



(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 I598322 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：102135872

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 03 日

(51)Int. Cl. : *C07C2/08 (2006.01)* *C07C11/107 (2006.01)*  
*B01J27/10 (2006.01)* *B01J31/02 (2006.01)*  
*B01J31/12 (2006.01)* *B01J31/22 (2006.01)*  
*C08F4/602 (2006.01)*

(30)優先權：2012/11/28 歐洲專利局 12194589.3

(71)申請人：沙烏地基礎工業公司 (沙烏地阿拉伯) SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (SA)

沙烏地阿拉伯

林德股份有限公司 (德國) LINDE AG (DE)

德國

(72)發明人：阿茲門許蒂 AZAM, SHAHID (IN)；伊亞斯阿得傑利 ILIYAS, ABDULJELIL (CA)；歐奎泰尼阿得亞 ALQAHTANI, ABDULLAH (SA)；卡倫史藍大 KHURRAM, SHEHZADA (CA)；沃爾艾琳娜 WOHL, ANINA (DE)；牧勒沃夫康 MULLER, WOLFGANG (DE)；訶夫馬考 HARFF, MARCO (DE)；曼史溫凱安朵拉斯 MEISWINKEL, ANDREAS (DE)；伯特海滋 BOLT, HEINZ (DE)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

|    |            |    |                |
|----|------------|----|----------------|
| TW | I239941B   | CN | 1150136A       |
| CN | 102387860A | US | 2007/0185358A1 |

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 24 頁

(54)名稱

用於寡聚化乙烯的製程

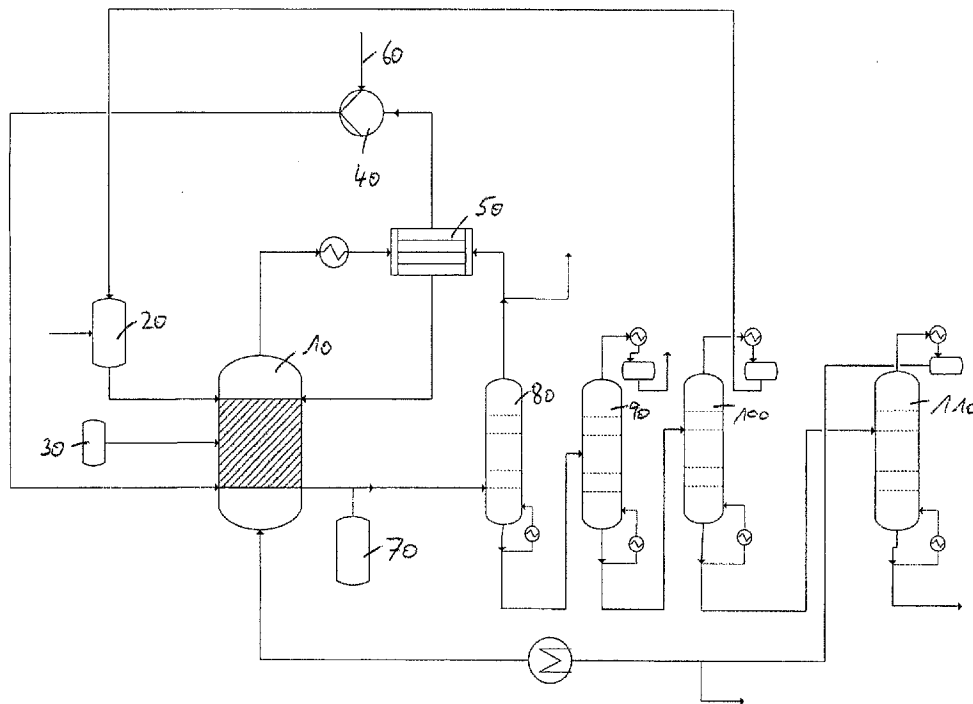
PROCESS FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE

(57)摘要

本發明有關一種用於寡聚化乙烯的製程，該製程包括以下步驟：a)於反應器中在溶劑和催化劑存在下使乙烯進行寡聚合；b)將反應器的頂部流出物輸送至外部冷卻裝置並使已冷凝的流出物回流至該反應器中；c)將該反應器的底部流出物輸送至一連串的分餾塔(fractionation column)且依照以下順序進行以下步驟：i)視需要(optionally)分離出 C4 分餾物，ii)分離 C6 分餾物，iii)同時分離 C8 分餾物和 C10 分餾物並使 C8 和 C10 分餾物回流至該反應器中，及 iv)從該製程中分離殘餘物，該等殘餘物包括碳數  $\geq$  C12 的分餾物、用過的催化劑、聚合物材料及淬熄介質(quench media)，其中於步驟 i)~iv)之任一步驟及/或在附加步驟中分離溶劑。

The present invention relates to a process for the oligomerization of ethylene, comprising the steps of: a) oligomerizing of ethylene in a reactor in the presence of solvent and catalyst; b) transferring reactor overhead effluent to an externally located cooling device and recycling condensed effluent into the reactor;

指定代表圖：



第2圖

110 · · · 分餾塔

公告本

## 發明摘要

※ 申請案號：102135872

※ 申請日：2013 年 10 月 3 日

※ IPC 分類：

~~C07C 2/68~~ 2005.011  
~~11/07~~ 2005.011  
~~B01J 27/10~~ 2005.011  
~~31/02~~ 2005.011  
~~31/02~~ 2005.011  
~~31/02~~ 2005.011  
~~C08F 4/02~~ 2005.011

