

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044301**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.15

(21) Номер заявки
202291597

(22) Дата подачи заявки
2019.12.30

(51) Int. Cl. **C07C 2/08** (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И АППАРАТ ДЛЯ ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

(43) **2022.07.27**

(86) **PCT/RU2019/001045**

(87) **WO 2021/137713 2021.07.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**

(56) Dissertation "Selective Tri- and Tetramerization of Ethylene -from Ligand Design to Mini-Plant Operation" Diplom-Chemiker Sven Kuhlmann, Erlangen, 2006
WO-A1-2013116922

(72) Изобретатель:
**Кульчаковский Петр Иванович,
Аркатов Олег Леонидович (RU)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения линейных альфа-олефинов, в частности гексена-1. Заявленный способ тримеризации этилена осуществляется в аппарате, обеспечивающем стабильный тепло- и массообмен, и включает следующие стадии: подачу каталитической смеси, содержащей каталитическую систему и органический растворитель, в нижнюю часть аппарата тримеризации, оснащенную распределительным устройством; подачу этилена в нижнюю часть аппарата непосредственно под распределительное устройство, причем отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси составляет от 0,8 до 3; контактирование этилена и каталитической системы в трубной части аппарата, которая представлена совокупностью трубок первой и второй группы, закрепленных в верхней и нижней трубных решетках, с образованием двухфазного потока, содержащего гексен-1; разделение двухфазного потока в верхней части аппарата на газовую и жидкую фазы с последующим выводом из аппарата газовой и меньшей части жидкой фазы и направлением большей части жидкой фазы на циркуляцию в трубную часть аппарата. Осуществление заявленного способа тримеризации этилена обеспечивает стабильный массообмен и устойчивую естественную циркуляцию в аппарате с кратностью циркуляции 45-50, что в результате позволяет повысить конверсию этилена в гексен-1.

044301
B1

044301
B1

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Изобретение относится к способу получения линейных альфа-олефинов, в частности гексена-1, в аппарате с естественной циркуляцией реакционного потока, обеспечивающем стабильный тепло- и массообмен, а также к указанному аппарату для тримеризации этилена.

Уровень техники

α -Олефины являются универсальными промежуточными реагентами в различных областях химической и нефтехимической промышленности для производства ПАВ, различных смазок, пластификаторов и полиолефинов. В частности, особенно востребован гексен-1, например, для производства линейного полиэтилена низкой, средней и высокой плотности и других не менее ценных продуктов.

Одним из способов получения гексена-1 является селективная тримеризация этилена в условиях жидкофазного каталитического превращения. Основным требованием, предъявляемым к аппарату для проведения процесса тримеризации этилена, является стабильность условий протекания процесса тепло- и массообмена в каждой точке аппарата, в частности, отсутствие зон локального завышения или занижения значений температуры реакционного потока или концентрации реагентов.

Таким образом, при реализации вышеуказанного способа существенное влияние на эффективность протекания процесса тримеризации этилена, в частности на скорость протекания процесса, селективность и конверсию этилена в гексен-1, оказывают конструктивные особенности используемого аппарата для проведения тримеризации этилена.

Например, из уровня техники (RU 2040940 С [Чебоксарское производственное объединение "Химпром", 27.01.92]) известен газлифтный аппарат, который может быть использован для проведения тримеризации этилена. Данный аппарат содержит вертикальный цилиндрический корпус с пучком барботажных и циркуляционных труб и трубными решетками, верхнюю камеру с вертикальными пластинами, нижнюю камеру с газораспределительным устройством, которое выполнено в виде горизонтальной перегородки с отверстиями, оси которых совпадают с осями барботажных труб. Отличительной особенностью предлагаемого аппарата является наличие вертикальных перемычек в нижней камере, смещенных относительно пластин в верхней камере так, что образуется многоходовой канал для движения жидкой фазы от входного штуцера к выходному.

Заявленная конструкция аппарата позволяет интенсифицировать процесс теплообмена в аппарате, что является крайне важным фактором для проведения процессов со значительным тепловым эффектом, к которым относится и тримеризация этилена.

