



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101547941 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200780045028. 5

(22) 申请日 2007. 10. 22

(30) 优先权数据

354541/2006 2006. 12. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/070572 2007. 10. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02008/081638 JA 2008. 07. 10

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 江本浩树 吉鹤圭

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.

C08F 4/69 (2006. 01)

B01J 31/34 (2006. 01)

B01J 37/04 (2006. 01)

C07C 2/08 (2006. 01)

C07C 11/107 (2006. 01)

C08F 2/06 (2006. 01)

C08F 10/00 (2006. 01)

C07B 61/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1406217 A, 2003. 03. 26, 说明书第 7 页第 2-5 段.

CN 1457330 A, 2003. 11. 19, 说明书第 5 页第 4 段至第 7 页第 3 段.

CN 1203925 A, 1999. 01. 06, 说明书第 3 页第 1 段至第 4 页第 1 段.

CN 1182729 A, 1998. 05. 27, 权利要求 1-11.

JP 特开 2003-64105 A, 2003. 03. 05, 说明书第 0013-0017 段.

JP 特开平 10-45833 A, 1998. 02. 17, 说明书第 0011-0022 段.

US 5750816 A, 1998. 05. 12, 权利要求 1-29.

化学工业出版社. 化工辞典. 《化工辞典》. 化学工业出版社, 1970, (第 1 版), 524-525.

审查员 田振

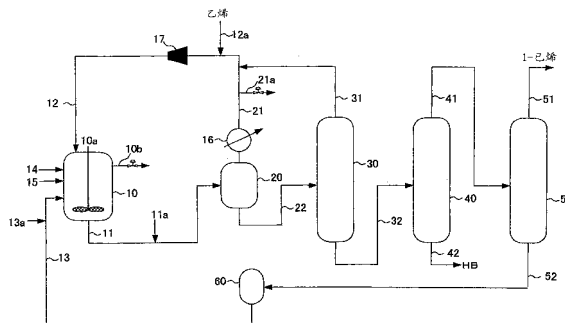
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

α -烯烃低聚物的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种以高收率得到 α -烯烃的低聚物的 α -烯烃低聚物的制造方法。本发明涉及的制造方法中,使反应器 (10) 的气相中存在 0.010 体积%~50.00 体积%的比例的惰性气体,在由铬化合物 (a)、至少一种含氮化合物 (b) (选自由胺、酰胺和酰亚胺组成的组中)、和含铝化合物 (c) 构成的铬系催化剂的存在下,在溶剂中进行 α -烯烃的低聚时,将从反应液中分离出的未反应 α -烯烃和溶剂循环到反应器 (10) 中,当气相中的惰性气体的比例大于 50.00 体积%时,从反应器 (10) 的气相部和/或未反应 α -烯烃的循环配管 (21) 将惰性气体释放到反应体系外。



1. 一种 α -烯烃低聚物的制造方法, 其中, 在铬系催化剂的存在下, 在被供给到反应器中的溶剂中进行 α -烯烃的低聚, 所述制造方法的特征在于,

使所述反应器的气相中存在 0.010 体积%~50.00 体积%的比例的惰性气体, 所述惰性气体是不与铬系催化剂反应并且不在铬系催化剂的作用下变化成其他化合物的气体,

从通过所述 α -烯烃的低聚反应得到的反应液中分离出未反应 α -烯烃和溶剂,

使从所述反应液中分离出的所述未反应 α -烯烃和所述溶剂循环到所述反应器中。

2. 如权利要求 1 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述惰性气体是氮、稀有气体或它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 从所述反应器的气相部、未反应 α -烯烃的循环配管、或所述反应器气相部和未反应 α -烯烃的循环配管将所述惰性气体释放到反应体系外。

4. 如权利要求 1 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 将从通过所述 α -烯烃低聚反应得到的所述反应液中分离出的溶剂不经溶剂桶循环到所述反应器中。

5. 如权利要求 1 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述铬系催化剂由至少铬化合物 (a)、含氮化合物 (b) 和含铝化合物 (c) 的组合构成。

6. 如权利要求 1 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述铬系催化剂由至少铬化合物 (a)、含氮化合物 (b)、含铝化合物 (c) 和含卤素化合物 (d) 的组合构成。

7. 如权利要求 1 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述 α -烯烃的低聚以所述铬化合物 (a) 和所述含铝化合物 (c) 不预先接触的方式进行。

8. 如权利要求 1 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述 α -烯烃是乙烯。

α -烯烃低聚物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及 α -烯烃低聚物的制造方法,更详细地说,本发明涉及以高收率得到 α -烯烃低聚物的 α -烯烃低聚物制造方法。

背景技术

[0002] 以往,已知以乙烯等 α -烯烃为原料,使用铬系催化剂选择性地得到 1-己烯等 α -烯烃低聚物的制造方法。

[0003] 例如,专利文献 1 中报道了下述的制造方法,其中,使用由铬化合物 (a)、胺等含氮化合物 (b) 和烷基铝化合物 (c) 构成的铬系催化剂,以高的收率和高选择率得到以 1-己烯为主体的 α -烯烃低聚物。

[0004] 另外,专利文献 2 中报道了下述的方法,其中,在使用相同组成的铬系催化剂,并使用从反应器经外部冷却装置形成有循环流路的反应装置制造以 1-己烯为主体的 α -烯烃低聚物时,通过将液循环量和外部冷却装置的冷却介质温度设定在特定范围,来防止产生的聚合物副产物向反应器和外部冷却装置附着。

[0005] 专利文献 1:日本特开平 08-239419 号公报

[0006] 专利文献 2:日本特开平 11-060511 号公报

发明内容

[0007] 但是,使用铬系催化剂在溶剂中使乙烯等 α -烯烃发生低聚反应时,为了以低成本制造 α -烯烃低聚物,从通过 α -烯烃的低聚反应得到的反应液中分离出未反应 α -烯烃和溶剂,并使从所述反应液中分离出的未反应 α -烯烃和溶剂循环到反应器中。