## 【發明名稱】（中文/英文）

用於寡聚化乙烯的製程

PROCESS FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE

## 【中文】

本發明有關一種用於寡聚化乙烯的製程，該製程包括以下步驟：a)於反應器中在溶劑和催化劑存在下使乙烯進行寡聚合；b)將反應器的頂部流出物輸送至外部冷卻裝置並使已冷凝的流出物回流至該反應器中；c)將該反應器的底部流出物輸送至一連串的分餾塔(fractionation column)且依照以下順序進行以下步驟：i)視需要(optionally)分離出 C4 分餾物，ii)分離 C6 分餾物，iii)同時分離 C8 分餾物和 C10 分餾物並使 C8 和 C10 分餾物回流至該反應器中，及 iv)從該製程中分離殘餘物，該等殘餘物包括碳數 $\geq$ C12 的分餾物、用過的催化劑、聚合物材料及淬熄介質(quench media)，其中於步驟 i)~iv)之任一步驟及/或在附加步驟中分離溶劑。

## 【英文】

The present invention relates to a process for the oligomerization of ethylene, comprising the steps of: a) oligomerizing of ethylene in a reactor in the presence of

solvent and catalyst; b) transferring reactor overhead effluent to an externally located cooling device and recycling condensed effluent into the reactor; c) transferring the reactor bottom effluent to a series of fractionation columns and, in the following order, i) optionally separating C4 fraction, ii) separating C6 fraction, iii) simultaneously separating C8 and C10 fractions and recycling thereof into the reactor, and iv) separating residues comprising  $\geq$  C12 fractions, spent catalyst, polymer material and quench media, from the process, wherein the solvent is separated in any of the steps i)-iv) and/or in an additional step.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（2）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

10 反應器

20 溶劑

30 催化劑

40 乙烯

50 外部冷卻裝置

60 補充乙烯

70 淬熄單元

80、90、100、110 分餾塔

**【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)

用於寡聚化乙烯的製程

PROCESS FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE

## 【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種用於寡聚化乙烯的製程。

## 【先前技術】

【0002】 製造直鏈  $\alpha$ -烯烴(LAOs，包括共聚單體級的 1-己烯)的方法廣為人知，且該方法依靠使用各種催化劑組成物使乙烯進行寡聚合反應(oligomerization)。這些製程的共同點在於都會得到由鏈長為 4、6、8 且依此類推之多種乙烯寡聚物所組成的產物分佈情形。

【0003】 再者，在主要為製備 1-己烯寡聚物之乙烯寡聚合反應中的催化劑組成物已為人所知。

【0004】 例如，美國專利申請案公開號第 2010/0190939 A1 號(US 2010/0190939 A1)揭示一種催化劑組成物，該催化劑組成物中包含鉻化合物、結構通式為 PNP 或 PNP 的配位子(ligand)及活化劑或輔催化劑，且該催化劑組成物可用於乙烯的寡聚合反應中以主要製造己烯寡聚物。

【0005】 此外，美國專利申請案公開號第 2012/0029258 A1 號(US 2012/0029258 A1)揭示一種相當類似的催化劑組成物，該催化劑組成物額外包括分別含有有機或無機鹵化物的

修飾劑(modifier)或含有自由氨基的修飾劑。

【0006】 美國專利申請案公開號第 2010/0190939 A1 號(US 2010/0190939 A1)及第 2012/0029258 A1 號(US 2012/0029258 A1)兩者所描述的寡聚合反應對於 1-己烷具有高於 92 重量%(1-己烷純度>99 重量%)的典型選擇性、丁烯化合物 $\approx$ 3 重量%、癸烯化合物 $\approx$ 5 重量%、辛烯化合物 $\approx$ 0.5 重量%及聚合物 $\approx$ 0.3 重量%，所有重量百分比皆以所得寡聚物/聚合物的總重量計。用於此等寡聚反應之典型製程條件的壓力範圍介於 10~100 巴(bar)及溫度範圍介於 30°C 至 70°C。

【0007】 在當前技術狀態下已知用於乙烯三聚合反應的商業製程涉及到將溶劑(較佳為甲苯)、回收乙烯(ethylene recycle)和補充的新鮮乙烯及個別的催化劑溶液注入反應器中，且該反應器較佳為多管式反應器，更佳為氣泡塔反應器。被劃分至蒸汽相中的未反應乙烯和直鏈  $\alpha$ -烯烴輕分餾物(light ends LAO)從反應器的頂部離開而作為反應器頂部流出物且經過閃蒸(flashed)以僅回收乙烯，同時冷凝的 LAO(此處主要為 C<sub>4</sub>且次要為 C<sub>6</sub>)與來自反應器底部的液流合併以進行進一步純化。

【0008】 含有 LAO 產物( $\geq$  C<sub>4</sub>)連同含有溶解的乙烯、溶劑和催化劑的反應器底部流出物從該反應器底部連續流出。由於催化劑仍有活性，因此立即在該反應器液體流出物中添加淬熄介質(quench medium，較佳為 n-癸醇)並與該反應器液體流出物混合。將此液流送至乙烯回收塔中，並在該塔中回收溶解的乙烯並使該乙烯回流至該反應器中。C2 脫除器(C2

stripper)的底部分餾物(bottom-ends)包含 LAO、溶劑、用過的催化劑、淬熄介質，且將該底部分餾物送至產物回收區，在產物回收區中，該底部分餾物在一連串(約 4 個至 5 個)的蒸餾塔中進行分餾以個別分離丁烯、己烯、溶劑、辛烯、癸烯及碳數 $\geq C_{12}$ 的產物，及聚合物，等等。

