合能夠耐受用熱氣體再生的最佳化反應器將伴隨大量額外成本。另外，由於 EP0136026B1 之實例僅與沸石催化劑有關，可疑的為是否所有非均相催化劑均可用熱氣體再生。尤其含有作為活性金屬之鎳、鉻、鐵或鈦的彼等催化劑在寡聚合中與僅由氧化鋁及氧化矽組成之沸石表現完全不同。因此預期該等催化劑將需要不同的再生。

【0017】 用於使乙烯液相寡聚合之基於鉻之催化劑的再生描述於 WO2014082689A1 中。然而，此關於異位，亦即在反應器外部再生的均相催化劑系統。

【0018】 在用於使乙烯液相寡聚合之催化劑的原位再生（WO2011112184A1、WO2010110801A1）之先前技術中亦有實例，但此等實例亦均為均相系統。

【0019】 迄今為止尚未知已描述用於使乙烯液相寡聚合之非均相催

化劑的原位再生。

【0020】 藉由本發明解決的問題因此為指定一種用於使乙烯寡聚的方法，其提供液相方法之優勢，且與可用較低程度之複雜性再生的可再使用非均相催化劑合作。

【0021】 此問題藉由一種用於經非均相催化劑使乙烯寡聚及用於再生該催化劑的組合方法來解決，其具有以下特徵：

a) 該寡聚合在寡聚合操作中實現，其中至少部分溶解於液體溶劑中的乙烯與該非均相催化劑接觸；

b) 該再生在再生操作中實現，其中在不存在乙烯、氫氣及氧氣之情況下的該催化劑用液體沖洗介質沖洗；

c) 隨時間之流逝寡聚合操作及再生操作交替，使得限定時間的寡聚合操作後跟著限定時間的再生操作，且該限定時間的再生操作後跟著限定時間的寡聚合操作；

d) 該非均相催化劑始終在同一位置，其為寡聚合操作及再生操作兩者在此位置進行的原因；

e) 該催化劑之位置用熱能供應，以便在其上施加設定溫度，在該催化劑處的實際溫度完全有可能以限定時間及空間的方式偏離該設定溫度；

f) 在再生操作中的該設定溫度高於寡聚合操作中的該設定溫度。

【0022】 由於非均相催化劑在此方法中更特定言之在反應器中始終在同一位置，所以本發明再生為在該反應器中的催化劑之原位再生。此優勢為催化劑不必自反應器卸下。

【0023】 本發明之另一主要特徵為寡聚合及再生在液相中實現：此因

為再生憑藉液體沖洗介質實現，沉積物用該液體沖洗介質自催化劑脫離，且自反應器排出。為了實現脫離，該沖洗介質在相對於寡聚合的高溫下進行。此當然意謂該反應器必須具有較高熱穩定性；然而，相關額外裝置費用與必須用熱氣體沖洗的液相反應器相比少得多。

【0024】 最後，本發明之一重要態樣為再生在不存在乙烯的情況下實現。再生因此不在寡聚合操作過程中但在再生操作中不同時間下實現。根據本發明，因此在寡聚合操作與再生操作之間存在交替。此等兩種操作模式理解為交替時間階段。

【0025】 另外，再生亦在不存在氫氣或氧氣的情況下實現。催化劑及其沉積物因此不經氧化。如已提及，乙烯僅可在極大壓力下液化。為了在液相中在低壓下處理乙烯，將本質上為氣態的乙烯溶解於在低壓下同樣為液體的溶劑中。原則上，有可能使用惰性或反應性溶劑。惰性溶劑理解為意謂其惰性地表現，亦即在乙烯寡聚合中不以化學方式反應。反應性溶劑亦在寡聚合中反應。適用惰性溶劑尤其為每個分子具有三至十個碳原子的烷烴（石蠟）。此等烷烴之沸點比乙烯高，且因此在所需寡聚合條件下為液體。由於不同沸點，所以其亦具有與乙烯及寡聚物的良好分離性。對相對於寡聚物所選擇的溶劑之精確沸點位置，參考歐洲專利申請案 19.01.2015 的 15151624.2 及 15151621.8，其在本申請案之申請日期時仍未公開。

【0026】 在此情形下，應清楚具有三至十個碳原子之環狀烷烴亦適合用作溶劑，且當然亦有可能使用兩種或兩種以上烷烴/環烷烴之混合物作為溶劑。

【0027】 適用反應性溶劑包括具有三至十二個碳原子的烯烴（烯類）

或其混合物。此等烯烴亦在寡聚合中反應，且因此形成具有較寬產物光譜的寡聚合物。此稱作共寡聚合。該溶劑亦可為反應性及惰性物質之混合物。

【0028】 同一準則適用於選擇沖洗介質。已發現，出乎意料地，催化劑亦可用適合用作溶劑的相同物質再生。本發明之特定具體實例因此設想使用相同物質或相同混合物作為溶劑及沖洗介質。在彼情況下，差異僅為在寡聚合操作中乙烯與溶劑為計量供給，然而該溶劑在無乙烯之情況下在較高溫度下作為沖洗介質在再生操作中使用。使用相同溶劑/沖洗介質的優勢為僅需要中斷該乙烯，且在寡聚合操作轉換至再生操作下升高溫度。此使得操作狀態之轉換極簡單且可自動化。

【0029】 已發現以下惰性物質或其混合物尤其適合充當溶劑及充當沖洗介質：丙烷、異丁烷、戊烷、環戊烷、己烷、環己烷、庚烷、環庚烷。

【0030】 本發明之一主要態樣為在再生操作中的設定溫度高於在寡聚合操作中的設定溫度。在寡聚合操作中，該設定溫度應在 20°C 與 130°C 之間，且在再生操作中在 80°C 與 150°C 之間。儘管此等間隔重疊，仍施加以下限制條件：在再生操作中所選擇的設定溫度高於寡聚合操作中的設定溫度。因此不可能自兩個範圍組合任意溫度配對。

【0031】 關於設定溫度之另一個注意點：如已提及，乙烯之寡聚合為強放熱。因此，該寡聚合有時達到高於設定溫度的溫度。因此，寡聚合進行的位點（亦即反應器）在寡聚合操作中必須冷卻至設定溫度。然而，可能的情況為高於 130°C 的溫度峰值在反應器內且其中亦以局部相關方式進行。實際反應溫度可因此非常可能與設定溫度不同。

【0032】 若使用惰性沖洗介質，則無可察覺反應在再生操作中進行，

且因此加熱需要符合再生操作中的設定溫度。然而，若使用反應性沖洗介質，例如丁烯，則其在沖洗過程中進行寡聚合，且因此來自該沖洗介質的反應之熱可用於升高再生操作中的設定溫度。

【0033】 操作條件較佳如下選擇：

寡聚合操作：

壓力： $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$

WHSV： 2 h^{-1} 至 50 h^{-1}

在全部溶液中的乙烯含量：1 重量%至 50 重量%

再生操作：

壓力： $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$

WHSV： 2 h^{-1} 至 50 h^{-1}

在全部溶液中的乙烯含量：0 重量%至 1 重量%

【0034】 壓力應相對於反應器中存在的溫度來選擇，使得溶劑或沖洗介質呈液態形式。

【0035】 在寡聚合操作中，取決於壓力及溫度所選擇的乙烯含量較佳使得乙烯完全溶解於液相中。替代地，亦有可能計量更多乙烯，使得一些乙烯溶解於液相中，且一些乙烯不溶解於溶劑中但形成另一氣相。

【0036】 較佳地，所選擇壓力及重量每小時空間速度（weight hourly space velocity；WHSV）為相同的，使得在操作狀態之間轉換時負載幾乎沒有任何改變。尤其當沖洗介質及溶劑為相同時，此為一選擇。在彼情況下，在寡聚合操作與再生操作之間的僅有實際差異為液體中的乙烯含量及設定溫度。

【0037】 另外，催化劑再活化可比其去活化更迅速。因此，再生階段之持續時間比製備階段之持續時間可短許多。實際上，該再生操作之持續時間應少於 20%、較佳地少於 10% 且最佳少於 5% 前述寡聚合操作之持續時間。再生時間可藉由在再生操作中選擇尤其高設定溫度來縮短。然而，溫度不應選擇處於使得沖洗介質沸騰的高水準下。必須確保液體沖洗得以實現。

【0038】 再生操作及寡聚合操作進行的催化劑之位置為最廣泛概念的反應器，亦即允許控制與其環境質傳及熱傳的裝置。此包含數個平行連接之個別反應器的殼管式反應器設計通常在工業上實施。複數個反應器亦有可能串聯連接。對於本發明，是否個別裝置或數個裝置用作反應器無關緊要。必需的僅為催化劑始終在同一隔離位置，使得能夠控制與環境的質傳及熱傳。然而，催化劑非常有可能在此位置內移動，例如在反應區與再生區之間來回移動，其限制條件為兩個區域提供相同的與環境質傳及熱傳。亦有可能在一個位置處設置兩個或三個平行連接的反應器，其中之一者在再生操作中且另一者同時在寡聚合操作中。第三個反應器可在待用操作中。對於操作狀態之轉換，個別反應器之功能以旋轉方式切換。

【0039】 在此情形下在再生操作中提及的質傳意謂，催化劑與新鮮沖洗介質原位接觸，且該沖洗介質在與該催化劑接觸之後再次自催化劑位點排出。催化劑因此與沖洗介質獨佔地接觸。更特定言之，催化劑既不與氫氣亦不與氧氣接觸，因為兩者均不存在於沖洗介質中。催化劑因此不在再生中氧化。催化劑可連續或分批地操作來沖洗，優先選擇連續再生。

【0040】 類似地，在寡聚合操作中的質傳意謂固體催化劑與液體乙烯

或與溶解於液體溶劑中的乙烯接觸，且寡聚物自該催化劑之位置排出，同時該催化劑原位保留。催化劑因此僅與乙烯或與溶劑或與寡聚合物接觸。寡聚合操作同樣可能以連續及分批模式，優先選擇連續操作模式。

【0041】 根據本發明，由於設定溫度在再生操作中升高，所以在催化劑之位置與其環境之間的熱傳控制對該方法之成功至關重要。由於熱必須自寡聚合操作中之位置移除，且熱必須在再生操作中供應，所以控制位置之溫度的最簡單方法為使溫度控制介質流動經過該位置，且設定溫度藉由該溫度控制介質之進料溫度來設定。根據溫度控制介質之設定溫度如何選擇，位置用正熱能或負熱能，亦即加熱或冷卻來供應。取決於待傳遞之熱能及溫度控制介質之熱容量，亦必須適當調節該溫度控制介質之質量流動速率。用於最簡單情況的溫度控制介質為液體水或有機油或聚矽氧油，因為此等介質具有較高熱容量。在加熱操作中，再生亦可使用蒸汽完成。在溫度控制介質與反應物之間沒有質傳；在此方面僅預期熱傳。因此，反應器應具有在反應物與溫度控制介質之間交換熱能的熱交換器。