[0008] 但是,反复进行将从所述反应液中分离出的未反应 α -烯烃和溶剂向反应器循环的操作时,存在从 α -烯烃向 α -烯烃低聚物转化的转化率降低的问题。

[0009] 使用铬系催化剂来使乙烯等 α -烯烃发生低聚反应的情况下,为了防止催化剂成分的失活,催化剂溶液和溶剂通常从氮、稀有气体等惰性气体气氛下的桶向反应器供给。此时,溶解在催化剂溶液和溶剂中的微量惰性气体被带入到反应器内,因此,反复进行将从所述反应液中分离出的未反应 α -烯烃和溶剂向反应器循环的操作时,反应体系中的惰性气体浓度过度增大。结果产生了如下问题:用作原料的乙烯等 α -烯烃的相对浓度降低,同时从 α -烯烃向 α -烯烃低聚物的转化率也降低。

[0010] 特别是对于 1-己烯来说,其作为线型低密度聚乙烯主要的共聚单体有着很大的需求,所以需要能以高收率得到 α -烯烃低聚物的制造方法。

[0011] 本发明是为了解决上述的 α -烯烃的低聚物的制造方法中的课题而完成的。

[0012] 即,本发明的目的在于提供一种能够以高收率得到 α -烯烃低聚物的 α -烯烃低聚物的制造方法。

[0013] 为了解决上述课题,本发明人进行了深入研究,完成了本发明。即,本发明的要点在于下述 (1) ~ (8)。

[0014] (1) 一种 α -烯烃低聚物的制造方法, 其中, 在铬系催化剂的存在下, 在被供给到反应器中的溶剂中进行 α -烯烃的低聚, 所述制造方法的特征在于,

[0015] 使所述反应器的气相中存在 0.010 体积%~50.00 体积%的比例的惰性气体,

[0016] 从通过所述 α -烯烃的低聚反应得到的反应液中分离出未反应 α -烯烃和溶剂,

[0017] 使从所述反应液中分离出的所述未反应 α -烯烃和所述溶剂循环到所述反应器中。

[0018] (2) 如 (1) 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述惰性气体是氮、稀有气体或它们的混合物。

[0019] (3) 如 (1) 或 (2) 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 从所述反应器的气相部和 / 或未反应 α -烯烃的循环配管 (也包括机器气相部) 将所述惰性气体释放到反应体系外。

[0020] (4) 如 (1)~(3) 任意一项所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 使从通过所述 α -烯烃低聚反应得到的所述反应液中分离出的溶剂不经溶剂桶循环到所述反应器中。

[0021] (5) 如 (1)~(4) 任意一项所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述铬系催化剂由至少铬化合物 (a)、含氮化合物 (b) 和含铝化合物 (c) 的组合构成。

[0022] (6) 如 (1)~(4) 任意一项所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述铬系催化剂由至少铬化合物 (a)、含氮化合物 (b)、含铝化合物 (c) 和含卤素化合物 (d) 的组合构成。

[0023] (7) 如 (1) 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述 α -烯烃的聚合以所述铬化合物 (a) 与所述含铝化合物 (c) 不预先接触的方式进行。

[0024] (8) 如 (1) 所述的 α -烯烃低聚物的制造方法, 其特征在于, 所述 α -烯烃是乙烯。

[0025] 即, 根据本发明, 提供一种 α -烯烃低聚物的制造方法, 其中, 在铬系催化剂的存在下, 在被供给到反应器中的溶剂中进行 α -烯烃的聚合, 所述制造方法的特征在于, 使反应器的气相中存在 0.010 体积%~50.00 体积%的比例的惰性气体, 从通过 α -烯烃的低聚反应得到的反应液中分离出未反应 α -烯烃和溶剂, 使从反应液中分离出的未反应 α -烯烃和溶剂循环到反应器中。

[0026] 此处, 应用了本发明的 α -烯烃低聚物制造方法中, 所使用的惰性气体优选是氮、稀有气体或它们的混合物。

[0027] 另外, 应用了本发明的 α -烯烃低聚物的制造方法中, 气相中存在的惰性气体的比例大于 50.00 体积%的情况下, 优选从反应器的气相部和 / 或未反应 α -烯烃的循环配管 (也包括机器气相部) 将惰性气体释放到反应体系外。

[0028] 另外, 将从通过 α -烯烃的低聚反应得到的反应液中分离出的溶剂再次返还到反应器中, 循环使用溶剂, 此时优选循环的溶剂通过循环配管不经由溶剂桶就直接返还到反应器中。

[0029] 另外, 应用了本发明的 α -烯烃低聚物的制造方法中, 铬系催化剂优选由至少铬化合物 (a)、含氮化合物 (b) 和含铝化合物 (c) 的组合构成。

[0030] 另外, 铬系催化剂更优选由至少铬化合物 (a)、含氮化合物 (b)、含铝化合物 (c) 和含卤素化合物 (d) 的组合构成。

[0031] 另外,应用了本发明的 α -烯烃低聚物的制造方法中, α -烯烃的聚合优选以铬化合物(a)和含铝化合物(c)不预先接触的方式进行。以这样的方式进行 α -烯烃的低聚时,选择性地进行了 α -烯烃的三聚化反应,能够以高收率得到1-己烯等 α -烯烃低聚物。

[0032] 另外,本发明中, α -烯烃优选为乙烯。

[0033] 根据本发明,能够以高收率制造 α -烯烃低聚物。

附图说明

[0034] 图1是说明本实施方式中的 α -烯烃低聚物的制造流程例的图。

[0035] 图2是说明 α -烯烃低聚物的另一个制造流程例的图。

[0036] 符号说明

[0037] 10... 反应器、

[0038] 10a... 搅拌机、

[0039] 10b... 气体排出管线、

[0040] 11,22,32,41,42,51... 配管、

[0041] 11a... 失活剂供给配管、

[0042] 12... 第1供给配管、

[0043] 12a... 乙烯供给配管、

[0044] 13... 第2供给配管、

[0045] 13a... 催化剂供给配管、

[0046] 14... 第3供给配管、

[0047] 15... 第4供给配管、

[0048] 21,31... 循环配管、

[0049] 21a... 气体排出管线、

[0050] 16... 冷凝器、

[0051] 17... 压缩机、

[0052] 20... 脱气槽、

[0053] 30... 乙烯分离塔、

[0054] 40... 高沸分离塔、

[0055] 50... 己烯分离塔、

[0056] 52... 溶剂循环配管、

[0057] 60... 溶剂桶。

具体实施方式

[0058] 下面对实施本发明的具体方式(以下称发明的实施方式)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于下述的实施方式,实施时可在其要点范围内进行各种变化。另外,所使用的附图是用于说明本实施方式的,并不代表实际的尺寸。