【0009】 第 1 圖圖示所屬技術領域中已知的製程。溶劑 2、催化劑 3 及乙烯 4 經由各自的管線進入反應器 1 中以進行寡聚合製程。從該反應器中移出氣態的反應器頂部流出物，並將該氣態的反應器頂部流出物輸送至外部冷卻裝置 5，例如冷凝器。將所得到的乙烯(如有需要可連同補充的新鮮乙烯 6)送回該反應器中。使用淬熄介質 7 使反應器底部流出物停止反應，並使該反應器底部流出物與該冷卻裝置 5 中已液化的直鏈  $\alpha$ -烯烴合併。隨後把已停止反應的反應器底部流出物輸送至一連串的分餾塔 8~分餾塔 13。在分餾塔 8 中去除並分離出該溶解在溶劑中的乙烯，隨後亦可使該乙烯回流至該反應器中。在分餾塔 9 中分離丁烯，同時可在分餾塔 10 中去除己烯且隨後進一步處理該己烯。若例如在該寡聚合反應中使用甲苯做為溶劑，可在分餾塔 11 中分離甲苯，同時可在分餾塔 12 和分餾塔 13 中各別分離出更高碳數的直鏈  $\alpha$ -烯烴(即，辛烯和癸烯)。任何進一步的殘餘物(例如碳數 $\geq C_{12}$ 的分餾物)、用過的催化劑、聚合物材料及淬熄介質可進行進一步處理，便不在此詳述。

【0010】 習知用於乙烯寡聚化製程的缺點是資本與操作費用高，例如在用於產品回收之分離區中的數座分餾塔的花費成

本、因形成重蠟而造成反應器和反應器設備積垢/堵塞及放熱性的寡聚合反應難以排熱。

### 【發明內容】

【0011】 因此，本發明的一目的是克服習知技術的缺點，特別是提供一種用於使乙烯進行寡聚合反應的製程，該製程具有低的資本支出和操作費用、減少重蠟生成或容易去除重蠟，以及增進排熱。

【0012】 藉由用於寡聚化乙烯的製程可實現此目的，該製程包括以下步驟：

a) 於反應器中在溶劑與催化劑的存在下使乙烯進行寡聚合；

b) 將反應器頂部流出物輸送至外部冷卻裝置並使已冷凝的流出物回流至該反應器中；

c) 將該反應器底部流出物輸送至一連串的分餾塔且依照以下順序進行以下步驟：

i) 視需要分離 C4 分餾物，

ii) 分離 C6 分餾物，

iii)同時分離 C8 分餾物和 C10 分餾物並使該 C8 分餾物和該 C10 分餾物回流至該反應器中，及

iv)從該製程中分離殘餘物，該等殘餘物包括碳數  $\geq C12$  的分餾物、用過的催化劑、聚合物材料及淬熄介質(quench media)，

其中，在該等步驟 i)~步驟 iv)之任一步驟及/或附加步驟中分離該溶劑。

【0013】 所屬技術領域中熟悉該項技藝者顯然可根據所選擇的溶劑，而在不同位置處去除溶劑。例如，若使用甲苯做為溶劑，較佳可在步驟 ii)與步驟 iii)之間具有溶劑去除步驟。溶劑可加以選擇，以使該溶劑去除步驟可發生在步驟 i)～步驟 iv)其中任一步驟中，或者可選擇溶劑(例如甲苯)並在附加步驟中將該溶劑加入該製程中。

【0014】 當已冷凝的反應器頂部流出物及 C8 分餾物和 C10 分餾物回流至反應器中時，所獲得的所有其他分餾物可依需要而進行進一步處理但不回流至該反應器中。尤其是最想要的 C6 分餾物可經過進一步處理而加以純化，以允許將該 C6 分餾物可用於例如使該 C6 分餾物與乙烯進行共聚合。

【0015】 在一較佳實施例中，該催化劑包括：(1)鉻化合物；(2)結構通式為 (A)  $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$  或 (B)  $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$  的配位子，其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  及  $R_7$  獨立選自於鹵素(halogen)、氨基(amino)、三甲基矽基(trimethylsilyl)、 $C_1 \sim C_{10}$ -烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ -芳基及經取代的  $C_6 \sim C_{20}$ -芳基(substituted  $C_6-C_{20}$  aryl)；及(3)活化劑(activator)或輔催化劑(co-catalyst)。

【0016】 在另一較佳實施例中，該鉻化合物選自以下群組中： $CrCl_3(THF)_3$ 、乙醯丙酮鉻(III) (Cr(III) acetyl acetonate)、辛酸鉻(III) (Cr(III) octanoate)、六羰鉻(chromium hexacarbonyl)、2-乙基己酸鉻(III) (Cr(III)-2-ethyl hexanoate)、苯(三羰基)鉻(benzene (tricarbonyl)-chromium)及氯化鉻(III) (Cr(III) chloride)。

【0017】 較佳地，該活化劑或輔催化劑選自於：三甲基鋁(trimethyl aluminum)、三乙基鋁(triethyl aluminum)、三異丙基鋁(triisopropyl aluminum)、三異丁基鋁(triisobutyl aluminum)、乙基鋁倍半氯化物(ethylaluminiumsesquichloride)、氯化二乙基鋁(diethyl aluminum chloride)、二氯乙基鋁(ethyl aluminum dichloride)、甲基鋁氧(methyl aluminoxane, MAO)或上述化合物之組合物。