【0042】 替代或另外地，該熱能可引入至反應器中，且經由溶劑或沖洗介質排出。出於此目的，溶劑或沖洗介質在進入反應器之前經冷卻或加熱。若使用反應性經溶解或沖洗介質，則所需熱能亦可直接釋放至催化劑中，或藉由溶劑或沖洗介質之化學反應吸收。

【0043】 加熱亦可由電氣方式實現，但此在能量方面不可行。

【0044】 總體來看，控制溫度的最有效且生效方法為經由分離的溫度控制介質。

【0045】 該方法方案之較佳變化形式設想沖洗介質在再生操作中循

環，且其中遠離催化劑位置循環的沖洗介質憑藉分離裝置純化，以使其釋放溶解於該沖洗介質中的至少一些組分。此優勢為沖洗介質可再利用。尤其當使用惰性沖洗介質時，循環模式有意義，因為反應性沖洗介質當然在催化劑處經消耗。在循環模式中，尤其具有三至十個碳原子之烷烴或環烷烴或其混合物適合用作沖洗介質。

【0046】 分離裝置較佳為過濾器或薄膜或冷阱或此等分離裝置中之兩者或兩者以上的組合。該等分離裝置通常可獲得，且適合於自催化劑脫離的雜質再次自沖洗介質移除，使得該經純化之沖洗介質可再次再循環。該冷阱為尤其較佳的，因為典型的雜質可尤其有效地冷凍析出。其亦不會像過濾器或薄膜一樣容易堵塞。冷阱較佳地在低於 75°C 之溫度下工作。此因為沉積物在高於 80°C 時可不再冷凍析出。工作溫度的下限可設定為環境溫度，亦即設定為 20°C。由於大部分沉積物在約 70°C 下已自沖洗介質沉澱出，所以更進一步冷卻冷阱毫無意義。

【0047】 若提供分離裝置，則合理的為將其即刻在下游方向安置在反應器以外。此防止溶解沉積物被引入至下游製備單元中且在其中沉降。另外，應考慮，甚至在寡聚合操作中，使反應器輸出物（亦即寡聚合物）經由分離裝置運行，因為不可能排除以下可能性，溶解於該寡聚合物中的已存在物質尤其在循環模式中可能沉積於催化劑上或其他設備組分中。反應器輸出物在寡聚合操作過程中的純化可能延伸在下一次再生之前的時段。

【0048】 如已提及，尤其當使用惰性沖洗介質時，再生為循環模式中之一種選擇。若使用至少部分反應性沖洗介質，則該沖洗介質在催化劑再生之後應運行至另一反應中。其中該沖洗介質為具有三至十二個碳原子之

烯類或兩種或兩種以上該等烯類之混合物或具有至少一種具有三至七個碳原子之烷的一或多種該等烯類之混合物的方法之相應變化形式特徵在於再生操作中之該沖洗介質自催化劑位置排出，且必要時在純化之後引導至遠離待再生催化劑的第二非均相催化劑，且該沖洗介質中存在的至少一種烯類經受經該第二催化劑之化學反應。所用沖洗介質不再循環至用於 C₂ 寡聚合的催化劑中，但在第二反應中經第二催化劑利用。經第二催化劑的第二反應因此必須能夠轉化沖洗介質，只要可能不損壞其中存在的雜質。若溶解於沖洗介質中的再生催化劑之沉積物可能毒化第二催化劑，則用過的沖洗介質因此在進入第二反應之前應經純化。此可以與沖洗介質之純化在循環製程中進行之相同方式實現，例如用冷阱或另一分離裝置。若沖洗介質為烯烴沖洗介質，則所提供第二反應可尤其為第二寡聚合、異構化或醚化或氧化脫氫。若例如所用沖洗介質為包含丁烯之混合物，則在用於 C₂ 寡聚合的催化劑再生完成時，該等丁烯可醚化成甲基第三丁基醚（MTBE）或氧化脫氫成 1,3-丁二烯，或經適合於丁烯寡聚合的催化劑寡聚，得到 C₈ 或 C₁₂ 烯烴。

【0049】 與烯類相比具相當反應性的烷烴在寡聚合中幾乎為惰性的。然而，存在化學反應，其中該等烷烴不為惰性的，且因此適合於利用石蠟沖洗介質。此等化學反應尤其為熱裂解脫氫且烷烴分裂成烯類（稱作裂解）。在分開步驟中，接著將仍可能將水添加至烯類上，得到醇，且接著將其氧化成羧酸。最後，石蠟沖洗介質亦可經燃燒，且因此以熱方式加以利用。因此，其中沖洗介質為具有三至七個碳原子之烷或兩種或兩種以上該等烷烴之混合物的方法之一個變化形式特徵在於再生操作中之該沖洗介

質自催化劑位置排出，且引導至遠離待生成之催化劑的第二非均相催化劑，且其中該沖洗介質中存在的至少一種烷經受透過第二催化劑之化學反應。

【0050】 用於本發明方法的催化劑不在液體反應相中，且可因此稱為非均相。更特定言之，催化劑為固體，液體反應混合物圍繞其流動。用於乙烯寡聚合的適合且可再生催化劑尤其為由至少兩種組分組成的彼等催化劑，其中第一組分包含至少一種選自 Ni、Cr、Fe、Ti 之元素，且呈金屬及/或氧化及/或氫化形式存在，且第二組分包含至少一種選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 之金屬氧化物。此類催化劑之一實例自 US2581228 已知。

【0051】 寡聚合較佳以此方式進行使得少於 5 重量%經轉化之乙烯轉化成具有十六或十六個以上碳原子之乙烯的寡聚物或聚合物。此意謂主要形成二聚體（ C_4 烯烴）、三聚體（ C_6 烯烴）及四聚體（ C_8 烯烴）以及少量 C_{10} 及 C_{12} 種類。較佳地， C_4 、 C_6 及 C_8 烯烴以大於 90% 之總體選擇性形成。乙烯的高級寡聚物或由聚乙烯組成的鏈分子為不必要的副產物。在此方面， C_2 寡聚合不同於聚乙烯製備，其目標在於長得多的鏈長度且亦不形成任何烯烴。

【0052】 該方法之較佳具體實例設想在寡聚合操作中連續測定乙烯之轉化率，且接著當乙烯之轉化率降至 95% 與 100% 之間的值時，自寡聚合操作轉換至再生操作。

【0053】 此背後的想法為直至催化劑已變得極高程度去活化之前都沒有延遲到再生，轉換至再生操作已在相對早期進行，此時第一產率損失為可偵測的。「早期」在此方面意謂當乙烯之轉化率自最佳 100% 降至在 95%

與 100%之間的值時。最佳轉換至再生操作在約 97%轉化率時。早期轉換整體上導致脈衝式再生操作，亦即相對頻繁但短暫再生階段。長期實驗顯示在脈衝式再生階段之情況下，催化劑獲得長得多的運轉時間，且轉化可經較長時段以幾乎完全的轉化率（100%）進行。

【0054】 本發明之工業實施現在藉由製程流程圖且藉由實驗結果闡明。以下圖展示：

圖 1：寡聚合操作中第一具體實例 I 之製程流程圖；

圖 2：再生操作中第一具體實例 I 之製程流程圖；

圖 3：寡聚合操作中第二具體實例 II 之製程流程圖；

圖 4：再生操作中第二具體實例 II 之製程流程圖；

圖 5：異丁烷/萃餘物 III 中的反應及再生階段（針對實施例 1）；

圖 6：純異丁烷中的反應及再生階段（針對實施例 2）；

圖 7：脈衝式操作中的反應及再生階段（針對實施例 3）。

【0055】 用於執行本發明之第一具體實例 I 的製程流程圖展示於圖 1 及圖 2 中，寡聚合操作一次且再生操作一次。此變化形式藉由溶劑及沖洗介質之循環模式特性化。

【0056】 在寡聚合操作（圖 1）中，氣態乙烯 C2 在混合器 1 中與溶劑 SOLV 混合，得到進料混合物 C2、SOLV。溶劑為例如正庚烷、C₇ 烷。將乙烯完全溶解於溶劑中，使得進料混合物 C2、SOLV 完全為液體且其中無乙烯氣體之氣泡形成。混合器 1 將來自乙烯來源（圖中未示）之新鮮乙烯

混合，且自乙烯再循環線 2 再循環乙烯。溶劑 SOLV 來自溶劑線路 3。

【0057】 進料混合物 C₂、SOLV 運行至用固體非均相催化劑填充的反應器 4 中。乙烯在反應器中經催化劑且在溶劑內進行寡聚合。此產生液體寡聚合物 C₂、C₄、C₆、C₈、SOLV，其主要包含乙烯之二聚體 C₄、其三聚體 C₆ 及其四聚體 C₈。另外，寡聚合物 C₂、C₄、C₆、C₈、SOLV 包含未經轉化之乙烯 C₂ 及未經轉化之溶劑 SOLV。乙烯 C₂ 未經轉化，因為其在進料混合物中過量存在，且在反應器 4 中的滯留時間過短。溶劑未經轉化，因為其為惰性的。最後，寡聚合物 C₂、C₄、C₆、C₈、SOLV 含有極少量之高級寡聚物及具有超過八個碳原子的聚合物。然而，此比例少於 5%。

【0058】 寡聚合物 C₂、C₄、C₆、C₈、SOLV 接著運行至第一（蒸餾）塔 5 中，且存在的過量乙烯 C₂ 自其中塔頂產物移除，且經由乙烯再循環線 2 再循環至混合器 1 中。過量乙烯因此沒有損失。在第一蒸餾塔 5 之底部殘留物中保留的為具有超過三個碳原子 C₂+ 的烯烴及溶劑 SOLV。

【0059】 在第二蒸餾塔 6 中，來自第一蒸餾塔的底部殘留物藉由蒸餾分離成包含 C₄ 及 C₆ 烯烴的頂部產物以及包含溶劑及 C₈ 種類的底部產物。

【0060】 二聚體 C₄ 及三聚體 C₆ 為來自 C₂ 寡聚合之實際產物的值，且經受進一步處理（圖中未示）。

【0061】 在第三蒸餾塔 7 中，藉由蒸餾塔頂產物從來自第二蒸餾塔之底部產物移除溶劑 SOLV，且引入至溶劑線路 3 中。該溶劑線路 3 引導經過冷阱 8 返回至混合器 1。