К недостаткам данной конструкции аппарата относится наличие нерабочих зон, занимаемых газом. Кроме того, заявленная конструкция аппарата обеспечивает лишь вынужденную циркуляцию жидкой фазы из-за наличия перемычек в нижней камере аппарата, однако не позволяет полностью избежать неравномерного распределения газа и жидкой фазы в трубе в пределах отдельно взятого пучка труб одного хода. Таким образом, велика вероятность возникновения застойных зон или участков локального перегрева в некоторых трубах пучка труб одного хода.

Кроме того, наличие застойных зон повышает вероятность закупорки отверстий внутри аппарата побочными продуктами реакции, что делает крайне нежелательным использование данного аппарата в процессах, которые могут сопровождаться выпадением твердого осадка, высокомолекулярных и/или высоковязких соединений. При этом к такому типу процессов относится и тримеризация этилена.

Из всего вышесказанного следует, что использование аппарата данной конструкции для проведения тримеризации этилена нежелательно ввиду наличия целой совокупности недостатков, которые не позволят провести процесс при высокой скорости и удовлетворительной конверсии этилена в гексен-1.

Наиболее эффективным видится использование для проведения тримеризации этилена аппарата, в котором организована естественная циркуляция жидкой фазы за счет поддержания разницы профиля давления в трубках разной длины.

Наиболее близким аналогом настоящего изобретения, известным из уровня техники, является способ получения линейных альфа-олефинов в барботажном аппарате, снабженном газораспределительной плитой, описанный в документе WO 2018116176 А [Sabic Global Technologies B.V., 28.06.18]. Способ включает следующие стадии: введение каталитической системы и первой порции растворителя в верхнюю часть аппарата, введение второй порции растворителя в/над газораспределительную плиту и подачу сырьевого потока в нижнюю часть аппарата.

Такой режим работы аппарата позволяет значительно снизить оседание побочного полимера на стенках оборудования. Однако, так же, как и в RU 2040940, он не решает проблемы образования в аппарате застойных зон, а также образования зон локального завышения значений температуры реакционного потока, что в конечном счете может привести к снижению селективности и конверсии процесса.

Таким образом, актуальной задачей является разработка способа тримеризации этилена в аппарате с естественной циркуляцией реакционного потока, обеспечивающем стабильный тепло- и массообмен, что, в свою очередь, позволяет достичь высокой скорости протекания реакции тримеризации и конверсии этилена в гексен-1.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка способа селективной тримеризации этилена,

характеризующегося высокими значениями скорости протекания процесса и конверсией этилена в гексен-1, в аппарате с естественной циркуляцией реакционного потока, обеспечивающем стабильный тепло- и массообмен.

Технический результат заключается в разработке способа селективной тримеризации этилена в аппарате, который обеспечивает стабильный массообмен, устойчивую естественную циркуляцию с кратностью циркуляции 45-50, увеличение скорости растворения этилена в растворителе, а также повышение конверсии этилена в гексен-1.

Технический результат заключается также в разработке конструкции аппарата, в которой устройство вывода жидкой фазы расположено на оптимальной высоте, в результате чего полностью удается исключить влияние на циркуляцию реакционного потока и, как следствие, на тепло- и массообмен в аппарате.

Еще один технический результат заключается в отсутствии осаждения побочных продуктов на поверхностях реакционного оборудования.

Дополнительный технический результат состоит в обеспечении проведения процесса тримеризации этилена в изотермических условиях, что является предпочтительным с точки зрения кинетики реакции.

Данная техническая задача решается, и достижение технического результата обеспечивается с помощью предлагаемого способа, который включает следующие стадии:

подачу каталитической смеси, содержащей каталитическую систему и органический растворитель, в нижнюю часть аппарата тримеризации, оснащенную распределительным устройством,

подачу этилена в нижнюю часть аппарата непосредственно под распределительное устройство, причем отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси составляет от 0,8 до 3;

контактирование этилена и каталитической системы в трубной части аппарата, которая представлена совокупностью трубок первой и второй групп, закрепленных в верхней и нижней трубных решетках, с образованием двухфазного потока, содержащего гексен-1;

разделение двухфазного потока в верхней части аппарата на газовую и жидкую фазы с последующим выводом из аппарата газовой и меньшей части жидкой фазы и направлением большей части жидкой фазы на циркуляцию в трубную часть аппарата.