【0018】 更佳地，該製程為乙烯的三聚合反應(trimerization)。由於該製程較佳為乙烯的三聚合反應而可生成1-己烯，故應選擇不會同時在C<sub>6</sub>回收步驟中被去除的溶劑。

【0019】 在步驟 b)中所輸送並回流的該反應器頂部流出物較佳包含未反應的乙烯或未反應的乙炔以及丁烯。

【0020】 該冷卻裝置較佳為冷凝器或一連串的熱交換器。

【0021】 較佳者，該反應器頂部流出物在該冷卻裝置中冷卻至介於-30°C至+10°C之間的溫度，較佳冷卻至介於-10°C至+5°C之間的溫度，更佳冷卻至介於-5°C至0°C之間的溫度，且隨後回流至該反應器中。

【0022】 在欲回流至該反應器中之該已冷凝的反應器頂部流出物中可加入補充的乙炔。

【0023】 在步驟 iii)中所獲得的C<sub>8</sub>分餾物和C<sub>10</sub>分餾物較佳以約10~20°C的溫度回流至該反應器內。

【0024】 在步驟 iv)中所獲得的殘餘物可送去焚化或用於作為鄰近工廠的燃料。

【0025】 在該反應器中，C<sub>4</sub>成分的含量為5重量%至30重量

%，C8 成分的含量為 1 重量%至 2 重量%，及/或該反應器中的 C10 成分含量為 5 重量%至 10 重量%，且所有重量百分比皆是以該反應器中所含液體的總重量計。

【0026】 較佳者，以該反應器中所含液體的總重量計，該液體中之直鏈  $\alpha$ -烯烴的總含量為 30 重量%~75 重量%，較佳為 30 重量%~55 重量%。如以下表 3 所示，不含乙烯的總 LAO 含量(即，液體產物)為約 38%。此外，該 LAO/溶劑比較佳為約 50%。

【0027】 最後，該反應器可為多管式反應器(multi tubular reactor)及/或氣泡塔反應器(bubble column reactor)。

#### 【圖式簡單說明】

【0028】 配合附圖詳閱以下較佳實施例的詳細說明內容可得知本發明的附加優點和特徵，其中：

【0029】 第 1 圖揭示目前技術現狀中用來進行寡聚合反應之商業化製成的概要圖；及

【0030】 第 2 圖是本發明製程的概要圖。

#### 【實施方式】

【0031】 出乎意外的是，發現到根據本發明之用於寡聚化乙烯的製程(較佳為乙烯的三聚合製程)提供低的資本支出和操作費用、能輕易去除反應器或反應器設備中所形成的重蠟及增進放熱寡聚合反應的排熱作用。

【0032】 根據本發明，在習知技藝中使用的兩個分離蒸餾塔(分別用於分離 C8 和 C10)根據本發明而合併成單一個塔。當本發明製程較佳使用鉻進行催化並且除了 C6 以外，所生成之

其他寡聚物的量極為有限時，此用此單一個塔可能是有利的。節省一個塔絕對能降低整個製程的總投資成本。

【0033】 再者，既有乙烯寡聚合製程中的主要挑戰是從放熱反應中有效地移除熱。至今某些商用製程使用過量的乙烯使反應器冷卻至對催化劑活性和選擇性有利的期望溫度。然而使用如此過量的乙烯，氣泡塔反應器的乙烯單程轉化率極低，導致 C2 回收塔的負荷相當大，而使得操作成本較高。如今可構思本發明製程，在本發明製程中，藉由流回反應器的 C2/C4 冷凝物(來自冷凝器底部)的蒸發潛熱和重 LAO 的顯熱來移除一部分的反應熱。

【0034】 此外，鉻系乙烯寡聚合反應催化劑為人所熟知的固有缺點是會形成重蠟。此固體殘餘物(大部份為聚乙烯和重蠟)易造成反應器和反應器設備內部堵塞/積垢。在氣泡塔反應器中，冷凝器位在反應器內，故而氣泡塔反應器特別會發生此堵塞/積垢情形。

【0035】 在此種設計中，該內置型冷凝器會成為固體堆積的額外表面，使得反應器需要定期停機以進行清洗。此種情況會造成打斷連續的操作作業。本發明製程克服此項缺點且避免在乙烯三聚核反應器內設置任何內部裝置，同時提供相同的冷卻能力以維持反應器溫度及/或可使該等固體殘餘物移動而離開反應器以減少積垢。

【0036】 實施本發明製程可使聚合物材料溶解在該反應器設備內之較高碳數的 C8 分餾物和 C10 分餾物中而顯著減少聚合物材料或蠟所造成的反應器堵塞情形。已知，相較於較輕的

烯烴化合物而言，聚合物材料更易溶解在較重的烯烴化合物中。藉著使 C8 分餾物和 C10 分餾物回流至反應器中，能顯著延長本發明製程的反應時間(time-on stream)。再者，本發明製程可基於 C8 和 C10 兩個分餾物來調整反應器的成分(亦可增進乙烯溶解度)而可在降低的溫度下操作本發明製程。此做法亦可能有益於催化劑活性。

【0037】 在較佳實施例中，若已冷凝的 C2 分餾物和 C4 分餾物是採液體形式而非氣流形式輸送至反應器中，可利用大部分的反應熱作為蒸發潛熱而大幅提升寡聚合反應器的冷卻作用。