【0062】 在第三蒸餾塔之底部殘留物中保留的為四聚體（C₈）及少量高級寡聚物。視需要，來自第三蒸餾塔 7 的底部產物可仍經受進一步處

理。其中存在的 C8 烯烴為除二聚體 C4 及三聚體 C6 以外的可能第三目標產物。

【0063】 隨著時間之流逝，反應器 4 中所存在之催化劑係去活化。為了使其再生，乙烯供應中斷，且反應器 4 之設定溫度升高。溶劑 SOLV 本經由溶劑線路 3 繼續循環，但現在經由冷阱 8 且繞道蒸餾塔 5、6、7。以此方式，設備採用圖 2 中所展示之再生操作。

【0064】 在再生操作中，正庚烷用作溶劑 SOLV，現在用作沖洗介質。其使沉積物 COKE 自催化劑脫離，且攜載其離開反應器。沉積物 COKE 在冷阱 8 中自沖洗介質 SOLV 冷凍出，且保留在該冷阱 8 中。經純化沖洗介質 SOLV 再循環至反應器 4。當再生完成時，系統切換回至圖 1 中所展示之寡聚合操作。沉積物 COKE 自冷阱移除。

【0065】 第一具體實例 I 之變化形式（圖中未示）可能涉及使用沸點與正庚烷不同的溶劑 SOLV。此之結果將為蒸餾塔順序必須相應地改變。若丙烷例如用作溶劑，則其將必須自塔頂產物排出。

【0066】 另一變化形式可能涉及在寡聚合操作中不繞道冷阱 8（參看圖 1），且實際上可能涉及甚至在寡聚合操作中流過冷阱的再循環溶劑（溶劑線路 3 通過冷阱 8）。此將具有的優勢為將已處於正在進行之製備中的任何沉積物自溶劑移除。缺點為在冷阱中的熱損失。使用非熱分離裝置，例如薄膜，可能提供在此方面的補救。然而，預期在具有溶劑之寡聚合操作過程中，從催化劑移除的沉積物比在再生操作中的少許多沉，因為溫度較低。與圖 1 及圖 2 中所展示之對比，冷阱 8 亦可直接在下流方向安置在反應器 4 以外，以便甚至在寡聚合操作過程中使沉積物保持遠離蒸餾塔 5、6

及 7。然而，此與熱損失相關聯，且因此冷阱之此替代配置的經濟可行性應仔細檢測。

【0067】 本發明之第二具體實例 II 展示於圖 3 及圖 4 中，再次為寡聚合操作（圖 3）及再生操作（圖 4）。

【0068】 假如第二具體實例 II 亦包含用於提供進料混合物 C2、SOLV 的混合器 1、用於 C2 寡聚合的反應器 4、用於移除過量乙烯 C2（其經由乙烯線路 2 再循環）的第一蒸餾塔 5 及第二蒸餾塔 6，其達至與第一具體實例 I 相同的程度。

【0069】 然而，返回至混合器 1 的溶劑線路 3 已自第二蒸餾塔 6 之頂部開始，因為用於此具體實例 II 的溶劑 SOLV 為異丁烷及正丁烯之混合物。C4 物質已在第二蒸餾塔 6 中自塔頂產物蒸餾。來自第二蒸餾塔之底部殘留物的高級寡聚物 C6、C8 在第二製備鏈中處理，其餘更多隨後處理。

【0070】 因為在第二具體實例 II 中的溶劑為惰性異丁烷及反應性正丁烯之混合物，該溶劑之一部分不斷地藉由在反應器中的反應耗乏，得到高級烯烴（C8、C12、C16），其最終進入至第二製備鏈中。

【0071】 然而，新鮮乙烯之二聚合同時進一步在反應器 4 中形成正丁烯，且因此溶劑中正丁烯之比例可原則上但不必保持恆定的。因此，亦有可能使溶劑中的正丁烯含量在朝向寡聚合階段結束時接近零。

【0072】 正丁烯在此至少部分作為溶劑使用的原因為在此具體實例 II 中，C4 寡聚合平行於 C2 寡聚合在第二反應器 9 中進行。此 C4 寡聚合經可但不必與用於 C2 寡聚合之催化劑不同的固體非均相催化劑來轉化呈液相形式的正丁烯 C4。

【0073】 C₄ 寡聚合產生第二寡聚合物 C₄、C₈、C₁₂、C₁₆，其藉由在第三蒸餾塔 7 及第四蒸餾塔 10 中蒸餾處理。兩個蒸餾塔 7 及 10 亦處理第二蒸餾塔 6 之底部產物。出於此目的，用第二寡聚合物在第二混合器 11 中實現混合。

【0074】 在此具體實例 II 之再生操作中，意欲用於 C₂ 寡聚合且存在於第一反應器 4 中的催化劑現在與正丁烯 C₄ 接觸，該正丁烯 C₄ 亦在第二反應器 9 中用作於 C₄ 寡聚合的進料混合物（圖 4）。因此，使用反應性沖洗介質，其同時沖洗 C₂ 催化劑，且用作沖洗介質的正丁烯亦經該催化劑寡聚合。可利用反應產生的熱，以便在再生操作中升高用於第一反應器 4 的設定溫度。組合之再生及 C₄ 寡聚合在第一反應器 4 中產生第三寡聚合物 C₄、C₈、C₁₂、C₁₆、COKE，此在其組分方面與第二寡聚合物 C₄、C₈、C₁₂、C₁₆ 相似，但另外含有溶解沉積物 COKE。由於相似組成，用過的沖洗介質（=第三寡聚合物 C₄、C₈、C₁₂、C₁₆、COKE）經由冷阱 8 運行至第二混合器 11 中，且與其中第二寡聚合物 C₄、C₈、C₁₂、C₁₆ 混合，且其藉助於蒸餾塔 7 及 10 共同處理。自意欲用於 C₂ 寡聚合之催化劑脫離的沉積物 COKE 藉由冷阱 8 收集，且不進入至第二反應器 9 中。

【0075】 當再生完成（圖 4）時，操作切換回至寡聚合操作（圖 3）。此仍留下極少正丁烯 C₄ 在 C₂ 鏈中，該正丁烯 C₄ 變成溶劑 SOLV 其中之部分。

實施例 1：乙烯寡聚合為異丁烷及催化劑藉助於熱異丁烷/萃餘物 III 混合物再生

【0076】 355 g 基於鎳及二氧化矽-氧化鋁的非均相催化劑（參看 US

2581228) 引入至具有熱電偶的長度 2 m 及內徑 2.1 cm 之外部油加熱及冷卻管狀反應器中。隨後，2 至 10 重量%乙烯於異丁烷中之混合物以 0.96 至 1.97 kg/h 之總體流速在 30 至 80°C 之設定溫度下以直線路徑流經催化劑(WHSV = 2.7 至 5.6 h⁻¹)。壓力保持恆定在 30*10⁵ Pa 下。在 692 h 之運行時間之後，乙烯中斷，且以 1.38 kg/h 之總體流速經 80 重量%萃餘物 III 及 20 重量%異丁烷替換。此沖洗介質之精確組成展示於表 1 中。

表 1：沖洗介質組成

1-丁烯	順式-2-丁烯	反式-2-丁烯	正丁烷	異丁烷	其他物質
[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]
26 至 29	11 至 12	20 至 22	17	22	少於 0.5

【0077】 此沖洗介質用於在大概 100°C 且接著 90°C 之高溫下「沸騰」催化劑 119 h (參看圖 5，圓圈內區域)。隨後，系統以 1.18 kg/h 之異丁烷切換回至 8% 乙烯，獲得 89% 之轉化率。精確操作間隔自圖 5 顯而易見。在此圖中，圓點 • 代表乙烯轉化率，三角形 Δ 代表設定溫度 (油之進料溫度) 及實線-代表乙烯在反應混合物中的比例。

【0078】 因此展示，在催化劑經 692 h 之運行時間去活化之後，伴隨乙烯轉化為 C₄ 至 C₁₆ 寡聚物之轉化率自 93% 降低至 8%，藉由具有異丁烷及萃餘物 III 之混合物的反應器在 90°C 下沸騰 119 h，轉化率可能獲得上升返回至 89%，且因此使催化劑再生。

實施例 2：乙烯寡聚合為異丁烷及催化劑藉助於熱異丁烷再生

【0079】 215 g 基於鎳及二氧化矽-氧化鋁之非均相催化劑 (參看 US 2581228) 引入至具有熱電偶的長度 2 m 及內徑 2.1 cm 之外部油加熱及冷卻管狀反應器中。隨後，平均 15 重量% 乙烯及 85 重量% 異丁烷之混合物以 1

kg/h 之總體流速以直線路徑在 30°C 之設定溫度下經過該催化劑 (WHSV = 4.7 h⁻¹)。壓力保持恆定在 30*10⁵ Pa 下。在特定間隔時，乙烯進料停止，且催化劑在高溫下以 1 kg/h 之流速的純異丁烷「沖洗」持續不同時間段。在此可能藉由使用 20 μm 過濾器 (自所用約 202 kg 之乙烯總量進行) 分離總共 17 g 白色粉狀物質，其發現為低分子量分佈之聚乙烯。關於反應及再生階段的細節在圖 6 中說明。在圖 6 中，圓點 • 代表乙烯轉化率，三角形 Δ 代表設定溫度及實線-代表乙烯在反應混合物中的比例。再生劃圓圈。資料編輯於表 2 中。

表 2：針對實施例 2 的再生方案

操作階段	再生階段	溫度	持續時間[h]	去活化之進展(轉化率損失)
第 1 間隔		30°C	840 h	98% → 80%
	第 1 再生	90°C	48 h	
第 2 間隔		30°C	624 h	99% → 73%
	第 2 再生	110°C	6 h	
第 3 間隔		30°C	168 h	100% → 88%
	第 3 再生	110°C	32 h	

【0080】 自此顯而易見，在 840 小時之運行時間之情況下，乙烯轉化成 C₄ 至 C₁₆ 寡聚物之轉化率自 98% 降至 80%。藉助於異丁烷在 90°C 下歷時 48 小時的第一再生將隨後乙烯轉化率升高返回至 99%。此在 624 小時之另一運行時間期間在 30°C 下再次自 99% 降至 73%。藉助於異丁烷在 110°C 下歷時 6 小時的第二再生循環將隨後乙烯轉化率再次升高至 100%。在 168 小時之另一運行時間之後，乙烯轉化成 C₄ 至 C₁₆ 寡聚物之轉化率再次自 100% 下降至 88%。藉助於異丁烷在 110°C 下再生 32 h 使乙烯轉化率能夠重新達到 99%。

實施例 3：脈衝式再生操作

【0081】 在另一實驗中，263 g 基於鎳及二氧化矽-氧化鋁之非均相催化劑引入至具有熱電偶的長度 2 m 及內徑 2.1 cm 之外部油加熱及冷卻管狀反應器中。隨後，平均 13 重量%乙烯及 87 重量%異丁烷之混合物以 1 kg/h 之總體流速以直孔型在 35°C 至 70°C 之設定溫度下經過該催化劑（WHSV = 3.8 h^{-1} ）。壓力保持恆定在 $30 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下。