Кроме того, данная техническая задача решается, и достижение технического результата обеспечивается с помощью предлагаемого аппарата тримеризации этилена с естественной циркуляцией реакционного потока, который обеспечивает стабильный тепло-и массообмен и в котором может быть осуществлен вышеуказанный способ по настоящему изобретению. Аппарат по настоящему изобретению состоит по меньшей мере из трех частей, которые, необязательно, конструктивно отделены друг от друга перегородками. При этом:

в нижней части аппарата расположены устройства для подачи этилена и каталитической смеси, а также установлено распределительное устройство,

в трубной части аппарата расположены трубки первой и второй группы, закрепленные в верхней и нижней трубных решетках,

в верхней части аппарата расположены устройства вывода жидкой и газовой фазы, причем устройство вывода жидкой фазы расположено выше верхней трубной решетки, по крайней мере, на 300 мм, предпочтительно на 400 мм и более, наиболее предпочтительно на 500 мм и более.

В рамках настоящего изобретения под стабильностью тепло- и массообмена в аппарате понимают постоянство значений параметров (состав, температура, скорость потока и т.д.) для каждой точки потока во времени.

Под устойчивостью работы аппарата понимают такой режим его работы, параметры которого возвращаются в исходное состояние после устранения возмущения.

В рамках настоящего изобретения определение "по существу" означает отклонение в допустимом диапазоне погрешностей для конкретного значения, определенного специалистом в данной области техники.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 схематически представлена конструкция заявляемого аппарата в продольном сечении.

На фиг. 2 схематически представлена конструкция заявляемого аппарата в поперечном сечении.

Подробное описание изобретения

Далее приводится описание различных аспектов реализации настоящего изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением способ тримеризации этилена включает следующие стадии:

подачу каталитической смеси, содержащей каталитическую систему и органический растворитель, в нижнюю часть аппарата тримеризации, оснащенную распределительным устройством,

подачу этилена в нижнюю часть аппарата непосредственно под распределительное устройство, причем отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси составляет от 0,8 до 3;

контактирование этилена и каталитической смеси в трубной части аппарата, которая представлена

совокупностью трубок первой и второй групп, причем все трубки обеих групп закреплены в верхней и нижней трубных решетках, с образованием двухфазного потока, содержащего гексен-1;

разделение двухфазного потока в верхней части аппарата на газовую и жидкую фазы с последующим выводом из аппарата газовой и меньшей части жидкой фазы и направлением большей части жидкой фазы на циркуляцию в трубную часть аппарата.

Согласно настоящему изобретению, каталитическая система, которую подают в нижнюю часть аппарата тримеризации, включает источник хрома, азотсодержащий лиганд, алкилалюминий и, по меньшей мере, одно соединение цинка.

Источник хрома может представлять собой органические и/или неорганические соединения хрома. Степень окисления хрома в соединениях может варьироваться и составлять +1, +2, +3, +4, +5 и +6. В общем случае источник хрома представляет собой соединение с общей формулой CrX_n , где X могут быть одинаковыми или различными, а n представляет собой целое число от 1 до 6. X могут быть органическими или неорганическими заместителями. Органические X заместители могут содержать от 1 до 20 атомов углерода и представлять собой алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонат, аминогруппу, амидогруппу и др. Подходящими неорганическими X заместителями являются галогениды, сульфаты, оксиды хрома и др. Примеры источников хрома включают: хлорид хрома (III), ацетат хрома (III), 2-этилгексаноат хрома (III), ацетилацетонат хрома (III), пирролид хрома (III), ацетат хрома (II), диоксид дихлорид хрома (IV) (CrO_2Cl_2) и др.

Азотсодержащий лиганд, входящий в состав каталитической системы, представляет собой органическое соединение, включающее в себя фрагмент пиррольного кольца, то есть пятичленное ароматическое кольцо с одним атомом азота. Подходящими азотсодержащими лигандами являются, но не ограничиваются ими, пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития C_4H_4NLi , 2-этилпиррол, 2-аллилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол. Наиболее предпочтительно использование пиррола или 2,5-диметилпиррола.