【0038】 就第 1 圖及第 2 圖中所示製程而言，溶劑 20(視需要可含有新鮮的補充溶劑)、催化劑 30 及乙烯 40(視需要可含有新鮮的補充乙烯 60)進入反應器 15 中以進行寡聚合反應。將反應器頂部流出物(較佳含有乙烯和丁烯)輸送至外部冷卻裝置 50，並使該反應器頂部流出物直接回流至該反應器 15 中或與新鮮的補充乙烯一起回流至該反應器 15 中。反應器底部流出物從該反應器 15 排出，並將該反應器底部流出物輸送至加了淬熄介質的淬熄單元 70。該已終止反應的反應器底部流出物隨後輸送至一連串的分餾塔 80~分餾塔 110，其中，在第一分餾塔 80 中共同分離出丁烯和溶解在溶劑中的乙烯，並將該乙烯和丁烯輸送至冷卻裝置 50 而最終回流至該反應器 15 中。在分餾塔 90 中分離出己烯並排放出己烯以做進一步處理。若例如使用甲苯作為溶劑，可在分餾塔 100 中去除和分離此溶劑。最後，在分餾塔 110 中同時(共同)去除並分離出

C8 分餾物和 C10 分餾物。使該 C8 分餾物和 C10 分餾物回流至反應器 15 中，隨後任何進一步殘餘物可送去進行進一步處理。

示例性實施例

【0039】 建立多室反應器模型以詳細說明氣泡塔反應器中之化學/物理收縮作用及氣體/液體再循環作用所產生的流體動力學、熱動力學及可變氣體流速。該反應器模型與特別針對美國專利申請案公開號第 20120029258 號(US20120029258)所述新穎乙烯三聚合催化系統而建立的機械動力模型結合。該模型用來分析本發明實施例。利用所建立的嚴謹反應器模型驗證本發明此實施例中，實驗規模級氣泡塔反應器用於乙烯三聚合製程的性能。

【0040】 此外提供比較實例以圖示已知技術中用於進行寡聚合反應的製程，但該比較實施使用全部回流的外部冷凝器以從反應器頂部流出物中分離未轉化的乙烯。所分離出來的乙烯與補充乙烯和來自 C2 塔的乙烯合併，並使該等乙烯回流至該反應器。因此，在此比較實例中，進料氣體組成物大部份是乙烯，即 98 重量%~99 重量%的乙烯(C2)。該乙烯回流流體中不存在 1-丁烯，也未將任何 C8 分餾物和 C10 分餾物回流至該反應器中。

比較實例

表 1：針對使頂部冷凝器之冷凝液全部回流且不回收 C4 分餾物的比較例進行流體分析

|  | 來源氣體   | 來源液體   | 匯集液體   | 匯集氣體   | 冷凝器  | 冷凝器    |
|--|--------|--------|--------|--------|------|--------|
|  | (饋入氣體) | (進料液體) | (液體產物) | (氣體產物) | (流入) | (流出液體) |

|               |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 莫耳流速 (千莫耳/小時) | 4.19   | 0.09   | 0.41   | 3.70   | 5.19   | 1.49   |
| 溫度 (K)        | 308.15 | 294.15 | 323.15 | 271.15 | 323.09 | 271.15 |
| 壓力 (巴)        | 30.00  | 30.00  | 29.97  | 29.97  | 29.97  | 29.97  |
| 甲苯 (莫耳/莫耳)    | 0.00   | 1.00   | 0.21   | 0.00   | 0.00   | 0.01   |
| 乙烯 (莫耳/莫耳)    | 0.98   | 0.00   | 0.47   | 0.99   | 0.95   | 0.85   |
| 1-丁烯 (莫耳/莫耳)  | 0.02   | 0.00   | 0.12   | 0.01   | 0.04   | 0.12   |
| 1-己烯 (莫耳/莫耳)  | 0.00   | 0.00   | 0.20   | 0.00   | 0.01   | 0.02   |
| 1-辛烯 (莫耳/莫耳)  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 癸烯 (莫耳/莫耳)    | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| 十二烯 (莫耳/莫耳)   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |

【0041】 表 1 示出該比較實例 1 的流體分析。表 2 中示出製程關鍵性能指標(Process key performance indicators，KPIS)。

表 2

|               |             |
|---------------|-------------|
| 乙烯轉化率         | 0.0627512   |
| 選擇性 (「1-丁烯」)  | 0.0248341   |
| 選擇性 (「1-己烯」)  | 0.941373    |
| 選擇性 (「1-辛烯」)  | 1.61962E-11 |
| 選擇性 (「1-癸烯」)  | 0.0337925   |
| 選擇性 (「1-十二烯」) | 3.78892E-11 |
| 反應熱 (千瓦)      | 5.02985     |
| 冷凝器負載 (千瓦)    | -7.54554    |
| 液體進料中的催化劑莫耳分率 | 0.000200259 |
| 冷凝器溫度         | 271.150     |

【0042】 如表 2 所示，在-2°C 下以-7.5 千瓦(kW)的冷凝器負載進行操作可獲得～6 重量%的乙烯單程轉化率。

本發明實施例

【0043】 在通過熱交換器使溫度降至約 35°C 之後，把乙烯和

1-丁烯直接送至外部冷凝器。使該已冷凝的乙烯/1-丁烯以液體流的形式較佳從脫離區(disengagement zone)的頂部，甚至更佳是從側邊朝向該反應區的方式進入該反應器中以達到有效冷卻。藉由淨化流體(purge stream)可使該反應器中的乙烯/1-丁烯含量維持在 5 重量%~30 重量%之間。