【0082】 在特定間隔時，乙烯進料停止，且催化劑在 110°C 至 120°C 之高溫下以 0.87 kg/h 之流速的純異丁烷「沖洗」，相異地縮短用於寡聚合操作及再生操作的間隔。轉換之頻率自監測寡聚合操作中乙烯轉化率（=（用於進料之乙烯-在輸出物中的未消耗乙烯）/用於進料的乙烯）產生：一旦在寡聚合中連續量測的乙烯之轉化率降至 97%，則插入短暫再生階段。在初始稍微較長再生階段之後，發現在各情況下 12 小時之間隔在此等反應條件下表現為足夠的，儘管此等 12 小時不為最佳化值。然而，為了能夠更佳解釋逐漸的改變，再生時間保持恆定以供更佳的可比較性。

【0083】 操作轉換展示於圖 7 中。在此圖中，圓點 • 再次代表乙烯轉化率，三角形 Δ 代表設定溫度及實線-代表乙烯在反應混合物中的比例。

【0084】 顯而易見以此方式的寡聚合操作時常間雜有脈衝式再生。同時，顯然轉化可以此方式保持在幾乎 100% 下更長，且甚至長期沒有出現顯而易見的不可逆活性損失。使用 20 μm 過濾器再次使其可能（自所用約 150 kg 之乙烯總量進行）分離總共約 2 g 白色粉狀物質，其發現為低分子量分佈之聚乙烯。由於與實施例 2 中的量相比明顯地更小量之聚乙烯，可預期催化劑將在脈衝式操作模式之情況下具有長得多的壽命。

結論

【0085】 乙烯轉化成 C_4 至 C_{16} 寡聚物之轉化率在無進一步干預之情況下隨著時間以線性方式不斷進一步降低。若催化劑在特定間隔時不再次再生，則轉化率將下降至遠遠低於 80%。已展示，在沒有成本高且不便的卸下催化劑之情況下，且實際上僅藉由中斷乙烯供應及用剩餘熱溶劑沖洗，有可能再次使催化劑再活化。在此情形下，均勻地建立整個反應器中溶劑之高溫對於成功浸出造成去活化之毒化組分為至關重要的。脈衝式再生操作允許催化劑之更佳之長期穩定性。

【略語表】

【0086】

I：第一具體實例

II：第二具體實例

1：混合器

2：乙烯再循環線

3：溶劑線路

4：(第一)反應器 (C2-Oli)

5：第一蒸餾塔

6：第二蒸餾塔

7：第三蒸餾塔

8：冷阱

9：第二反應器 (C4-Oli)

10：第四蒸餾塔

11：第二混合器

C2：乙烯

C2、C4、C6、C8、SOLV：寡聚合物（來自第一反應器中的 C2-Oli）

C2、SOLV：進料混合物

C2+：具有兩個以上碳原子的烯烴

C4：乙烯/正丁烯之二聚體

C4+：具有四個以上碳原子的烯烴

C4、C8、C12、C16：第二寡聚合物（來自第二反應器中的 C4-Oli）

C4、C8、C12、C16、COKE：第三寡聚合物（來自第一反應器中的 C4-Oli）

C6：乙烯之三聚體

C8：乙烯之四聚體/正丁烯之二聚體

C12：正丁烯之三聚體

C16：正丁烯之四聚體

COKE：沉積物

SOLV：溶劑

I：第一具體實例

II：第二具體實例

1：混合器

2：乙烯再循環線

3：溶劑線路

4：（第一）反應器（C2-Oli）

5：第一蒸餾塔

6：第二蒸餾塔

7：第三蒸餾塔

8：冷阱

9：第二反應器（C4-Oli）

10：第四蒸餾塔

11：第二混合器

COKE：沉積物

SOLV：溶劑

申請專利範圍

1. 一種用於經非均相催化劑使乙烯寡聚合及用於再生該催化劑的方法，其具有以下特徵：
 - a) 該寡聚合在寡聚合操作中實現，其中至少部分溶解於液體溶劑中的乙烯與該非均相催化劑接觸；
 - b) 該再生在再生操作中實現，其中在不存在乙烯、氫氣及氧氣之情況下的該催化劑用液體沖洗介質沖洗；
 - c) 隨時間之流逝寡聚合操作及再生操作交替，使得限定時間的寡聚合操作後跟著限定時間的再生操作，且該限定時間的再生操作又後跟著限定時間的寡聚合操作；
 - d) 該非均相催化劑始終在同一位置，其為寡聚合操作及再生操作兩者在此位置進行的原因；
 - e) 該催化劑之位置用熱能供應，以便在其上施加設定溫度，在該催化劑處的實際溫度完全有可能以限定時間及空間的方式偏離該設定溫度；
 - f) 在再生操作中的該設定溫度高於寡聚合操作中的該設定溫度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該溶劑及該沖洗介質兩者選自具有三至十二個碳原子之烯類或具有三至十個碳原子之烯類或其混合物，此列舉包括該等環烯類及該等環烷烴。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於該溶劑及該沖洗介質為相同的。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於該溶劑及該沖洗介質為以下物質中之一者或此等物質中之兩者或兩者以上之混合物：丙烷、異

丁烷、戊烷、環戊烷、己烷、環己烷、庚烷、環庚烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項或如申請專利範圍第 2 項至第 4 項中任一項之方法，其特徵在於在寡聚合操作中的該設定溫度在 20°C 與 130°C 之間，且在再生操作中的該設定溫度在 80°C 與 150°C 之間；另外其限制條件為在再生操作中所選擇的該設定溫度高於寡聚合操作中的該設定溫度。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其特徵在於該寡聚合操作在以下條件下實現：

壓力： $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；

WHSV： 2 h^{-1} 至 50 h^{-1} ；

在全部溶液中的乙烯含量：1 重量%至 50 重量%；

且該再生操作在以下條件下實現：

壓力： $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；

WHSV： 2 h^{-1} 至 50 h^{-1} ；

在全部溶液中的乙烯含量：0 重量%至 1 重量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項或如申請專利範圍第 2 項至第 6 項中任一項之方法，其特徵在於再生操作之持續時間比該前述寡聚合操作之持續時間短，尤其該再生操作之持續時間少於 20%、較佳地少於 10%且最佳少於 5%之該前述寡聚合操作之持續時間。

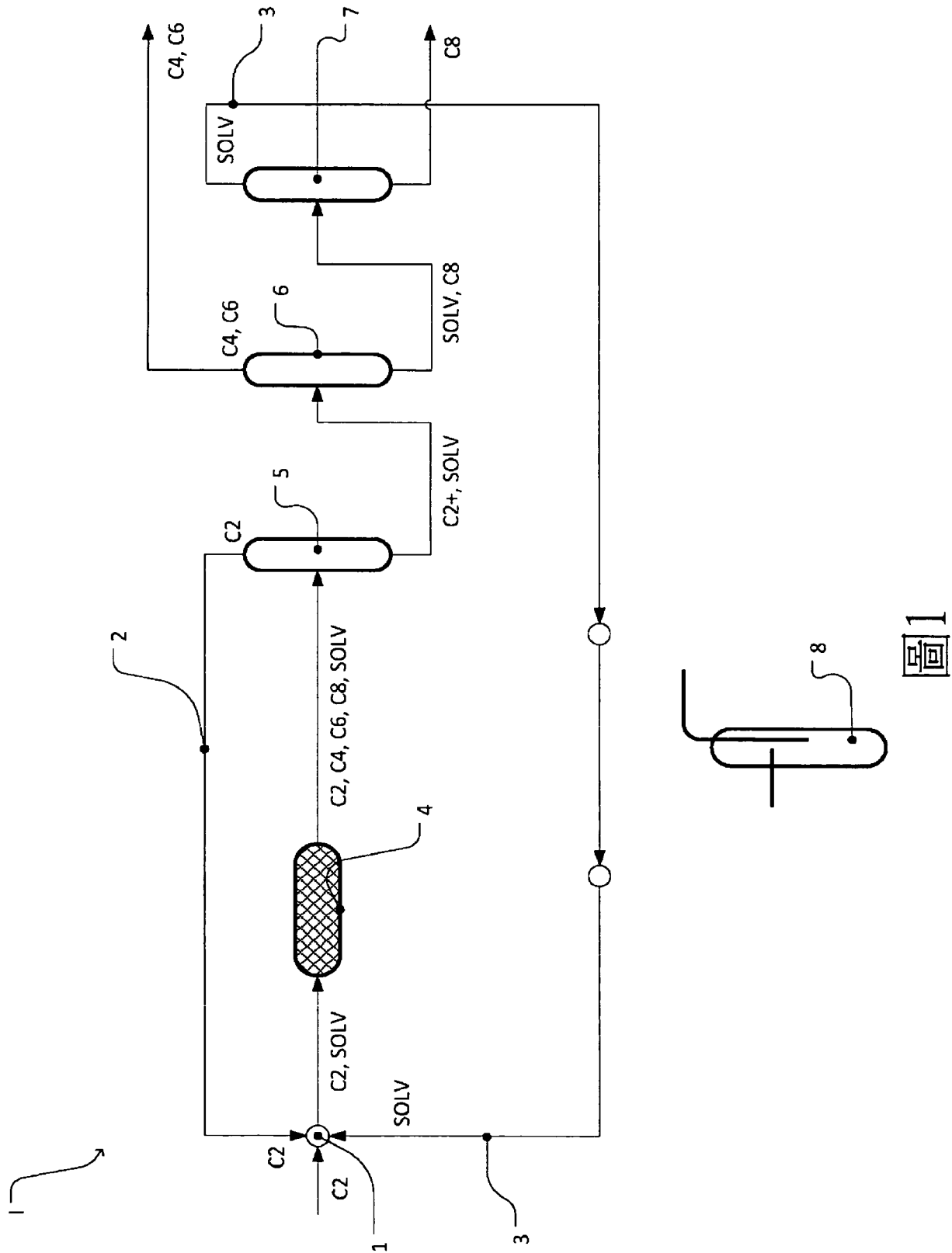
8. 如申請專利範圍第 1 項或如申請專利範圍第 2 項至第 7 項中任一項之方法，其特徵在於實現該再生操作及該寡聚合操作的該催化劑之位置為反應器，溫度控制介質出於供應熱能之目的流過該反應器，且該設定溫度藉由該溫度控制介質之進料溫度設定。