Алкилалюминий может представлять собой алкилалюминиевое соединение, а также галогенированное алкилалюминиевое соединение, алкоксиалкилалюминиевое соединение и их смеси. Для повышения селективности предпочтительно использование не контактировавших с водой (не гидролизованных) указанных соединений, представленных общими формулами AlR_3 , AlR_2X , $AlRX_2$, AlR_2OR , $AlRXOR$ и/или $Al_2R_3X_3$, где R - алкильная группа, X - атом галогена. Подходящими алкилалюминиевыми соединениями являются, но не ограничиваются ими: триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид и/или этилалюминийсесквихлорид или их смеси. Наиболее предпочтительным является использование триэтилалюминия или смеси триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида.

В составе каталитической системы тримеризации этилена используют одно или несколько соединений цинка. Соединение цинка может использоваться как в виде индивидуального соединения, так и в смеси с другими соединениями, например, в виде раствора в углеводородах.

Соединения цинка могут быть напрямую добавлены в каталитическую систему на стадии ее приготовления или отдельно в аппарат тримеризации. Соединение цинка используют в качестве дополнительного активатора каталитического центра, в частности хрома. Предпочтительно соединение цинка используют в отсутствие видимого и УФ-излучения с целью увеличения его стабильности.

Соединение цинка может представлять собой металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности, диметил-, диэтил- и дибутилцинк, арилцинковые соединения, такие как дифенил- и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка (включая формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат и другие карбоксилаты цинка), галогениды цинка, в частности, безводный хлорид цинка, или их комбинации. Предпочтительно использование соединений цинка, растворимых в растворителях, используемых в процессе тримеризации этилена.

Смешение компонентов каталитической системы можно осуществлять любым способом, известным в данной области техники. Порядок смешения компонентов каталитической системы может быть любым. Предпочтительно, алкилалюминий добавляют к смеси источника хрома и азотсодержащего лиганда.

При этом является предпочтительным дополнительно активировать алкилалюминий с помощью СВЧ-облучения (микроволновое облучение).

Соотношения компонентов каталитической системы, в том числе и соединения цинка, могут варьироваться. Мольное соотношение алюминий:хром может составлять от 5:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 100:1, наиболее предпочтительно от 20:1 до 50:1. Мольное соотношение лиганд:хром может варьироваться от 2:1 до 50:1, предпочтительно, от 2,5:1 до 5:1. Мольное соотношение цинк:хром может варьироваться и составлять от 2:1 до 100:1, предпочтительно от 5:1 до 50:1.

Приготовленную каталитическую систему вводят в аппарат тримеризации любым известным из уровня техники способом в разбавленном или неразбавленном виде. В рамках настоящего изобретения предпочтительно каталитическую систему растворяют в растворителе с получением каталитической смеси и затем полученную смесь вводят в аппарат тримеризации. Предпочтительно использовать в качестве растворителей насыщенные углеводородные растворители или их смеси.

В качестве растворителя в процессе тримеризации этилена используют углеводородный растворитель, например алкан, циклоалкан, смесь различных алканов и/или циклоалканов. Подходящими углеводородными растворителями или компонентами растворителя являются гептан, циклогексан, декан, ундекан, изо-декановая фракция. Предпочтительно в качестве растворителя используют гептан, циклогексан, ундекан, наиболее предпочтительно используют циклогексан или гептан. В состав углеводородного растворителя могут входить также ненасыщенные углеводороды, такие как олефины (бутен, октен, децен и др.) или ароматические соединения (этилбензол, толуол и др.). Однако предпочтительно, чтобы содержание олефинов и ароматических соединений в совокупности не превышало 4 мас. %.

Согласно настоящему изобретению, аппарат тримеризации этилена представляет собой барботажный кожухотрубный газлифтный аппарат, состоящий из одной или нескольких вертикальных кожухотрубных секций, представляющих собой корпус с устройствами ввода реагентов и ввода продуктов реакции, ввода и вывода теплоносителя, в верхней и нижней части которого посредством трубных решеток закреплены две группы трубок.

В предпочтительном варианте осуществления способа, одна группа трубок выступает за пределы нижней трубной решетки, а вторая группа трубок выполнена с расположением их концов по существу вровень с нижней трубной решеткой. Причем трубки первой группы выступают за пределы нижней трубной решетки на 10-150 мм, предпочтительно 50-100 мм, при этом выступающие части трубок первой группы могут быть как одинаковой длины, так и разной длины.