【0044】 同樣地，使來自 1-C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> 分餾塔的癸烯/1-辛烯從 170°C 冷卻至 10~20°C 之後，使該癸烯/1-辛烯流回該反應器。藉由淨化流體可使該反應器中的癸烯含量維持在 5~10% 之間。可考慮提供額外功率將回流的 1-C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> 分餾物冷卻至更低溫度。儘管藉由使重質分餾物回流而提供使聚合物移動及反應器以顯熱形式進行冷卻的額外益處可能與此額外功率相抵消。

【0045】 表 3 示出本發明製程的流體分析，同時表 4 示出本發明製程的關鍵製程指標。

表 3：使 C<sub>2</sub>/C<sub>4</sub> 分餾物採液流形式回流及使 1-辛烯/癸烯回流之本發明較佳實施例的流體分析

|               | 來源氣體<br>(饋入氣體) | 來源液體<br>(進料液體) | 匯集液體<br>(液體產物) | 匯集氣體<br>(氣體產物) | 冷凝器<br>(流入) | 冷凝器<br>(流出液體) |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|---------------|
| 莫耳流速 (千莫耳/小時) | 1.77           | 0.09           | 0.47           | 3.02           | 1.52        | 0.27          |
| 溫度 (K)        | 308.15         | 294.15         | 323.15         | 314.34         | 274.15      | 308.15        |
| 壓力 (巴)        | 30.00          | 30.00          | 29.96          | 29.96          | 29.96       | 30.00         |
| 甲苯 (莫耳/莫耳)    | 0.00           | 0.93           | 0.17           | 0.00           | 0.00        | 0.00          |
| 乙烯 (莫耳/莫耳)    | 0.99           | 0.00           | 0.46           | 0.90           | 0.81        | 0.59          |
| 1-丁烯 (莫耳/莫耳)  | 0.01           | 0.00           | 0.19           | 0.10           | 0.17        | 0.40          |
| 1-己烯 (莫耳/莫耳)  | 0.00           | 0.00           | 0.17           | 0.01           | 0.01        | 0.02          |
| 1-辛烯 (莫耳/莫耳)  | 0.00           | 0.00           | 0.00           | 0.00           | 0.00        | 0.00          |
| 癸烯 (莫耳/莫耳)    | 0.00           | 0.07           | 0.02           | 0.00           | 0.00        | 0.00          |
| 十二烯 (莫耳/莫耳)   | 0.00           | 0.00           | 0.00           | 0.00           | 0.00        | 0.00          |

表 4

|               |             |
|---------------|-------------|
| 乙烯轉化率         | 0.0773188   |
| 選擇性 (「1-丁烯」)  | 0.0251504   |
| 選擇性 (「1-己烯」)  | 0.946202    |
| 選擇性 (「1-辛烯」)  | 3.85301E-12 |
| 選擇性 (「1-癸烯」)  | 0.0286475   |
| 選擇性 (「1-十二烯」) | 3.35246E-12 |
| 反應熱 (千瓦)      | 4.52678     |
| 冷凝器負載 (千瓦)    | -5.26443    |
| 液體進料中的催化劑莫耳分率 | 0.000170544 |
| 冷凝器溫度         | 274.150     |

【0046】 如示例性實例中所示，在 1°C 下以 -5 千瓦的冷凝器負載進行操作得到 ~8% 的乙烯單程轉化率。此實施例具有 50 公斤/小時之較低的乙烯進料速度。

【0047】 在以上說明內容及在申請專利範圍中所揭示的本發明特徵對於在本發明各種實施例中以單獨或任意組合方式來實施本發明而言可能十分重要。

#### 【符號說明】

#### 【0048】

- 1 反應器
- 2 溶劑
- 3 催化劑
- 4 乙烯

- 5 外部冷卻裝置
- 6 補充的新鮮乙烯
- 7 淬熄介質
- 8 、 9 、 10 、 11 、 12 、 13 分餾塔
- 10 反應器
- 20 溶劑
- 30 催化劑
- 40 乙烯
- 50 外部冷卻裝置
- 60 補充乙烯
- 70 淬熄單元
- 80 、 90 、 100 、 110 分餾塔

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

**【序列表】**(請換頁單獨記載)

無

## 申請專利範圍

1. 一種用於寡聚化乙烯的製程，包括以下步驟：
  - a) 於一反應器中在溶劑與催化劑的存在下使乙烯進行寡聚合；
  - b) 將反應器頂部流出物輸送至一外部冷卻裝置並使經冷凝的流出物回流至該反應器中；
  - c) 將反應器底部流出物輸送至一連串的分餾塔 (fractionation column) 且依照以下順序進行以下步驟：
    - i) 分離 C4 分餾物，
    - ii) 分離 C6 分餾物，
    - iii) 同時分離 C8 分餾物和 C10 分餾物並使該 C8 分餾物和該 C10 分餾物回流至該反應器中，及
    - iv) 從該製程中分離殘餘物，該等殘餘物包括碳數  $\geq C_{12}$  的分餾物、用過的催化劑、聚合物材料及淬熄介質 (quench media)，

其中，在該等步驟 i) ~ 步驟 iv) 之任一步驟中及/或在一附加步驟中分離該溶劑。
2. 如請求項 1 所述之製程，其中該催化劑包括：(1) 一鉻化合物；(2) 結構通式為 (A)  $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$  或 (B)  $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-PR_6R_7$  的一配位子，其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  及  $R_7$  獨立選自鹵素、氨基、三甲基矽基、 $C_1 \sim C_{10}$ -烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ -芳基及經取代的  $C_6 \sim C_{20}$ -芳基；及(3) 一活化劑或輔催化劑。