9. 如申請專利範圍第 1 項或如申請專利範圍第 2 項至第 8 項中任一項之方法，其特徵在於該沖洗介質在再生操作中循環，且遠離該催化劑之位置循環的該沖洗介質憑藉分離裝置純化，以使其釋放溶解於該沖洗介質中的至少一些組分。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其特徵在於該分離裝置為過濾器或薄膜或冷阱或此等分離裝置中之兩者或兩者以上的組合。
11. 如申請專利範圍第 2 項或如申請專利範圍第 3 項至第 8 項中任一項之方法，其中該沖洗介質為具有三至十二個碳原子之烯類或兩種或兩種以上該等烯類之混合物或具有至少一種具有三至七個碳原子之烷的一或多種該等烯類之混合物，其特徵在於再生操作中之該沖洗介質自該催化劑之位置排出，且視情況在純化之後引導至遠離待再生催化劑的第二非均相催化劑，且該沖洗介質中存在的至少一種烯類經受經該第二催化劑之化學反應，尤其第二寡聚合、異構化或醚化或氧化脫氫。
12. 如申請專利範圍第 2 項或如申請專利範圍第 3 項至第 8 項中任一項之方法，其中該沖洗介質為具有三至七個碳原子之烷或兩種或兩種以上該等烷烴之混合物，其特徵在於再生操作中之該沖洗介質自該催化劑之位置排出，且引導至遠離待再生催化劑的第二非均相催化劑，且該沖洗介質中存在的至少一種烷烴受透過該第二催化劑之化學反應，尤其脫氫，得到醇類及/或酸衍生物。
13. 如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項至第 12 項中任一項之方法，其特徵在於該所用非均相催化劑為含有至少兩種組分的固體，該第一組分含有至少一種選自 Ni、Cr、Fe、Ti 之元素且呈金屬及/或氧化

及/或氫化形式，且該第二組分包含至少一種選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 之金屬氧化物。

14. 如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項至第 13 項中任一項之方法，其特徵在於在寡聚合操作中轉化之少於 5 重量%之乙烯轉化成具有十六或十六個以上碳原子之乙烯的寡聚物或聚合物。
15. 如申請專利範圍第 1 項或申請專利範圍第 2 項至第 14 項中任一項之方法，其特徵在於該乙烯之轉化率在寡聚合操作中連續地測定，且當該乙烯之轉化率降至 95%與 100%之間的值時，接著自寡聚合操作轉換至再生操作。