[0059] (α -烯烃)

[0060] 应用本实施方式的 α -烯烃低聚物的制造方法中,作为用作原料的 α -烯烃,可以举出例如碳原子数为2~30的取代或非取代 α -烯烃。作为这样的 α -烯烃的具体例,可

以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等。作为原料 α -烯烃,特别优选乙烯,以乙烯作为原料的情况下,能够高收率且高选择率地得到乙烯的三聚体即 1-己烯。另外,使用乙烯作为原料的情况下,原料中可以含有乙烯以外的杂质成分。作为具体的成分,可以举出甲烷、乙烷、乙炔、二氧化碳等。这些成分优选为原料乙烯的 0.1mol% 以下。此外,本发明中的 α -烯烃低聚物是指 2 ~ 10 个单体 α -烯烃结合而成的聚合物。

[0061] (铬系催化剂)

[0062] 下面对铬系催化剂进行说明。作为本实施方式中使用的铬系催化剂,可以举出由至少铬化合物 (a)、选自由胺、酰胺和酰亚胺组成的组中的 1 种以上含氮化合物 (b) 和含铝化合物 (c) 的组合构成的催化剂。

[0063] 另外,本实施方式中使用的铬系催化剂根据需要含有含卤素化合物 (d) 作为第 4 成分。下面对各成分进行说明。

[0064] (铬化合物 (a))

[0065] 本实施方式使用的铬化合物 (a) 可以举出以通式 CrX_n 表示的 1 种以上的化合物。此处,通式中,X 表示任意的有机基团或无机基团、或者阴性原子,n 表示 1 ~ 6 的整数,并优选为 2 以上。n 为 2 以上的情况下,X 可以相同也可以不同。

[0066] 作为有机基团,可以举出碳原子数为 1 ~ 30 的烃基、羰基、烷氧基、羧基、 β -二酮配位基、 β -酮基羧基、 β -酮基酯基、酰氨基等。

[0067] 另外,作为无机基团,可以举出硝酸根、硫酸根等铬盐形成基团。另外,作为阴性原子,可以举出氧、卤素等。此处,含有卤素的铬化合物不属于后述的含卤素化合物 (d)。

[0068] 铬 (Cr) 的价数是 0 价 ~ 6 价。作为优选的铬化合物 (a),可以举出铬 (Cr) 的羧酸盐。作为铬的羧酸盐的具体例,可以举出例如乙酸铬 (II)、乙酸铬 (III)、正辛酸铬 (III)、2-乙基己酸铬 (III)、苯甲酸铬 (III)、环烷酸铬 (III) 等。这些之中,特别优选 2-乙基己酸铬 (III)。

[0069] (含氮化合物 (b))

[0070] 本实施方式使用的含氮化合物 (b) 可以举出选自由胺、酰胺和酰亚胺组成的组中的 1 种以上的化合物。作为胺,可以举出伯胺化合物、仲胺化合物、或者它们的混合物。作为酰胺,可以举出由伯胺化合物或仲胺化合物衍生的金属酰胺化合物或它们的混合物、酸酰胺化合物。作为酰亚胺,可以举出 1,2-环己烷二酰亚胺、琥珀酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺、马来酰亚胺等和它们的金属盐。

[0071] 作为本实施方式使用的优选的含氮化合物 (b),可以举出仲胺化合物。作为仲胺化合物的具体例,可以举出例如吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、2-甲基-5-乙基吡咯、2,5-二甲基-3-乙基吡咯、3,4-二甲基吡咯、3,4-二氯吡咯、2,3,4,5-四氯吡咯、2-乙酰基吡咯等吡咯、或者它们的衍生物。作为衍生物,可以举出例如吡咯金属衍生物,作为具体例,可以举出例如吡咯二乙基铝、二吡咯乙基铝、三吡咯铝、吡咯钠、吡咯锂、吡咯钾、2,5-二甲基吡咯二乙基铝、二(2,5-二甲基吡咯)乙基铝、三(2,5-二甲基吡咯)铝、(2,5-二甲基吡咯)钠、(2,5-二甲基吡咯)锂、(2,5-二甲基吡咯)钾等。这些之中,特别优选 2,5-二甲基吡咯、(2,5-二甲基吡咯)二乙基铝。此处,吡咯铝类不属于含铝化合物 (c)。并且,含有卤素的吡咯化合物 (b) 不属于含卤素化合物 (d)。

[0072] (含铝化合物(c))

[0073] 本实施方式使用的含铝化合物(c)可以举出三烷基铝化合物、烷氧基烷基铝化合物、氢化烷基铝化合物等1种以上的化合物。例如可以举出三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、二乙基铝乙醇盐、氢化二乙基铝等。其中特别优选三乙基铝。

[0074] (含卤素化合物(d))

[0075] 本实施方式使用的铬系催化剂根据需要含有含卤素化合物(d)作为第4成分。作为含卤素化合物(d),可以举出例如卤化烷基铝化合物、具有3个以上卤原子的直链状卤代烃、具有3个以上卤原子且碳原子数为3以上的环状卤代烃中的1种以上的化合物(卤化烷基铝化合物不属于含铝化合物(c))。例如可以举出氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、1,2,3-三氯环丙烷、1,2,3,4,5,6-六氯环己烷、1,4-二(三氯甲基)-2,3,5,6-四氯苯等。

[0076] 本实施方式中, α -烯烃的聚合优选以铬化合物(a)和含铝化合物(c)不预先接触或预先的接触时间短的方式使 α -烯烃和铬系催化剂接触。通过这样的接触方式,能够选择性地对乙烯进行三聚化反应,由原料乙烯以高收率得到1-己烯。