Обязательным условием эффективной работы аппарата является равномерное распределение трубок первой группы по объему аппарата, т.е. распределение трубок, обеспечивающее выравнивание скоростей движения жидкой фазы по всему объему аппарата и устранение застойных зон.

Внутренний диаметр трубок первой и второй групп составляет от 25 до 50 мм, предпочтительно от 25 до 40 мм. Использование трубок первой и второй групп с внутренним диаметром более 50 мм приводит к ухудшению теплообмена в аппарате, а использование трубок с внутренним диаметром менее 25 мм в значительной степени увеличивает металлоемкость процесса, что крайне нежелательно при реализации заявленного решения в промышленности. В рамках настоящего изобретения наиболее предпочтительным является внутренний диаметр трубок равный 32 мм.

Диаметры трубок первой и второй групп могут быть как одинаковыми, так и различными, однако для увеличения зоны контакта газа и жидкости предпочтительно использовать трубки второй группы большего диаметра, чем трубки первой группы.

Соотношение количества трубок первой и второй групп составляет от 1:1,25 до 1:5. Предпочтительно, чтобы в горизонтальном сечении секции к каждой трубке второй группы прилежала как минимум одна трубка первой группы. Более предпочтительно, в горизонтальном сечении секции каждая трубка первой группы окружена по периметру трубками второй группы. Данное расположение трубок достигается при соотношении примерно 1:2.

В одном из вариантов изобретения трубки первой группы представляют собой циркуляционные трубки, а трубки второй группы являются барботажными.

Габаритные размеры аппарата, количество кожухотрубных секций, количество труб в секции, а также общее количество трубок в аппарате выбирают исходя из требований конкретного применения аппарата.

В некоторых вариантах осуществления способа высота аппарата составляет от 2 до 20 м, предпочтительно от 4 до 15 м, наиболее предпочтительно от 6 до 12 м, диаметр аппарата составляет от 1,0 до 4,5 м, предпочтительно от 1,5 до 4 м, наиболее предпочтительно от 2 до 3,5 м.

Устройства ввода реагентов включают в себя устройство для подачи каталитической смеси и устройство для подачи этилена, а устройства вывода продуктов реакции включают в себя устройство для вывода жидкой фазы и устройство для вывода газовой фазы.

Устройства ввода реагентов расположены в нижней части аппарата тримеризации этилена. Предпочтительно устройство для подачи этилена расположено непосредственно в днище аппарата тримеризации ниже уровня устройства ввода каталитической смеси.

Устройство для подачи этилена включает в себя, по крайней мере, три газоподводящие трубы, предпочтительно, по крайней мере, шесть газоподводящих труб, наиболее предпочтительно, семь газоподводящих труб.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что максимальная эффективность распределения этилена достигается при подаче этилена через семь газоподводящих труб, из которых шесть расположены в днище аппарата под углом к центральной оси аппарата, а седьмая труба расположена вдоль центральной оси в днище аппарата. Предпочтительно угол наклона шести газоподводящих труб составляет 15° к центральной оси аппарата.

Диаметр газоподводящих труб подбирается исходя из требуемого массового потока этилена, и в рамках настоящего изобретения составляет от 50 до 200 мм, предпочтительно не более 150 мм, наиболее предпочтительно 100 мм. Диаметры газоподводящих труб могут быть как одинаковыми, так и различными, однако предпочтительно использовать газоподводящие трубы одинакового диаметра для достижения равномерного распределения пузырьков этилена с определенным размером по всему реакционно-

му объему аппарата.

Устройства вывода продуктов реакции расположены в верхней части аппарата тримеризации этилена. Кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что устройство для вывода жидкой фазы из аппарата тримеризации должно быть расположено выше верхней трубной решетки, в частности, по меньшей мере, на 300 мм выше, предпочтительно по меньшей мере на 400 мм выше, наиболее предпочтительно по меньшей мере на 500 мм выше. Выполнение данного условия позволит минимизировать вероятность нарушения равномерности и стабильности циркулирующего потока и, как следствие, исключить влияние на тепло- и массообмен в аппарате.

Для достижения заявленного технического результата аппарат тримеризации этилена должен включать, по крайней мере, одно известное из уровня техники распределительное устройство, например, распределительную тарелку, пористое тело, перфорированную пластину и др.