圖式



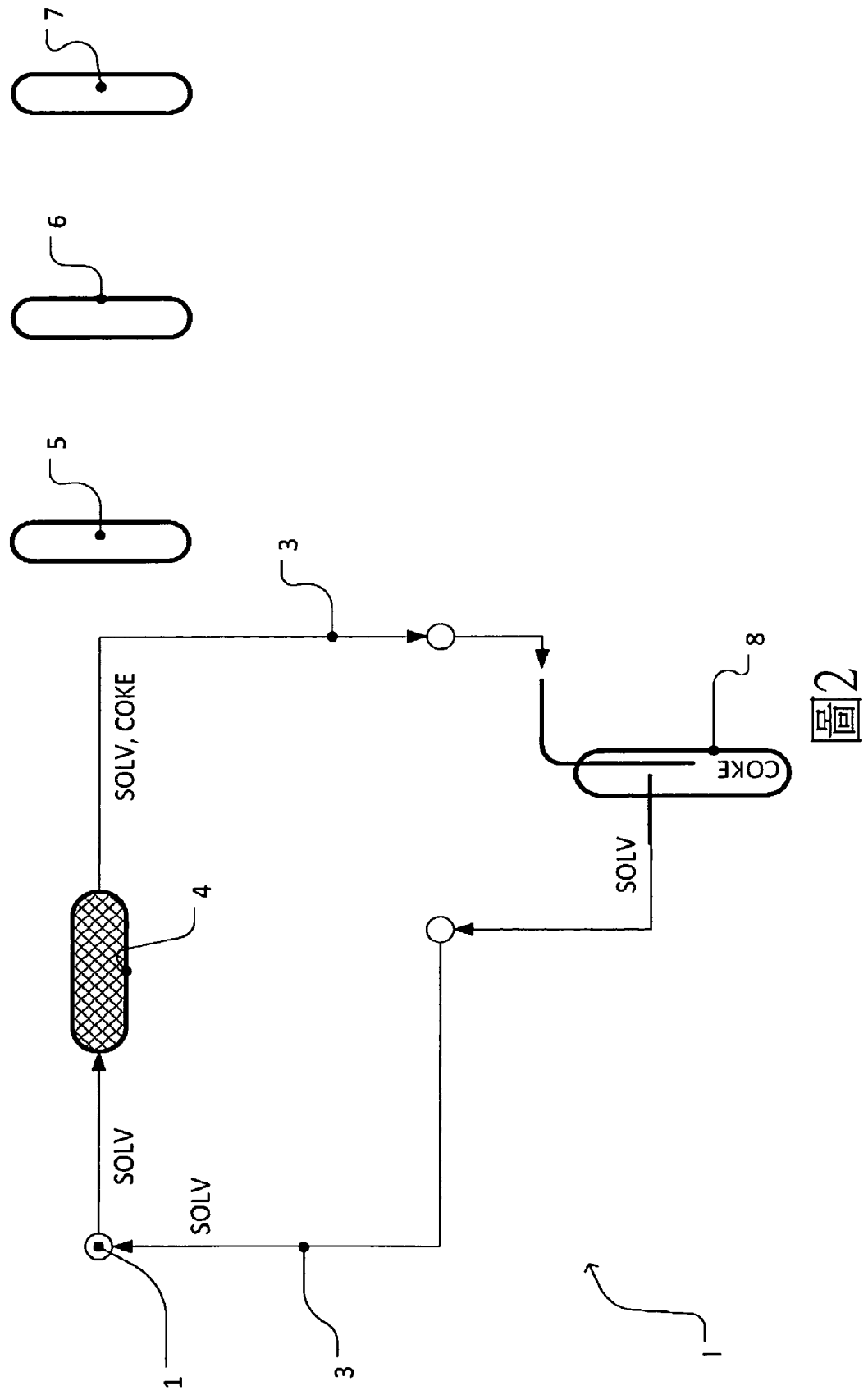


圖2

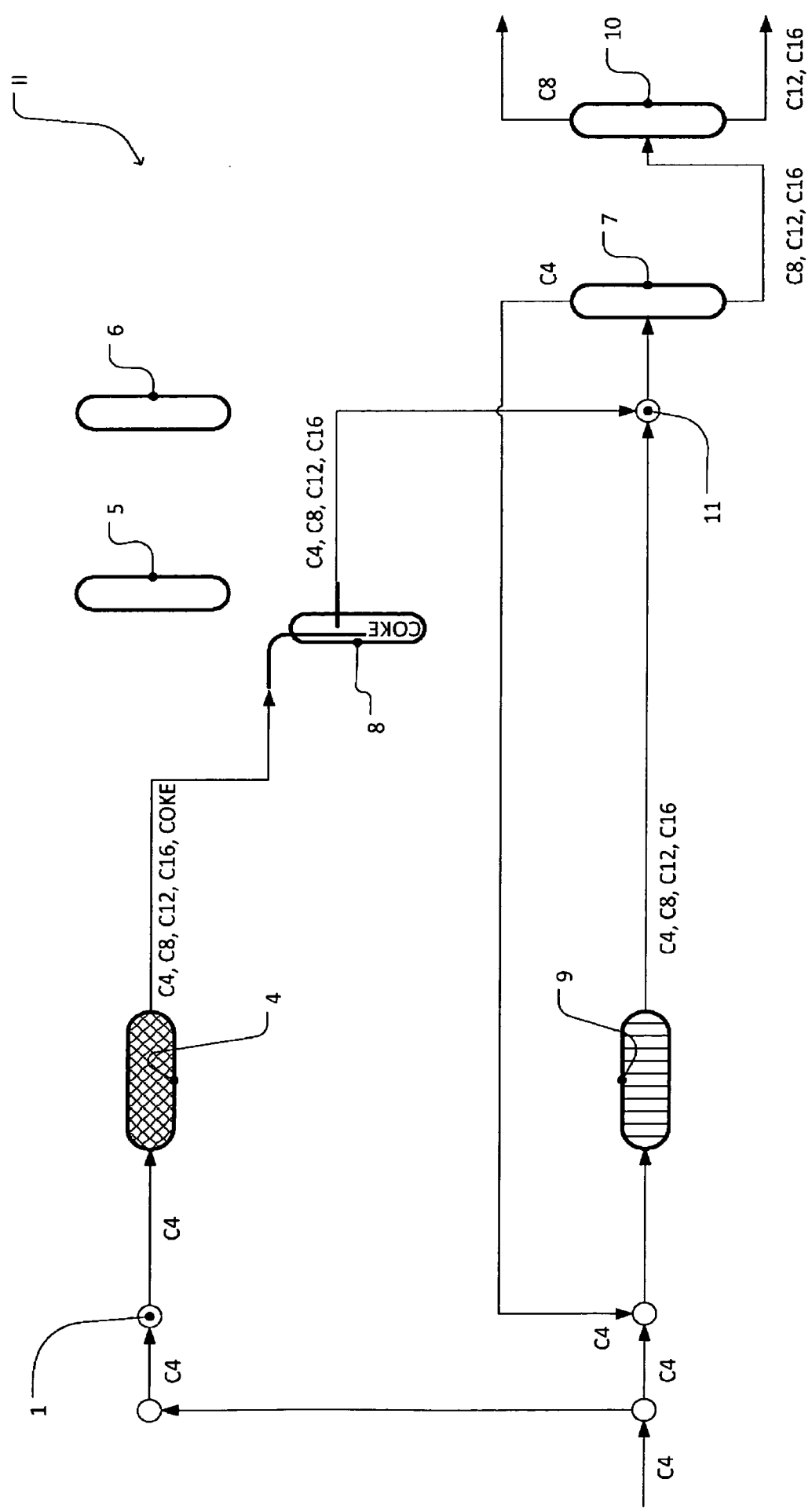


圖4

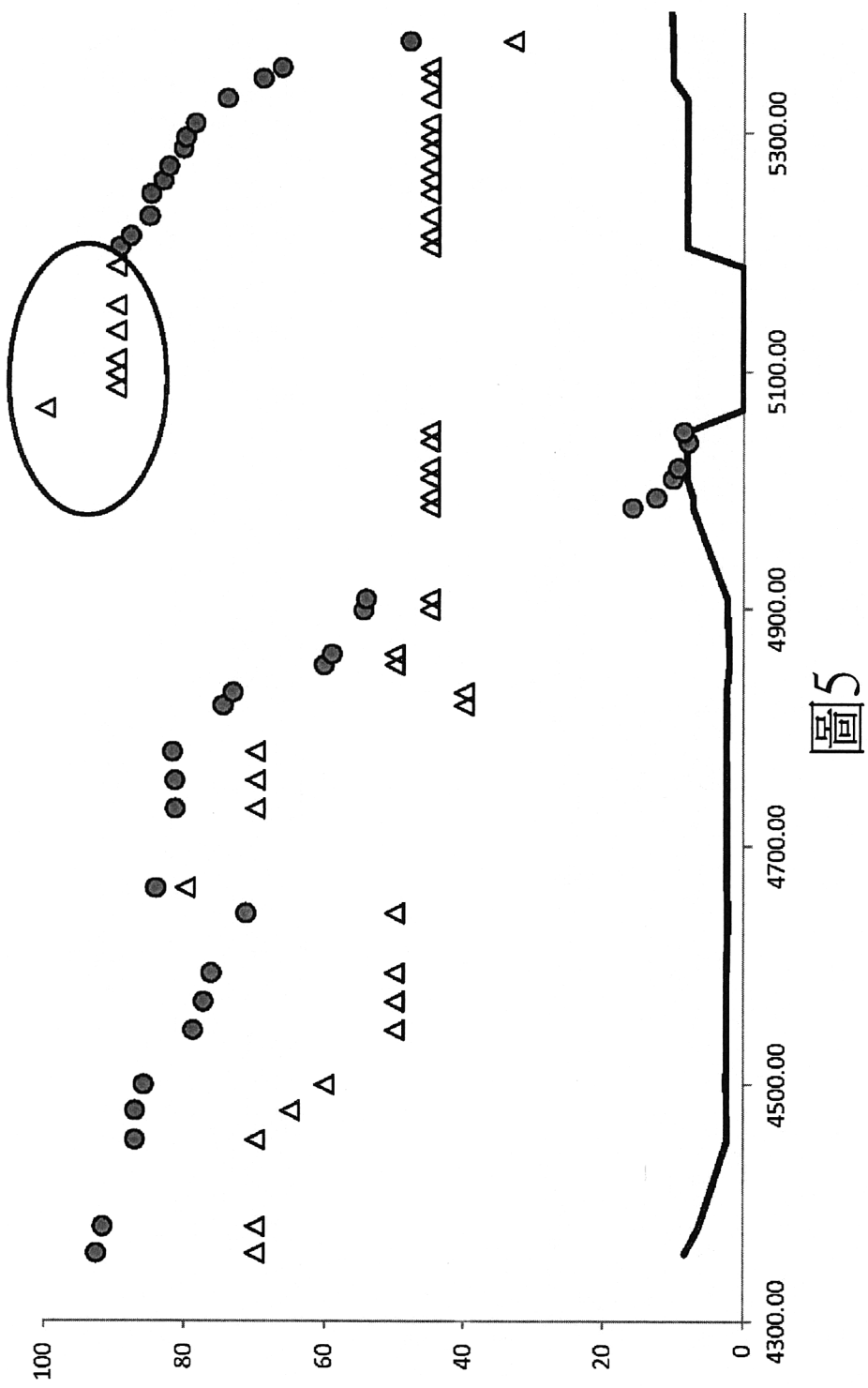


圖5

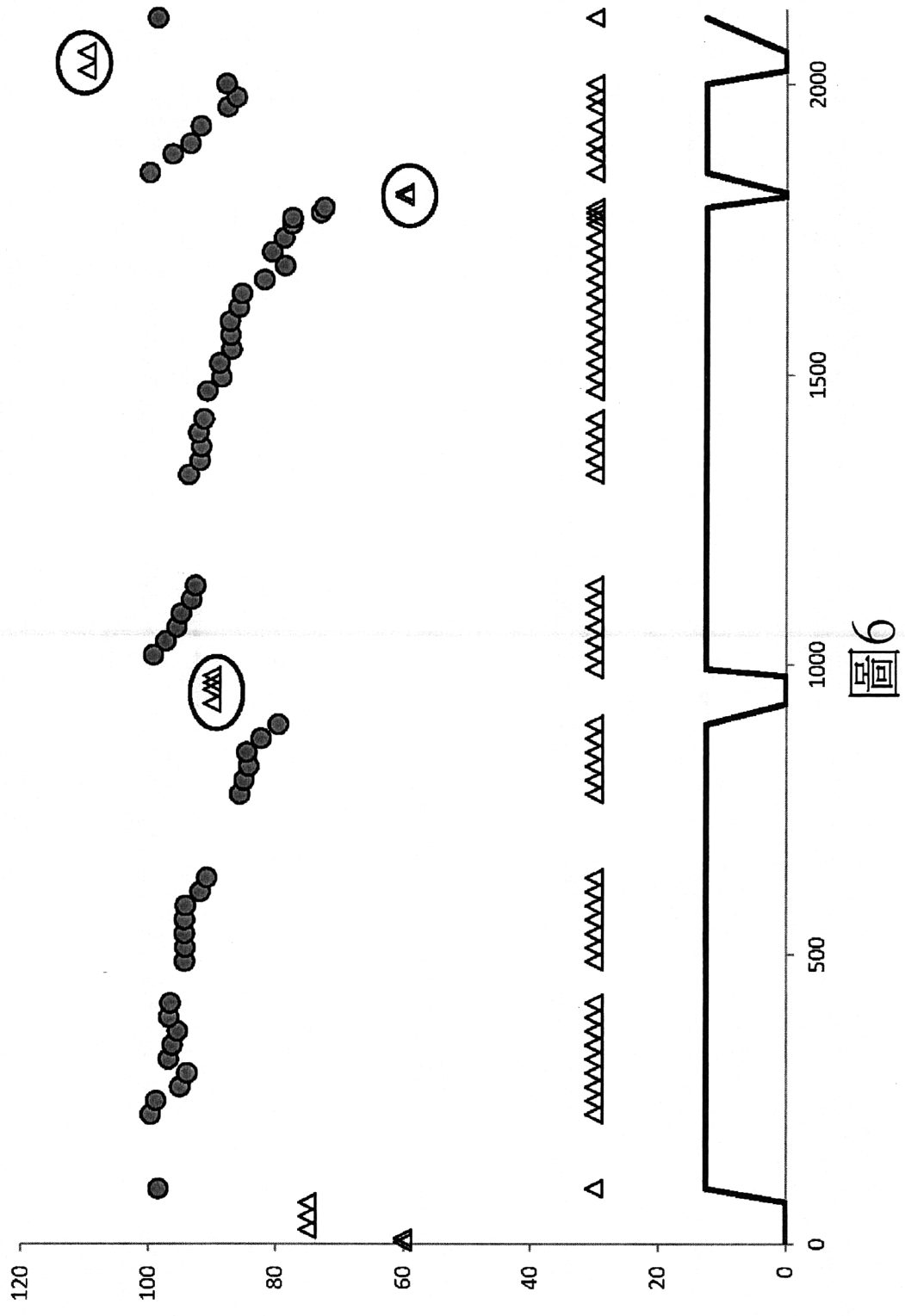


圖6

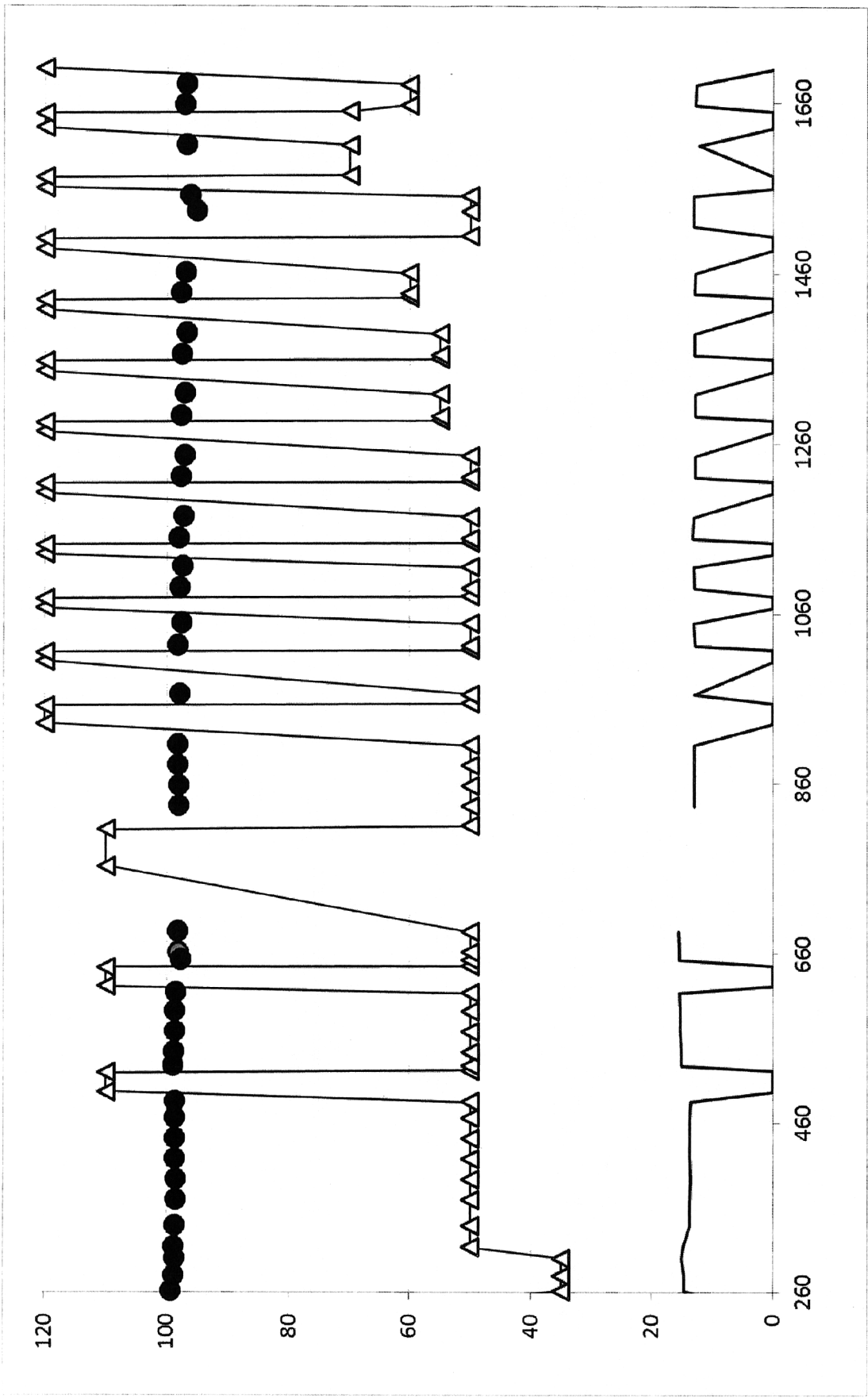


圖7

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於乙烯寡聚合之非均相催化劑的再生

REGENERATION OF A HETEROGENEOUS CATALYST USED IN
ETHENE OLIGOMERIZATION

【技術領域】

【0001】 本發明與用於使乙烯液相寡聚合之非均相催化劑再生有關。

【先前技術】

【0002】 乙烯(ethene)「同義詞：乙烯(ethylene)」為最簡單的烯烴(olefin)「烯類(alkene)」，其實驗式為 C_2H_4 ；因此具有兩個碳原子，且亦稱作 C_2 烯烴。由於其較高反應性，所以乙烯在化學行業中為重要的合成單元。