[0077] 上述的连续反应形式中的接触方式可以举出例如下述的(1)~(9)。

[0078] (1)将催化剂成分(a)、(b)和(d)的混合物、催化剂成分(c)同时各自地导入到反应器中的方法。

[0079] (2)将催化剂成分(b)~(d)的混合物、催化剂成分(a)同时各自地供给到反应器中的方法。

[0080] (3)将催化剂成分(a)和(b)的混合物、催化剂成分(c)和(d)的混合物同时各自地供给到反应器中的方法。

[0081] (4)将催化剂成分(a)和(d)的混合物、催化剂成分(b)和(c)的混合物同时各自地供给到反应器中的方法。

[0082] (5)将催化剂成分(a)和(b)的混合物、催化剂成分(c)、催化剂成分(d)同时各自地供给到反应器中的方法。

[0083] (6)将催化剂成分(c)和(d)的混合物、催化剂成分(a)、催化剂成分(b)同时各自地供给到反应器中的方法。

[0084] (7)将催化剂成分(a)和(d)的混合物、催化剂成分(b)、催化剂成分(c)同时各自地供给到反应器中的方法。

[0085] (8)将催化剂成分(b)和(c)的混合物、催化剂成分(a)、催化剂成分(d)同时各自地供给到反应器中的方法。

[0086] (9)将各催化剂成分(a)~(d)同时且独立地分别供给到反应器中的方法。

[0087] 上述的各催化剂成分通常溶解在反应所使用的溶剂中后供给到反应器中。

[0088] 此处,“铬化合物(a)和含铝化合物(c)不预先接触的方式”意味着不仅反应开始时维持这样的方式,而且其后追加的 α -烯烃和催化剂成分向反应器供给时也维持这样的方式。

[0089] 另外,对于间歇反应形式,也优选利用相同的方式。

[0090] 本实施方式使用的铬系催化剂的各构成成分的比例通常是:相对于1摩尔铬化合物(a),含氮化合物(b)为1摩尔~50摩尔,优选为1摩尔~30摩尔,含铝化合物(c)为1

摩尔 $\sim$ 200 摩尔,优选为 10 摩尔 $\sim$ 150 摩尔。另外还含有含卤素化合物 (d) 的情况下,相对于 1 摩尔铬化合物 (a),含卤素化合物 (d) 为 1 摩尔 $\sim$ 50 摩尔,优选为 1 摩尔 $\sim$ 30 摩尔。

[0091] 本实施方式中,对铬系催化剂的用量没有特别的限制,通常每 1 升后述的溶剂中,以铬化合物 (a) 的铬原子计,其量为 1.0×10^{-7} 摩尔 $\sim$ 0.5 摩尔、优选为 5.0×10^{-7} 摩尔 $\sim$ 0.2 摩尔、进一步优选为 1.0×10^{-6} 摩尔 $\sim$ 0.05 摩尔。

[0092] 通过使用这样的铬系催化剂,从而例如以乙烯为原料的情况下,能够以 90% 以上的选择率得到乙烯的三聚体即己烯。另外,这种情况下,己烯中 1-己烯所占的比例可以达到 99% 以上。

[0093] (溶剂)

[0094] 应用了本实施方式的 α -烯烃低聚物的制造方法中,可以在溶剂中进行 α -烯烃的反应。

[0095] 对这样的溶剂没有特别的限制,例如可以使用丁烷、戊烷、3-甲基戊烷、己烷、庚烷、2-甲基己烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、2,2,4-三甲基戊烷、十氢化萘等碳原子数为 1 $\sim$ 20 的链状饱和烃或脂环式饱和烃;苯、甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲苯、四氢化萘等芳香族烃等。另外,还可以使用 α -烯烃低聚物作为溶剂。这些溶剂可以单独使用,也可制成混合溶剂使用。

[0096] 作为溶剂,特别优选碳原子数为 4 $\sim$ 10 的链状饱和烃或脂环式饱和烃。通过使用这些溶剂,能够抑制聚乙烯等聚合物副产物的产生,并且,在使用脂环式饱和烃的情况下,具有得到高的催化剂活性的倾向。

[0097] (α -烯烃低聚物的制造方法)

[0098] 下面以使用乙烯作为 α -烯烃来制造作为 α -烯烃低聚物的乙烯三聚体即 1-己烯为例,对 α -烯烃低聚物的制造方法进行说明。

[0099] 图 1 是说明本实施方式中的 α -烯烃低聚物的制造流程例的图。图 1 所示的以乙烯为原料的 1-己烯的制造流程例中示出了下述装置:使乙烯在铬系催化剂存在下进行低聚的完全混合搅拌型反应器 10、从由反应器 10 抽出的反应液中分离未反应的乙烯气体的脱气槽 20、使从脱气槽 20 抽出的反应液中的乙烯蒸馏出来的乙烯分离塔 30、分离从乙烯分离塔 30 抽出的反应液中的高沸点物质(以下有时记作 HB(高沸物))的高沸分离塔 40 和蒸馏从高沸分离塔 40 的塔顶抽出的反应液并使 1-己烯蒸馏出来的己烯分离塔 50。

[0100] 另外,还设置了压缩机 17,其通过循环配管 21 将在脱气槽 20 和冷凝器 16 分离出的未反应乙烯循环到反应器 10 中。

[0101] 图 1 中,作为反应器 10,可以举出例如设置有搅拌机 10a、折流板(baffle)、套等的现有公知形式的反应器。作为搅拌机 10a,叶轮、三叶后弯式桨(pfaudler)、螺旋桨、涡轮等形式的搅拌桨叶可以与平板、圆筒、U 形盘管(hairpin coil)等折流板组合使用。

[0102] 如图 1 所示,从乙烯供给配管 12a 经压缩机 17 和第 1 供给配管 12,向反应器 10 连续供给乙烯。此处,压缩机 17 例如是 2 段压缩方式的情况下,通过将循环配管 31 与第 1 段连接,循环配管 21 与第 2 段连接,能够减少耗电。另一方面,经催化剂供给配管 13a,从第 2 供给配管 13 供给铬化合物 (a) 和含氮化合物 (b),从第 3 供给配管 14 供给含铝化合物 (c),从第 4 供给配管 15 供给含卤素化合物 (d)。另外,从第 2 供给配管 13 将乙烯低聚反应所使用的溶剂供给到反应器 10 中。