В рамках настоящего изобретения под термином "распределительное устройство" следует понимать устройство любой конфигурации с множеством отверстий, обеспечивающее гомогенное распределение газового потока в реакционном аппарате.

Предпочтительно, по крайней мере, одно распределительное устройство расположено в нижней части аппарата над газоподводящими трубами для подачи этилена. Причем обязательным условием эффективной работы распределительного устройства является равномерное распределение отверстий по всей поверхности устройства.

Диаметр отверстий распределительного устройства предпочтительно составляет менее чем 2 мм, более предпочтительно, менее чем 1,5 мм, наиболее предпочтительно, менее чем 1 мм. Использование распределительного устройства с такими геометрическими параметрами отверстий позволит интенсифицировать процесс массообмена и повысить конверсию процесса тримеризации этилена за счет увеличения межфазной поверхности взаимодействия пузырьков этилена и, как следствие, увеличения количества растворенного этилена в каталитической смеси.

На фиг. 1 представлена схема аппарата по изобретению, который состоит из одной вертикальной кожухотрубной секции (1) с циркуляционными (2) и барботажными (3) трубками, закрепленными в верхней (4) и нижней (5) трубных решетках. В нижней части аппарата находятся устройства для подачи каталитической смеси (6) и для подачи этилена (7), а также установлено распределительное устройство (8). Верхняя часть аппарата снабжена устройством (9) для вывода газовой фазы и устройством (10) для вывода жидкой фазы. Межтрубное пространство аппарата оборудовано устройствами для ввода (11) и вывода (12) теплоносителя.

Аппарат тримеризации этилена согласно изобретению, функционирует в следующем режиме:

1. В нижнюю часть аппарата через устройство для подачи каталитической смеси (6) подают каталитическую смесь, которая получена путем растворения каталитической системы в растворителе. Каталитическая смесь заполняет весь свободный объем в трубной части аппарата;
2. Затем в нижнюю часть аппарата через устройство для подачи этилена (7) вводят этилен;
3. Этилен поднимается до нижней трубной решетки (5) и далее попадает в барботажные трубки (3);
4. Каталитическая смесь под действием этилена начинает двигаться вверх по барботажным трубкам и, достигнув верхней части аппарата, полученный двухфазный поток, представляющий собой дисперсию пузырьков этилена в каталитической смеси, разделяется;
5. Газовая фаза выводится из аппарата через устройство для вывода газовой фазы (9);
6. Большая часть жидкой фазы под действием силы тяжести начинает опускаться вниз по циркуляционным трубкам (2), в то время как меньшая часть жидкой фазы выводится через устройство для вывода жидкой фазы (10).

Этилен и каталитическая смесь могут быть введены в аппарат тримеризации в любой последовательности, однако в рамках настоящего изобретения предпочтительно вводить каталитическую смесь с последующим дозированием этилена, в результате чего образуется двухфазный поток, представляющий собой дисперсию пузырьков этилена в каталитической смеси.

Для достижения заявленного технического результата обязательным условием является поддержание отношения массового потока этилена, подаваемого в аппарат тримеризации, к массовому потоку каталитической смеси в диапазоне от 0,8 до 3, предпочтительно от 1 до 2, наиболее предпочтительно 1,2-1,3. Такое отношение позволяет достичь скорость движения дисперсии пузырьков этилена в каталитической смеси в трубках в диапазоне 1-4 м/с, предпочтительно 1-2 м/с, тем самым интенсифицировать процесс перемешивания этилена и каталитической смеси в трубной части аппарата тримеризации, увеличить газосодержание этилена в каталитической смеси, и, как следствие, увеличить конверсию этилена в гексен-1.

Также авторами было обнаружено, что для достижения желаемого технического результата в способе по настоящему изобретению является важной температура проведения процесса тримеризации этилена. Так, проведение процесса тримеризации этилена при температуре 80°C и ниже позволяет достичь высокой степени конверсии этилена в гексен-1, однако при данной температуре образующиеся побочные продукты не растворяются в реакционном потоке, и в результате образуют отложения на стенках реакционного оборудования. Проведение процесса при температуре выше 120°C может приводить к низ-

кой конверсии этилена в гексен-1. Учитывая все вышесказанное, предпочтительным температурным диапазоном проведение процесса тримеризации этилена является диапазон от 80 до 120°C, более предпочтительным от 90 до 120°C, наиболее предпочтительным от 100 до 115°C.