3. 如請求項 1 或 2 所述之製程，其中該鉻化合物選自由  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 、乙醯丙酮鉻(III)、辛酸鉻(III)、六羰鉻、2-乙基己酸鉻(III)、苯(三羰基)鉻及氯化鉻(III)所組成之群組中。

4. 如請求項 2 所述之製程，其中該活化劑或輔催化劑選自：三甲基鋁(trimethyl aluminum)、三乙基鋁(triethyl aluminum)、三異丙基鋁(triisopropyl aluminum)、三異丁基鋁(triisobutyl aluminum)、乙基鋁倍半氯化物(ethylaluminumsesquichloride)、氯化二乙基鋁(diethyl aluminum chloride)、二氯乙基鋁(ethyl aluminum dichloride)、甲基鋁氧(methyl aluminoxane, MAO)或上述化合物之混合物。

5. 如請求項 1 所述之製程，該製程為乙烯的三聚合反應(trimerization)。

6. 如請求項 1 所述之製程，其中步驟 b)中所輸送並回流的該反應器頂部流出物包含未反應的乙烯或未反應的乙烯及丁烯。

7. 如請求項 1 所述之製程，其中該冷卻裝置是一冷凝器或一連串的熱交換器。

8. 如請求項 1 所述之製程，其中該反應器頂部流出物在該

冷卻裝置中冷卻至介於 $-30^{\circ}\text{C}$ 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 之間的一溫度，且隨後回流至該反應器中。

9. 如請求項 8 所述之製程，其中該反應器頂部流出物在該冷卻裝置中冷卻至介於 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $+5^{\circ}\text{C}$ 之間的一溫度。

10. 如請求項 9 所述之製程，其中該反應器頂部流出物在該冷卻裝置中冷卻至介於 $-5^{\circ}\text{C}$ 至 $0^{\circ}\text{C}$ 之間的一溫度。

11. 如請求項 1 所述之製程，其中在欲回流至該反應器中的該經冷凝的反應器頂部流出物中加入補充乙烯。

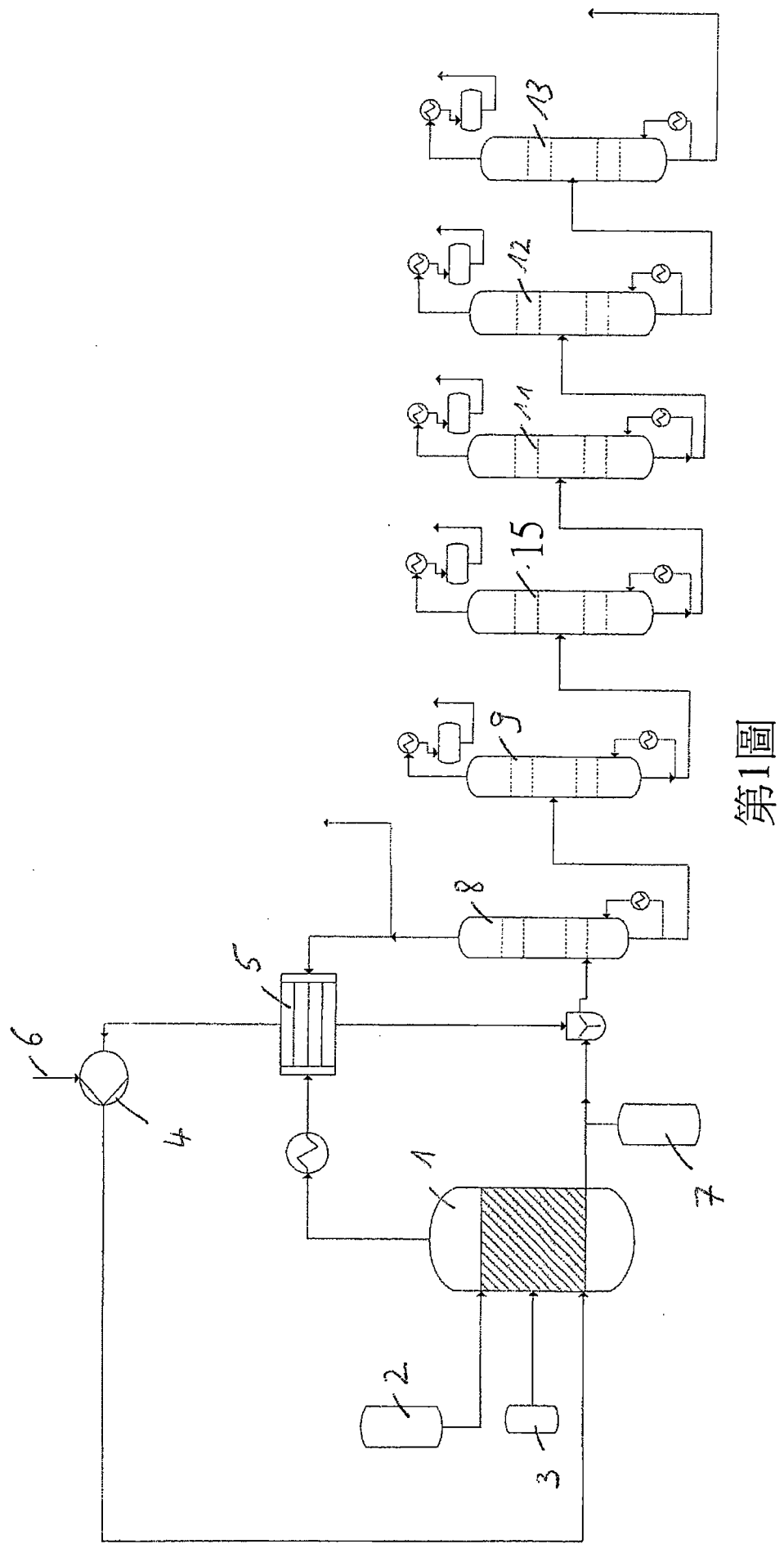
12. 如請求項 1 所述之製程，其中在步驟 iii)中所獲得的該 C8 分餾物和 C10 分餾物在 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 的一溫度下回流至該反應器內。