[0103] 本实施方式中,反应器 10 中的反应温度通常为 $0^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$,优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $80^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 。

[0104] 另外,反应压力的范围通常为常压 $\sim 250\text{kgf}/\text{cm}^2$,优选为 $5\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 150\text{kgf}/\text{cm}^2$,进一步优选为 $10\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 。

[0105] 另外,乙烯的三聚化反应优选按反应液中的 1-己烯与乙烯的摩尔比((反应液中的 1-己烯)/(反应液中的乙烯))达到 $0.05 \sim 1.5$ 、特别是 $0.10 \sim 1.0$ 那样进行。即,连续反应的情况下,优选调整催化剂浓度、反应压力以及其他条件,使反应液中的乙烯和 1-己烯的摩尔比达到上述范围;间歇反应的情况下,优选在摩尔比处于上述范围的时刻,中止反应。通过如此控制,能够抑制沸点高于 1-己烯的副产物成分的产生,能够进一步提高 1-己烯的选择率。

[0106] 接着,对于从反应器 10 的底部经配管 11 连续地抽出的反应液,乙烯的三聚化反应在由失活剂供给配管 11a 供给的失活剂的作用下停止,所述反应液被供给到脱气槽 20。在脱气槽 20,未反应的乙烯从上部排出,经循环配管 21、冷凝器 16、压缩机 17 和第 1 供给配管 12 循环供给到反应器 10 中。另外,从脱气槽 20 的槽底抽出未反应乙烯被排出后的反应液。

[0107] 脱气槽 20 的运转条件通常如下。温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$,优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$;压力为常压 $\sim 150\text{kgf}/\text{cm}^2$,优选为常压 $\sim 90\text{kgf}/\text{cm}^2$ 。

[0108] 接着,在脱气槽 20 排出了未反应的乙烯后的反应液被从脱气槽 20 的槽底抽出,经配管 22 供给到乙烯分离塔 30 中。在乙烯分离塔 30 中,通过蒸馏从塔顶部馏出乙烯,该乙烯经循环配管 31 和第 1 供给配管 12 被循环供给到反应器 10 中。另外,从塔底部抽出除去了乙烯后的反应液。

[0109] 乙烯分离塔 30 的运转条件通常如下。塔顶部压力为常压 $\sim 30\text{kgf}/\text{cm}^2$,优选为常压 $\sim 20\text{kgf}/\text{cm}^2$,另外回流比 (R/D) 通常为 $0 \sim 500$,优选为 $0.1 \sim 100$ 。

[0110] 接着,在乙烯分离塔 30 馏出乙烯后的反应液被从乙烯分离塔 30 的塔底部抽出,经配管 32 供给到高沸分离塔 40 中。在高沸分离塔 40,从塔底部经配管 42 抽出高沸点成分(HB:高沸物)。另外,从塔顶部经配管 41 将分离出高沸点成分后的馏出物抽出。

[0111] 高沸分离塔 40 的运转条件通常如下。塔顶部压力为 $0.1\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 10\text{kgf}/\text{cm}^2$,优选为 $0.5\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 5\text{kgf}/\text{cm}^2$,另外回流比 (R/D) 通常为 $0 \sim 100$,优选为 $0.1 \sim 20$ 。

[0112] 接着,从高沸分离塔 40 的塔顶部以馏出物的形式抽出的反应液经配管 41 供给到己烯分离塔 50。在己烯分离塔 50,蒸馏出来的 1-己烯从塔顶部经配管 51 馏出。并且,从己烯分离塔 50 的塔底部抽出庚烷,该庚烷经溶剂循环配管 52 被储存在溶剂桶 60 中,该庚烷进一步经第 2 供给配管 13 作为反应溶剂被循环供给到反应器 10 中。

[0113] 己烯分离塔 50 的运转条件通常如下。塔顶部压力为 $0.1\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 10\text{kgf}/\text{cm}^2$,优选为 $0.5\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 5\text{kgf}/\text{cm}^2$,另外回流比 (R/D) 通常为 $0 \sim 100$ 、优选为 $0.1 \sim 20$ 。

[0114] (反应器内气相部的惰性气体浓度)

[0115] 本实施方式中,在反应器 10 中,使乙烯在铬系催化剂存在下进行低聚,制造 1-己烯,此时使反应器 10 的气相中存在 0.010 体积% ~ 50.00 体积%的比例的惰性气体。反应器气相中存在的该惰性气体的比例优选为 0.020 体积% ~ 40.00 体积%,更优选为 0.050 体积% ~ 30.00 体积%,进一步优选为 0.500 体积% ~ 10.00 体积%,最优选为 1.000 体

积%~5.000 体积%。

[0116] 对于测定反应器 10 内的气相部的惰性气体浓度的方法没有特别的限制,通常可以根据利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定的值来求出。另外,反应器 10 的气相部通常含有作为原料的乙烯气体、催化剂分解物、部分气化的反应溶剂、 α -烯烃低聚物等,还可以含有原料乙烯中含有的杂质成分乙烷、甲烷、乙炔、二氧化碳等。

[0117] 此处,作为惰性气体,只要不与铬系催化剂反应并且不在铬系催化剂的作用下变化成其他化合物,则没有特别限定。通常可以举出氮、氩、氦等,其中优选氮。

[0118] 反应器 10 的气相中存在的惰性气体的比例过大时,乙烯等 α -烯烃的反应率可能降低。另外,反应器 10 的气相中存在的惰性气体的比例过小时,被释放到体系外的 α -烯烃的量可能增大。

[0119] 对于使反应器 10 的气相中存在惰性气体的方法没有特别的限制,例如,在预先通过惰性气体密封所述的铬系催化剂的各成分(铬化合物(a)、胺等含氮化合物(b)、含铝化合物(c)、含卤素化合物(d)),并将这些各成分分别经催化剂供给配管 13a、第 2 供给配管 13、第 3 供给配管 14、第 4 供给配管 15 各自地向反应器 10 供给时,惰性气体与各成分一同供给到反应器 10 中的方法;将用惰性气体密封的溶剂通过第 2 供给配管 13 向反应器 10 供给时,惰性气体与溶剂一同供给到反应器 10 中的方法等。