【0003】 目前為止最大體積之乙烯為將其聚合成聚乙烯，其為最廣泛使用且隨處可見整體聚合物(bulk polymer)中之一者，通常呈封裝膜形式。聚乙烯為鏈狀聚合物，其中乙烯單體 $[-CH_2-CH_2-]$ 作為鏈成員重複多次。聚乙烯鏈狀聚合物因此具有極大量碳原子，遠超過 96。

【0004】 亦有可能自乙烯製備其他具有四個、六個或八個碳原子的烯烴。此藉助於寡聚合完成。在乙烯寡聚合中，乙烯基本上自身反應，且形成稱作寡聚物之具有兩個以上碳原子之烯烴。舉例而言，兩個乙烯分子可反應，得到丁烯分子，亦即具有四個碳原子之烯烴(簡稱 C_4 烯烴)。此反應亦稱作二聚合；丁烯為乙烯之二聚體。三個乙烯分子共同形成己烯(C_6 烯烴)(三聚合)，且四個乙烯分子形成作為寡聚物之 C_8 烯烴(四聚合)。同時，

先前形成的兩個丁烯可形成辛烯。此因為數個反應在寡聚合中同時平行進行：主要反應為乙烯自身之寡聚合。二次反應在乙烯與已經形成的乙烯寡聚物之間或寡聚物相互之間進行。

【0005】 與聚合相比，寡聚合產生具有之碳原子數目少得多的分子。限制可設定在十六個碳原子。寡聚合之另一重要特徵為新穎烯烴又自烯烴及不飽和鍵形成。

【0006】 總而言之，在本發明之上下文中，乙烯寡聚理解為意謂乙烯形成具有四至十六個碳數目之烯烴的化學反應。

【0007】 乙烯寡聚合在工業上實施以供製備 C_4 、 C_6 及 C_8 烯烴。此等又作為反應物提供更複雜化學品，例如高級醇類、羧酸類及酯類。

【0008】 自化學工程觀點來看，寡聚合方法可劃分成在氣相中進行的彼等方法及在液相中進行的彼等方法。另外，非均相催化操作有別於均相催化方法。

【0009】 在氣相操作中，寡聚合在乙烯為氣態的條件下進行。寡聚物可接著同樣為氣態或其他液體。

【0010】 在液相寡聚合中，乙烯呈液體形式引入至反應器中。由於乙烯僅在極高壓下為液體，所以乙烯之液相寡聚合通常藉由將氣態乙烯溶解於液體溶劑中，且在液體溶劑中實現寡聚合來實施。寡聚物接著亦存在於溶劑中。液相寡聚合優於氣相寡聚合的優勢為更佳利用反應器體積及更佳移除與溶劑反應的熱（寡聚合為高度放熱的！）。總體而言，液相寡聚合達成比氣相寡聚合更佳的處理強度。

【0011】 液相寡聚合之缺點為需要溶劑及產物移除困難：產物移除為

自包含未經轉化之乙烯、任何溶劑及催化劑以及所需寡聚物的反應混合物回收寡聚物。若該方法經均相催化，則催化劑溶解於與反應物及寡聚合物（oligomerizate）相同之相中。若催化劑不能保留於產物混合物中，則其必須相應地移除。自化學工程觀點來看，此呈現另外的複雜性。

【0012】 相比之下，催化劑移除在非均相催化操作中更簡單，其中該催化劑以與反應物不同的相形式，大體上呈固態形式存在。在非均相催化液相寡聚合中及在非均相催化氣相寡聚合中，固體催化劑保留於反應器中，同時流體產物混合物自反應器排出。

【0013】 實際上，非均相催化劑保留於反應器中使得其能夠持續再使用。然而，此結果為催化劑隨著使用壽命增加而失去活性，且逐漸形成不必要的副產物。此可能因為催化劑之活性部位經沉積物覆蓋，使得不再與乙烯接觸。此等沉積物可能為較長鏈增長副產物，擴充到低分子量聚乙烯及/或由含 N、O、S 之分子組成的催化劑毒物。催化劑中的活性金屬亦有可能在寡聚合中經氧化，且因此失去活性。

【0014】 幸運地，非均相寡聚合催化劑之去活化為可逆的：例如，有可能不定期再活化催化劑，因為其大幅度恢復其初始效能。

【0015】 先前技術描述使寡聚合催化劑再活化的一些方法：

例如，DE102009027408A1 描述基於氧化鎳、二氧化矽及二氧化鋁的非均相催化劑之再生。其較佳地用於 C_3 至 C_6 烯烴之寡聚合。對於移除有機沉積物，將其用熱含氧氣流燒掉。此在烘箱中完成。此方法之缺點為催化劑必須自反應器卸下，且轉移至烘箱中以供再活化。完成再生時，催化劑必須重新安置於反應器中。此與相對大量手動工作關聯，且導致寡聚合設備

長時間關閉。

【0016】 在彼方面更簡單的方法為 EP0136026B1 中所述用於混合寡聚合 C_2 及 C_3 烯烴之非均相沸石催化劑的再生。再生在此原位實現，亦即在催化劑之正常位置，亦即在反應器中實現。對於再生自身，至催化劑的烯烴流中斷，且其中存在催化劑的反應器用熱氧化氣體沖洗。原位再生的至關重要優勢為催化劑不必自反應器卸下，且接著重新安置以供再生。此方法之缺點為必須設計反應器以使其具有足夠熱穩定性以亦耐受熱再生氣體。假如在任何情況下反應器經設計用於氣相寡聚合，如在 EP0136026B1 中之情況下，額外成本為可接受的。相比之下，製備用於液相寡聚合能夠耐受用熱氣體再生的最佳化反應器將伴隨大量額外成本。另外，由於 EP0136026B1 之實例僅與沸石催化劑有關，可疑的為是否所有非均相催化劑均可用熱氣體再生。尤其含有作為活性金屬之鎳、鉻、鐵或鈦的彼等催化劑在寡聚合中與僅由氧化鋁及氧化矽組成之沸石表現完全不同。因此預期該等催化劑將需要不同的再生。

【0017】 用於使乙烯液相寡聚合之基於鉻之催化劑的再生描述於 WO2014082689A1 中。然而，此關於異位，亦即在反應器外部再生的均相催化劑系統。

【0018】 在用於使乙烯液相寡聚合之催化劑的原位再生（WO2011112184A1、WO2010110801A1）之先前技術中亦有實例，但此等實例亦均為均相系統。

【發明內容】

【0019】 迄今為止尚未知已描述用於使乙烯液相寡聚合之非均相催

化劑的原位再生。

【0020】 藉由本發明解決的問題因此為指定一種用於使乙烯寡聚的方法，其提供液相方法之優勢，且與可用較低程度之複雜性再生的可再使用非均相催化劑合作。

【0021】 此問題藉由一種用於經非均相催化劑使乙烯寡聚及用於再生該催化劑的組合方法來解決，其具有以下特徵：

a) 該寡聚合在寡聚合操作中實現，其中至少部分溶解於液體溶劑中的乙烯與該非均相催化劑接觸；

b) 該再生在再生操作中實現，其中在不存在乙烯、氫氣及氧氣之情況下的該催化劑用液體沖洗介質沖洗；

c) 隨時間之流逝寡聚合操作及再生操作交替，使得限定時間的寡聚合操作後跟著限定時間的再生操作，且該限定時間的再生操作後跟著限定時間的寡聚合操作；

d) 該非均相催化劑始終在同一位置，其為寡聚合操作及再生操作兩者在此位置進行的原因；

e) 該催化劑之位置用熱能供應，以便在其上施加設定溫度，在該催化劑處的實際溫度完全有可能以限定時間及空間的方式偏離該設定溫度；

f) 在再生操作中的該設定溫度高於寡聚合操作中的該設定溫度。

【0022】 由於非均相催化劑在此方法中更特定言之在反應器中始終在同一位置，所以本發明再生為在該反應器中的催化劑之原位再生。此優勢為催化劑不必自反應器卸下。

【0023】 本發明之另一主要特徵為寡聚合及再生在液相中實現：此因

為再生憑藉液體沖洗介質實現，沉積物用該液體沖洗介質自催化劑脫離，且自反應器排出。為了實現脫離，該沖洗介質在相對於寡聚合的高溫下進行。此當然意謂該反應器必須具有較高熱穩定性；然而，相關額外裝置費用與必須用熱氣體沖洗的液相反應器相比少得多。

【0024】 最後，本發明之一重要態樣為再生在不存在乙烯的情況下實現。再生因此不在寡聚合操作過程中但在再生操作中不同時間下實現。根據本發明，因此在寡聚合操作與再生操作之間存在交替。此等兩種操作模式理解為交替時間階段。

【實施方式】

【0025】 另外，再生亦在不存在氫氣或氧氣的情況下實現。催化劑及其沉積物因此不經氧化。如已提及，乙烯僅可在極大壓力下液化。為了在液相中在低壓下處理乙烯，將本質上為氣態的乙烯溶解於在低壓下同樣為液體的溶劑中。原則上，有可能使用惰性或反應性溶劑。惰性溶劑理解為意謂其惰性地表現，亦即在乙烯寡聚合中不以化學方式反應。反應性溶劑亦在寡聚合中反應。適用惰性溶劑尤其為每個分子具有三至十個碳原子的烷烴（石蠟）。此等烷烴之沸點比乙烯高，且因此在所需寡聚合條件下為液體。由於不同沸點，所以其亦具有與乙烯及寡聚物的良好分離性。對相對於寡聚物所選擇的溶劑之精確沸點位置，參考歐洲專利申請案 19.01.2015 的 15151624.2 及 15151621.8，其在本申請案之申請日期時仍未公開。

【0026】 在此情形下，應清楚具有三至十個碳原子之環狀烷烴亦適合用作溶劑，且當然亦有可能使用兩種或兩種以上烷烴/環烷烴之混合物作為溶劑。

【0027】 適用反應性溶劑包括具有三至十二個碳原子的烯烴（烯類）

質自催化劑位置排出，且引導至遠離待生成之催化劑的第二非均相催化劑，且其中該沖洗介質中存在的至少一種烷經受透過第二催化劑之化學反應。

【0050】 用於本發明方法的催化劑不在液體反應相中，且可因此稱為非均相。更特定言之，催化劑為固體，液體反應混合物圍繞其流動。用於乙烯寡聚合的適合且可再生催化劑尤其為由至少兩種組分組成的彼等催化劑，其中第一組分包含至少一種選自 Ni、Cr、Fe、Ti 之元素，且呈金屬及/或氧化及/或氫化形式存在，且第二組分包含至少一種選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 之金屬氧化物。此類催化劑之一實例自 US2581228 已知。