13. 如請求項 1 所述之製程，其中在步驟 iv)中所獲得的殘餘物送去焚化或用於作為一鄰近工廠的燃料。

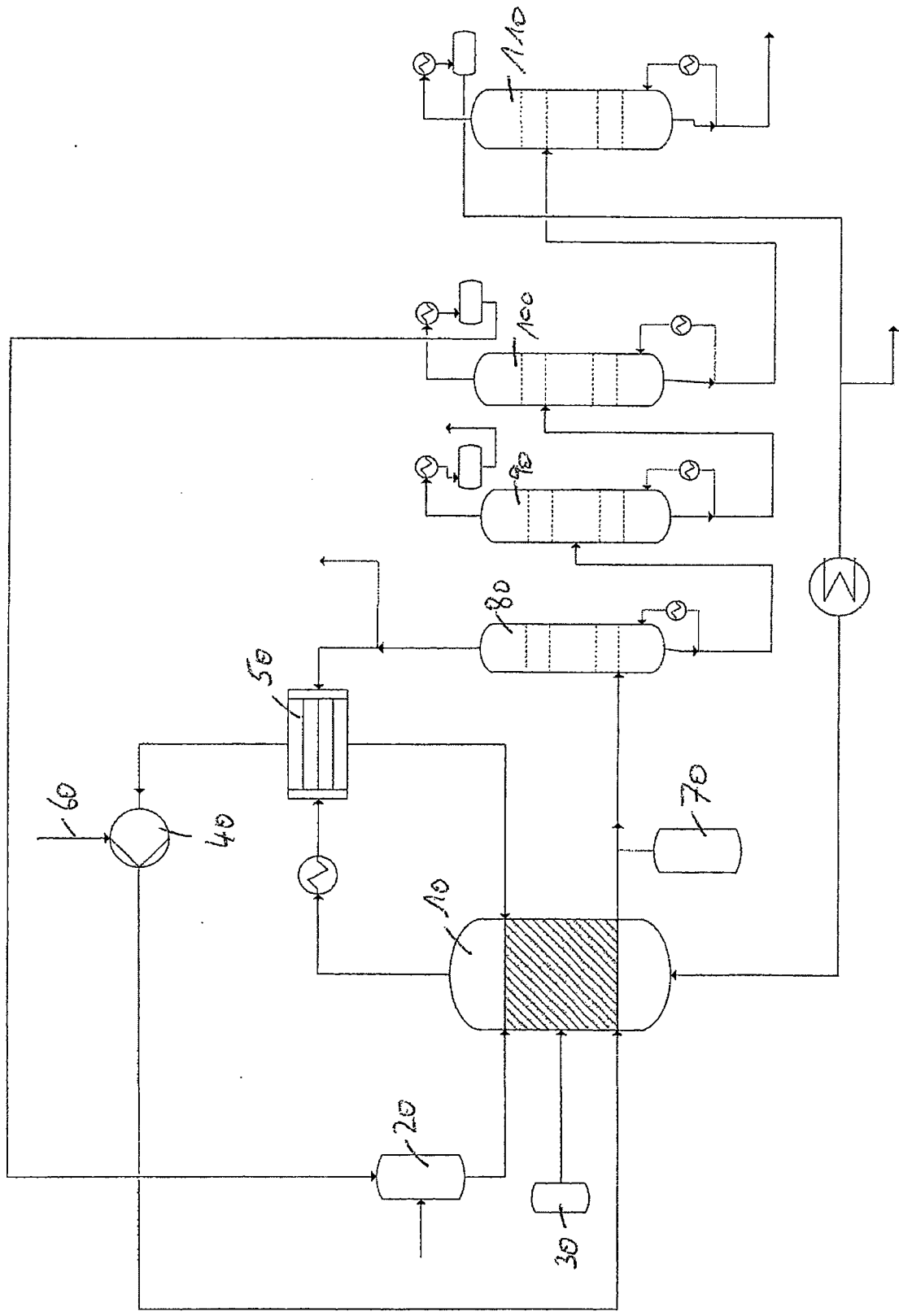
14. 如請求項 1 所述之製程，其中在該反應器中之 C4 成分的含量為 5 重量%至 30 重量%，C8 成分的含量為 1 重量%至 2 重量%，及/或該反應器中之 C10 成分的含量為 5 重量%至 10 重量%，所有重量百分比皆是以該反應器中所含液體的總重量計。

15. 如請求項 1 所述之製程，其中以該反應器中所含液體的總重量計，該液體中之直鏈  $\alpha$ -烯烴的總含量為 30~75 重量%。

16. 如請求項 1 所述之製程，其中該反應器是一多管式反應器及/或一氣泡塔反應器。



第1圖



第2圖