[0120] 本实施方式中,必要的是如上述那样使反应器 10 的气相中存在 0.010 体积%~50.00 体积%的比例的惰性气体。此处,气相中的惰性气体的比例大于 50.00 体积%时,通过规定的操作,将气相中的惰性气体的比例调整到 50.00 体积%以下。

[0121] 对于调整气相中的惰性气体的比例的操作没有特别的限制,通常可以在监视反应器 10 内的惰性气体的浓度下,使用阀将惰性气体抽出到反应体系外,由此进行调整。

[0122] 关于抽出惰性气体时的位置,只要是反应体系内存在惰性气体的位置,可以在任意的位 置抽出惰性气体,但优选从反应体系内或未反应的乙烯循环管线的容易积留混合惰性气体的位置将惰性气体与 α -烯烃一同抽出到体系外。

[0123] 例如可以举出下述方法。打开安装在反应器 10 上的气体排出管线 10b 的阀,从反应器 10 的气相部将惰性气体与 α -烯烃一同直接释放到反应体系外的方法;打开安装在循环配管 21(通过该配管,将从脱气槽 20 分离出的未反应乙烯向反应器 10 循环)上的气体排出管线 21a 的阀,将惰性气体与 α -烯烃一同释放到反应体系外的方法等。

[0124] 另外,原料乙烯中含有作为杂质成分的乙烷、甲烷、乙炔、二氧化碳等的情况下,将惰性气体与 α -烯烃一同抽出时,这些成分也被抽出到反应体系外。根据需要,调整向反应体系外抽出的惰性气体的量时,可以除了监视反应器 10 的气相部的惰性气体浓度以外,也监视这些成分的浓度。

[0125] 上述的操作均可以单独进行,也可以组合进行这些操作。

[0126] 图 2 是说明 α -烯烃低聚物的另一个制造流程例的图。其中对于与图 1 的制造流程例相同的构成,使用相同的符号。

[0127] 图 2 所示的制造流程例中,与己烯分离塔 50 的塔底连接的溶剂循环配管 52 的另一端不与溶剂桶 60 连接,而是在溶剂桶 60 的排出侧与第 2 供给配管 13 连接。

[0128] 由此,从己烯分离塔 50 的塔底得到的庚烷不经溶剂桶 60 就可直接循环到反应器 10 中。由于能够防止溶剂桶 60 的气相部存在的惰性气体溶解在向反应器 10 循环的反应溶

剂中,所以溶存的惰性气体不会被供给到反应器 10 中,能够防止反应器 10 的气相中所含有的惰性气体的浓度增加到必要量以上。

[0129] 实施例

[0130] 下面基于实施例更具体地说明本发明。需要说明的是,只要不脱离本发明的要点,本发明并不限于下述的实施例。

[0131] (实施例 1)

[0132] 如图 2 所示,在下述的工艺中进行乙烯的连续低聚反应。所述工艺中,具有完全混合搅拌型的反应器 10、脱气槽 20、乙烯分离塔 30、高沸分离塔 40、己烯分离塔 50 和储藏循环溶剂的溶剂桶 60,并且与己烯分离塔 50 的塔底连接的溶剂循环配管 52 的另一端绕过溶剂桶 60 与第 2 供给配管 13 连接。

[0133] 通过压缩机 17,从第 1 供给配管 12 将从脱气槽 20 和乙烯分离塔 30 分离的未反应的乙烯与从乙烯供给配管 12a 供给的新的乙烯一同向反应器 10 连续供给。并且,从第 2 供给配管 13 将在己烯分离塔 50 分离回收的正庚烷溶剂绕过溶剂桶 60 (2kgf/cm² 氮密封),以 34L/Hr 的流量向反应器 10 连续供给。

[0134] 接着,以 0.1L/Hr 的流量,从催化剂供给配管 13a 供给含有 2-乙基己酸铬(III)(a)和 2,5-二甲基吡咯(b)的正庚烷溶液,经第 2 供给配管 13 将该正庚烷溶液连续供给到反应器 10 中。并且,以 0.03L/Hr 的流量从第 3 供给配管 14 向反应器 10 连续供给三乙基铝(c)的正庚烷溶液。另外,以 0.02L/Hr 的流量从第 4 供给配管 15 向反应器 10 连续供给六氯乙烷(d)的正庚烷溶液。

[0135] 催化剂各成分的溶液从 2kgf/cm² 的氮密封罐(未图示)供给。

[0136] 此外,催化剂以各成分的摩尔比为(a):(b):(c):(d)=1:6:40:4 的方式向反应器 10 连续供给。反应条件为 140℃×71kgf/cm²。

[0137] 从失活剂供给配管 11a 向从反应器 10 连续抽出的反应液中以 0.005L/Hr 的流量添加 2-乙基己醇作为金属增溶剂,其后依次用脱气槽 20、乙烯分离塔 30、高沸分离塔 40、己烯分离塔 50 处理该反应液。

[0138] 该工艺中,反应器 10 的气相部的氮浓度通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)的测定来求出。打开安装在反应器 10 的气体排出管线 10b 的阀,从反应器 10 的气相部连续抽出气体,以使反应器 10 的气相部的氮浓度值为 0.070 体积%,并求出乙烯损失率(ETY 损失率)和催化剂效率(CE)。结果见表 1。

[0139] 此外,乙烯损失率(ETY 损失率)是排出到体系外的乙烯重量 PETY(单位:g/h)与新供给的乙烯重量 SETY(单位:g/h)的比例(PETY/SETY)。该数值越小,乙烯的消失量越小。

[0140] 另外,催化剂效率(CE)是相对于 1 小时供给的催化剂成分的铬原子重量(单位:g)1 小时生成的生成物重量(单位:g)。该数值越大,催化剂效率越高。

[0141] (实施例 2~实施例 6、比较例 1、2)

[0142] 按照实施例 1 的工艺,进行乙烯的连续低聚反应,改变从安装在反应器 10 的气体排出管线 10b 抽出的气体量,使反应器 10 的气相部的氮浓度为表 1 所示的数值,并求出乙烯损失率(ETY 损失率)和催化剂效率(CE)。结果见表 1。