Согласно предлагаемому способу поток, выходящий из аппарата, может содержать остаточные количества каталитической системы, целевой продукт, побочные продукты и растворитель.

Поток, выходящий из аппарата, может быть обработан агентом, дезактивирующим остаточные количества каталитической системы. Подходящими дезактивирующими агентами, известными из уровня техники, являются вода, спирты, амины, аминоспирты или их смеси, а также различные сорбенты, такие как силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты или их смеси с водой, спиртами, аминами, аминоспиртами. В качестве спиртов могут быть использованы, например, метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, 2-этилгексанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоль или их смеси. Примерами подходящих аминов являются аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, три-н-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-н-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин или их смеси. Примеры аминоспиртов включают этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол, или их смеси. Предпочтительно в качестве дезактивирующего агента используют спирты или аминоспирты, нанесенные на силикагель.

Другие признаки и преимущества настоящего изобретения будут более очевидны в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения, которые более подробно описаны со ссылкой на прилагаемые чертежи. Варианты осуществления приведены для описания настоящего изобретения только в качестве примера и не должны толковаться как ограничивающие технический объем настоящего изобретения.

Осуществление изобретения

Для проведения реакции тримеризации этилена используют каталитическую систему, включающую 1) источник хрома - 2-этилгексаноат хрома (III), 2) азотсодержащий лиганд - 2,5-диметилпиррол, 3) активатор - алкилалюминий, триэтилалюминий (ТЭА) и диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), 4) диэтилцинк. Под действием указанной каталитической системы происходит процесс тримеризации этилена в барботажном кожухотрубном газлифтном аппарате заявленной конфигурации, представленной на фиг. 1, с получением продуктов тримеризации.

Пример 1 - Сравнительный при отношении массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси равному 0,7.

Барботажный кожухотрубный газлифтный аппарат представляет собой вертикальную кожухотрубную секцию диаметром 500 мм с циркуляционными и барботажными трубками диаметром 26 мм, закрепленными в верхней и нижней трубных решетках. Причем циркуляционные трубки выступают на 80 мм за пределы нижней трубной решетки. В нижней части аппарата находятся устройства для подачи этилена и каталитической смеси. Отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси составляет 0,7. В нижней части аппарата также установлено распределительное устройство (перфорированная платина) с отверстиями диаметром 1 мм. Межтрубное пространство аппарата оборудовано устройствами для ввода и вывода теплоносителя. Верхняя часть аппарата снабжена устройствами для вывода газовой и жидкой фазы. Причем устройство для вывода жидкой фазы расположено на 500 мм выше верхней трубной решетки.

Тримеризацию этилена осуществляют при температуре 115°C в аппарате, описанной конструкции, следующим образом:

1. в нижнюю часть аппарата подают каталитическую смесь, которая получена путем растворения каталитической системы в растворителе (циклогексане), через устройство ввода каталитической смеси, каталитическая смесь заполняет весь свободный объем в трубной части аппарата;
2. затем в нижнюю часть аппарата через устройство для подачи этилена вводят этилен;
3. этилен поднимается до нижней трубной решетки и далее попадает в барботажные трубки;
4. каталитическая смесь под действием этилена начинает двигаться вверх по барботажным трубкам, и, достигнув верхней части аппарата, полученный двухфазный поток, представляющий собой дисперсию пузырьков этилена в каталитической смеси, разделяется;
5. газовая фаза выводится из аппарата через устройство для вывода газовой фазы;
6. большая часть жидкой фазы под действием силы тяжести начинает опускаться вниз по циркуляционным трубкам, в то время как меньшая часть жидкой фазы выводится через устройство для вывода жидкой фазы.

В таблице приведены данные о конверсии этилена в гексен-1 и количестве образующихся отложенных побочных продуктов в аппарате тримеризации по Примеру 1.

Пример 2. По изобретению - при отношении массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси, равному 0,8

Тримеризацию этилена осуществляют аналогично Примеру 1, при отношении массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси, равному 0,8.