【0051】 寡聚合較佳以此方式進行使得少於 5 重量%經轉化之乙烯轉化成具有十六或十六個以上碳原子之乙烯的寡聚物或聚合物。此意謂主要形成二聚體 (C_4 烯烴)、三聚體 (C_6 烯烴) 及四聚體 (C_8 烯烴) 以及少量 C_{10} 及 C_{12} 種類。較佳地， C_4 、 C_6 及 C_8 烯烴以大於 90% 之總體選擇性形成。乙烯的高級寡聚物或由聚乙烯組成的鏈分子為不必要的副產物。在此方面， C_2 寡聚合不同於聚乙烯製備，其目標在於長得多的鏈長度且亦不形成任何烯烴。

【0052】 該方法之較佳具體實例設想在寡聚合操作中連續測定乙烯之轉化率，且接著當乙烯之轉化率降至 95% 與 100% 之間的值時，自寡聚合操作轉換至再生操作。

【0053】 此背後的想法為直至催化劑已變得極高程度去活化之前都沒有延遲到再生，轉換至再生操作已在相對早期進行，此時第一產率損失為可偵測的。「早期」在此方面意謂當乙烯之轉化率自最佳 100% 降至在 95%

與 100%之間的值時。最佳轉換至再生操作在約 97%轉化率時。早期轉換整體上導致脈衝式再生操作，亦即相對頻繁但短暫再生階段。長期實驗顯示在脈衝式再生階段之情況下，催化劑獲得長得多的運轉時間，且轉化可經較長時段以幾乎完全的轉化率（100%）進行。

【圖示簡單說明】

【0054】 本發明之工業實施現在藉由製程流程圖且藉由實驗結果闡明。以下圖展示：

圖 1：寡聚合操作中第一具體實例 I 之製程流程圖；

圖 2：再生操作中第一具體實例 I 之製程流程圖；

圖 3：寡聚合操作中第二具體實例 II 之製程流程圖；

圖 4：再生操作中第二具體實例 II 之製程流程圖；

圖 5：異丁烷/萃餘物 III 中的反應及再生階段（針對實施例 1）；

圖 6：純異丁烷中的反應及再生階段（針對實施例 2）；

圖 7：脈衝式操作中的反應及再生階段（針對實施例 3）。

【0055】 用於執行本發明之第一具體實例 I 的製程流程圖展示於圖 1 及圖 2 中，寡聚合操作一次且再生操作一次。此變化形式藉由溶劑及沖洗介質之循環模式特性化。

【0056】 在寡聚合操作（圖 1）中，氣態乙烯 C2 在混合器 1 中與溶劑 SOLV 混合，得到進料混合物 C2、SOLV。溶劑為例如正庚烷、C₇ 烷。將乙烯完全溶解於溶劑中，使得進料混合物 C2、SOLV 完全為液體且其中無乙烯氣體之氣泡形成。混合器 1 將來自乙烯來源（圖中未示）之新鮮乙烯

【0081】 在另一實驗中，263 g 基於鎳及二氧化矽-氧化鋁之非均相催化劑引入至具有熱電偶的長度 2 m 及內徑 2.1 cm 之外部油加熱及冷卻管狀反應器中。隨後，平均 13 重量%乙烯及 87 重量%異丁烷之混合物以 1 kg/h 之總體流速以直孔型在 35°C 至 70°C 之設定溫度下經過該催化劑（WHSV = 3.8 h⁻¹）。壓力保持恆定在 30*10⁵ Pa 下。

【0082】 在特定間隔時，乙烯進料停止，且催化劑在 110°C 至 120°C 之高溫下以 0.87 kg/h 之流速的純異丁烷「沖洗」，相異地縮短用於寡聚合操作及再生操作的間隔。轉換之頻率自監測寡聚合操作中乙烯轉化率（=（用於進料之乙烯-在輸出物中的未消耗乙烯）/用於進料的乙烯）產生：一旦在寡聚合中連續量測的乙烯之轉化率降至 97%，則插入短暫再生階段。在初始稍微較長再生階段之後，發現在各情況下 12 小時之間隔在此等反應條件下表現為足夠的，儘管此等 12 小時不為最佳化值。然而，為了能夠更佳解釋逐漸的改變，再生時間保持恆定以供更佳的可比較性。

【0083】 操作轉換展示於圖 7 中。在此圖中，圓點 • 再次代表乙烯轉化率，三角形 Δ 代表設定溫度及實線-代表乙烯在反應混合物中的比例。

【0084】 顯而易見以此方式的寡聚合操作時常間雜有脈衝式再生。同時，顯然轉化可以此方式保持在幾乎 100% 下更長，且甚至長期沒有出現顯而易見的不可逆活性損失。使用 20 μm 過濾器再次使其可能（自所用約 150 kg 之乙烯總量進行）分離總共約 2 g 白色粉狀物質，其發現為低分子量分佈之聚乙烯。由於與實施例 2 中的量相比明顯地更小量之聚乙烯，可預期催化劑將在脈衝式操作模式之情況下具有長得多的壽命。

結論

【0085】 乙烯轉化成 C_4 至 C_{16} 寡聚物之轉化率在無進一步干預之情況下隨著時間以線性方式不斷進一步降低。若催化劑在特定間隔時不再次再生，則轉化率將下降至遠遠低於 80%。已展示，在沒有成本高且不便的卸下催化劑之情況下，且實際上僅藉由中斷乙烯供應及用剩餘熱溶劑沖洗，有可能再次使催化劑再活化。在此情形下，均勻地建立整個反應器中溶劑之高溫對於成功浸出造成去活化之毒化組分為至關重要的。脈衝式再生操作允許催化劑之更佳的長期穩定性。

【符號說明】

【0086】

I：第一具體實例

II：第二具體實例

1：混合器

2：乙烯再循環線

3：溶劑線路

4：(第一) 反應器 (C_2 -Oli)

5：第一蒸餾塔

6：第二蒸餾塔

7：第三蒸餾塔

8：冷阱

9：第二反應器 (C_4 -Oli)

10：第四蒸餾塔

11：第二混合器

申請專利範圍

1. 一種用於經非均相催化劑使乙烯寡聚合及用於再生該催化劑的方法，其具有以下特徵：
 - a) 該寡聚合在寡聚合操作中實現，其中至少部分溶解於液體溶劑中的乙烯與該非均相催化劑接觸；
 - b) 該再生在再生操作中實現，其中在不存在乙烯、氫氣及氧氣之情況下的該催化劑用液體沖洗介質沖洗；
 - c) 隨時間之流逝寡聚合操作及再生操作交替，使得限定時間的寡聚合操作後跟著限定時間的再生操作，且該限定時間的再生操作又後跟著限定時間的寡聚合操作；
 - d) 該非均相催化劑始終在同一位置，其為寡聚合操作及再生操作兩者在此位置進行的原因；
 - e) 該催化劑之位置用熱能供應，以便在其上施加設定溫度，在該催化劑處的實際溫度完全有可能以限定時間及空間的方式偏離該設定溫度；
 - f) 在再生操作中的該設定溫度高於寡聚合操作中的該設定溫度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該溶劑及該沖洗介質兩者選自具有三至十二個碳原子之烯類或具有三至十個碳原子之烯類或其混合物，此列舉包括該等環烯類及該等環烷烴。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於該溶劑及該沖洗介質為相同的。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於該溶劑及該沖洗介質為以下物質中之一者或此等物質中之兩者或兩者以上之混合物：丙烷、異

丁烷、戊烷、環戊烷、己烷、環己烷、庚烷、環庚烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項或如申請專利範圍第 2 項至第 4 項中任一項之方法，其特徵在於在寡聚合操作中的該設定溫度在 20°C 與 130°C 之間，且在再生操作中的該設定溫度在 80°C 與 150°C 之間；另外其限制條件為在再生操作中所選擇的該設定溫度高於寡聚合操作中的該設定溫度。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其特徵在於該寡聚合操作在以下條件下實現：

壓力： $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；

WHSV： 2 h^{-1} 至 50 h^{-1} ；

在全部溶液中的乙烯含量：1 重量%至 50 重量%；

且該再生操作在以下條件下實現：

壓力： $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；

WHSV： 2 h^{-1} 至 50 h^{-1} ；

在全部溶液中的乙烯含量：0 重量%至 1 重量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其特徵在於再生操作之持續時間比該前述寡聚合操作之持續時間短，尤其該再生操作之持續時間少於 20%、較佳地少於 10%且最佳少於 5%之該前述寡聚合操作之持續時間。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其特徵在於實現該再生操作及該寡聚合操作的該催化劑之位置為反應器，溫度控制介質出於供應熱能之目的流過該反應器，且該設定溫度藉由該溫度控制介質之進料溫度設定。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其特徵在於該沖洗介質在再生操作中循環，且遠離該催化劑之位置循環的該沖洗介質憑藉分離裝置純化，以使其釋放溶解於該沖洗介質中的至少一些組分。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其特徵在於該分離裝置為過濾器或薄膜或冷阱或此等分離裝置中之兩者或兩者以上的組合。
11. 如申請專利範圍第 2 項或第 4 項之方法，其中該沖洗介質為具有三至十二個碳原子之烯類或兩種或兩種以上該等烯類之混合物或具有至少一種具有三至七個碳原子之烷的一或多種該等烯類之混合物，其特徵在於再生操作中之該沖洗介質自該催化劑之位置排出，且視情況在純化之後引導至遠離待再生催化劑的第二非均相催化劑，且該沖洗介質中存在的至少一種烯類經受經該第二催化劑之化學反應，尤其第二寡聚合、異構化或醚化或氧化脫氫。
12. 如申請專利範圍第 2 項或第 4 項之方法，其中該沖洗介質為具有三至七個碳原子之烷或兩種或兩種以上該等烷烴之混合物，其特徵在於再生操作中之該沖洗介質自該催化劑之位置排出，且引導至遠離待再生催化劑的第二非均相催化劑，且該沖洗介質中存在的至少一種烷經受透過該第二催化劑之化學反應，尤其脫氫，得到醇類及/或酸衍生物。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該所用非均相催化劑為含有至少兩種組分的固體，該第一組分含有至少一種選自 Ni、Cr、Fe、Ti 之元素且呈金屬及/或氧化及/或氫化形式，且該第二組分包含至少一種選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 之金屬氧化物。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於在寡聚合操作中轉化之少

於 5 重量%之乙烯轉化成具有十六或十六個以上碳原子之乙烯的寡聚物或聚合物。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該乙烯之轉化率在寡聚合操作中連續地測定，且當該乙烯之轉化率降至 95%與 100%之間的值時，接著自寡聚合操作轉換至再生操作。