[0143] [表 1]

[0144]

		反应器气相部氮浓度 (体积%)	ETY 损失率 (%)	催化剂效率 (CE)
实施例	1	0.070	2.4	520000
	2	0.240	0.83	520000
	3	1.200	0.17	510000
	4	5.000	0.038	480000
	5	13.40	0.015	430000
	6	26.50	0.008	350000
比较例	1	69.20	0.003	110000
	2	0.005	28	520000

[0145] 由表 1 所示的结果可知,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度在 0.010 体积%~50.00 体积%的范围内(0.070 体积%~26.50 体积%;实施例 1~实施例 6)的情况下,ETY 损失率低,并且催化剂效率高。

[0146] 与此相对,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 50.00 体积%以上(69.20 体积%)时(比较例 1),催化剂效率降低。另外,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 0.010 体积%以下(0.005 体积%)时(比较例 2),ETY 损失率增大。

[0147] (实施例 7~实施例 9、比较例 3、4)

[0148] 按照实施例 1 中使用的工艺,进行乙烯的连续低聚反应,改变从安装在循环配管 21 的气体排出管线 21a 抽出的气体量,使反应器 10 的气相部的氮浓度为表 2 所示的数值,并求出乙烯损失率(ETY 损失率)和催化剂效率(CE)。结果见表 2。

[0149] [表 2]

[0150]

		反应器气相部氮浓度 (体积%)	ETY 损失率 (%)	催化剂效率 (CE)
实施例	7	12.00	0.021	440000
	8	28.50	0.010	330000
	9	1.200	0.210	510000
比较例	3	68.50	0.005	110000
	4	0.005	30	520000

[0151] 由表 2 所示的结果可知,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 0.010 体积%~50.00 体积%范围内(1.200 体积%~28.50 体积%;实施例 7~实施例 9)的情况下,ETY 损失率低,并且催化剂效率高。

[0152] 与此相对,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 50.00 体积%以上(68.50 体积%)时(比较例 3),催化剂效率降低。另外,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 0.010 体积%以下(0.005 体积%)时(比较例 4),ETY 损失率增大。

[0153] (实施例 10、比较例 5、6)

[0154] 如图 1 所示,在下述的工艺中进行乙烯的连续低聚反应。所述工艺中,具有完全混合搅拌型的反应器 10、脱气槽 20、乙烯分离塔 30、高沸分离塔 40、己烯分离塔 50 和储藏循环溶剂的溶剂桶 60,并且在己烯分离塔 50 分离回收的正庚烷溶剂经由用 2kgf/cm² 氮密封

的溶剂桶 60 后,以 34L/Hr 的流量连续供给到反应器 10 中。

[0155] 改变从安装在反应器 10 的气体排出管线 10b 抽出的气体量,使反应器 10 的气相部的氮浓度为表 3 所示的值,求出乙烯损失率 (ETY 损失率) 和催化剂效率 (CE)。结果见表 3。

[0156] [表 3]

		反应器气相部氮浓度 (体积%)	ETY 损失率 (%)	催化剂效率 (CE)
[0157]	实施例	10	1.200	1.130
	比较例	5	68.50	0.024
		6	0.007	66

[0158] 由表 3 所示的结果可知,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 0.010 体积%~50.00 体积%的范围内 (1.200 体积% : 实施例 10) 的情况下,ETY 损失率低,并且催化剂效率高。

[0159] 与此相对,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 50.00 体积%以上 (68.50 体积%) 时 (比较例 5),催化剂效率降低。另外,反应器 10 的气相中所含有的氮浓度为 0.010 体积%以下 (0.007 体积%) 时 (比较例 6),ETY 损失率增大。

[0160] 需要说明的是,实施例、比较例中,惰性气体使用的是氮气,但使用氩等稀有气体也可得到相同的效果。其原因尚不清楚,但是由于氮等稀有气体的溶解度比氩高,所以如果在催化剂溶液、溶剂中稍有溶解,就有可能在反应体系内蓄积。因此,必须向体系外排气。

[0161] 上面参照特定的实施方式详细说明了本发明,但本领域技术人员清楚,在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变化和修饰。

[0162] 本申请基于 2006 年 12 月 28 日申请的日本专利申请 (日本特愿 2006-354541),因此以参考的形式将其内容引入本说明书。

[0163] 产业上的可利用性

[0164] 根据本发明能够以高收率制造 α -烯烃低聚物。因此,本发明的工业价值明显。

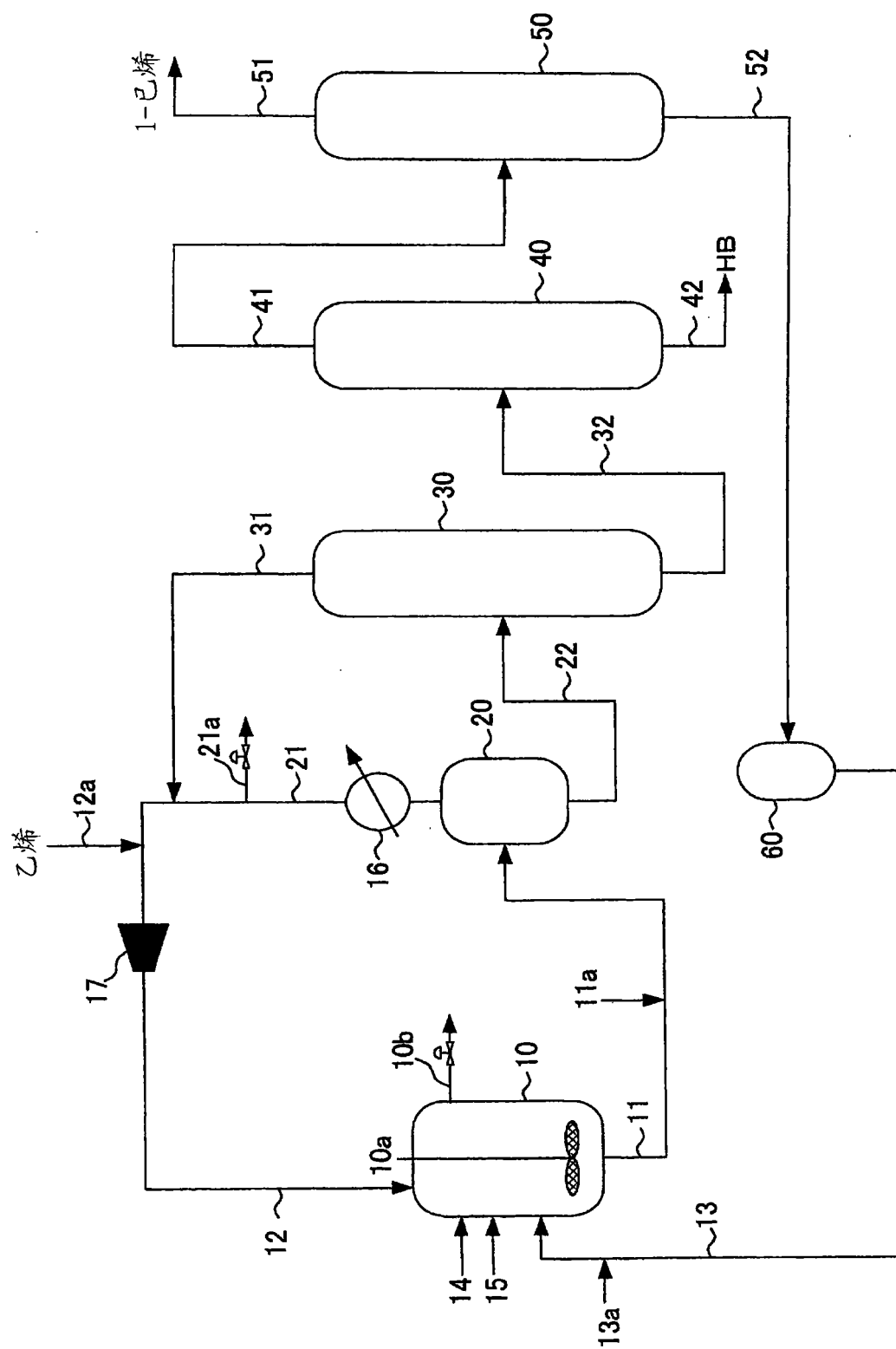


图 1

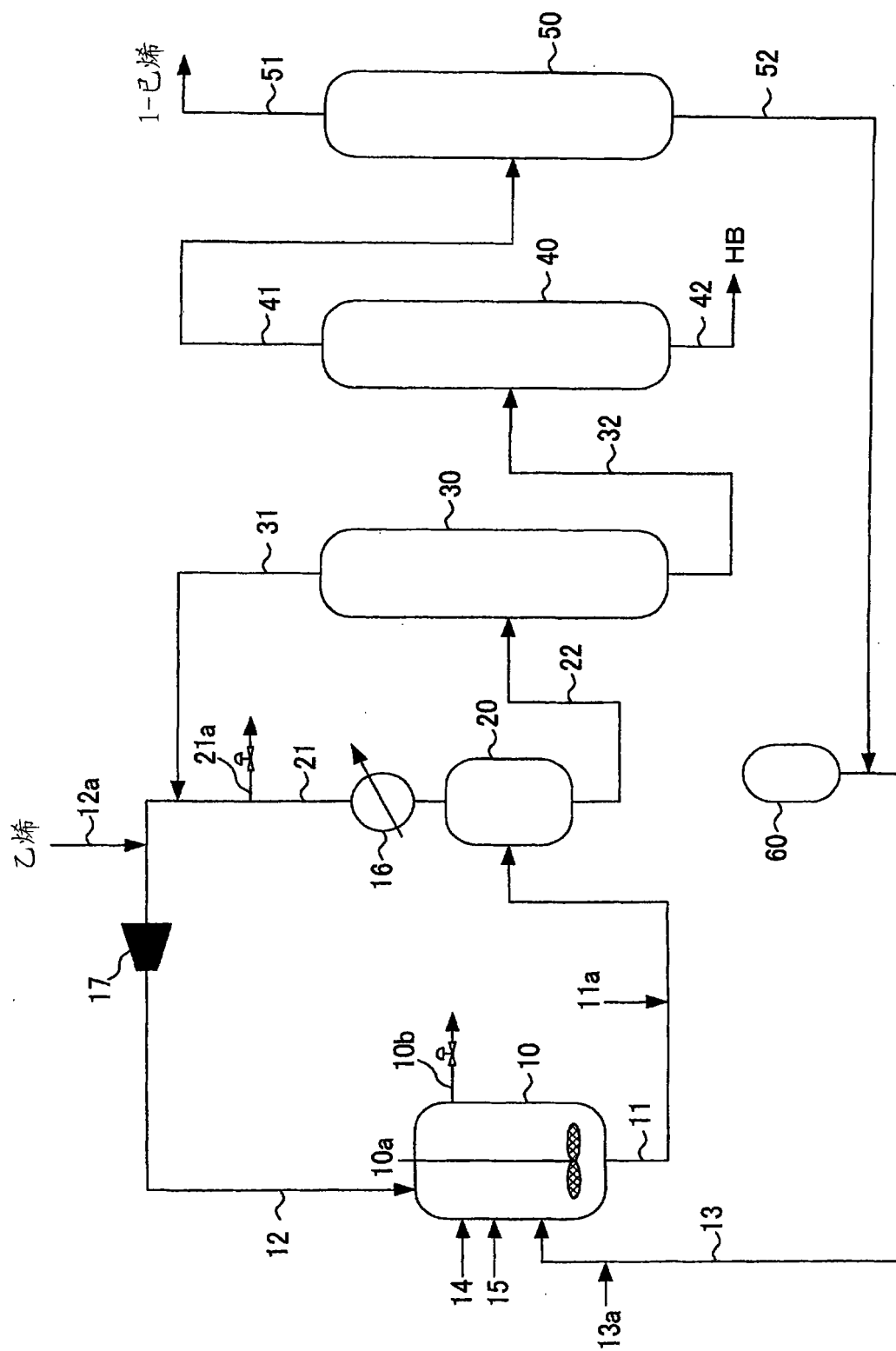


图 2