В таблице приведены данные о конверсии этилена в гексен-1 и количестве образующихся отложе-

В таблице приведены данные о конверсии этилена в гексен-1 и количестве образующихся отложенных побочных продуктов в аппарате тримеризации по Примеру 13.

Сравнительная таблица экспериментов по проведению процесса тримеризации этилена

Параметр процесса	№ примера												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси	0,7	0,8	1,2	2,0	3,0	3,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Скорость движения двухфазного потока, м/с	0,5	0,7	1,5	1,9	2,1	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Температура процесса, °С	115	115	115	115	115	115	80	100	120	115	115	115	115
Конверсия этилена в гексен-1, масс. %	30	29	23	19	18	15	25	24,5	21,5	21,5	20	15-25	17-23
Расстояние от верхней трубной решетки до устройства для вывода жидкой фазы из аппарата, мм	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	150	250
Диаметр отверстий распределительного устройства, мм	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	1	1
Характер отложений побочных продуктов	Локальные отложения, наросты на отдельных трубках	Локальные отложения	Следы	Следы	Локальные отложения	Мелкие хлопья	Мелкие хлопья	Следы	Следы	Локальные отложения	Следы	Локальные отложения, наросты на отдельных трубках	

Из полученных данных, представленных в таблице, можно сделать вывод, что оптимальные значения отношения массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси для процесса тримеризации этилена в аппарате заявленной конфигурации лежат в диапазоне примерно от 0,8 до 3,0 (Примеры 2-5).

Проведение процесса тримеризации этилена при более низком значении данного отношения (Сравнительный Пример 1) по сравнению с оптимальными (Примеры 2-5) приводит к снижению скорости движения по трубкам двухфазного потока, состоящего из пузырьков этилена, диспергированных в каталитической смеси, что позволяет повысить конверсию этилена в гексен-1, однако сопровождается образованием локальных отложений побочных продуктов на стенках аппарата и на выходных отверстиях барботажных труб, что, в конечном счете, приводит к зарастанию аппарата и необходимости проведения дополнительных стадий его очистки. Увеличение значения отношения массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси до 3,1 (Сравнительный Пример 6) приводит к избыточному увеличению скорости движения дисперсии пузырьков этилена в каталитической смеси по трубкам, и как следствие, снижению конверсии этилена в гексен-1.

Значительное влияние на процесс тримеризации этилена оказывает температура процесса. Проведение процесса тримеризации при 80°С (Пример 7) характеризуется более высокой конверсией этилена в гексен-1, по сравнению с аналогичным процессом, протекающим при более высоких температурах (Примеры 3, 8 и 9), но сопряжено с протеканием нежелательных процессов образования мелких хлопьев побочных продуктов на стенках аппарата, и, как следствие, зарастанием аппарата. Для устранения образования отложений побочных продуктов необходимо увеличивать температуру процесса тримеризации этилена, чтобы обеспечить растворение образующихся побочных продуктов в реакционном потоке. При этом на протекании процесса тримеризации благоприятно сказывается повышение температуры лишь до определенных значений. Так, уже при температуре 120°С (Пример 9) наблюдается тенденция к снижению конверсии этилена.

Из вышесказанного следует, что наиболее оптимальным температурным интервалом для проведения процесса тримеризации этилена, при котором удастся избежать образования отложений на стенках аппарата с сохранением удовлетворительной конверсии этилена в гексен-1, является диапазон от 100 до 115°С (Пример 1 и Пример 5).

В Примерах 1, 10 и 11 отражена зависимость конверсии этилена от диаметра отверстий распределительного устройства. Как видно, уменьшение диаметра отверстий распределительного устройства позволяет повысить конверсию этилена в гексен-1 в условиях образования минимального количества отложенных побочных продуктов.

Ранее авторами было отмечено, что расстояние, на котором расположено устройство для вывода жидкой фазы из аппарата тримеризации, должно быть выбрано таким образом, чтобы исключить вероятность нарушения равномерности и стабильности циркулирующего потока и, как следствие, минимизировать негативное влияние на тепло- и массообмен в аппарате. В случае расположения устройства для вывода жидкой фазы из аппарата на расстоянии 150 мм от верхней трубной решетки (Пример 12) наблюда-

ется неравномерность циркуляции, которая выражается в нестабильности показателя конверсии этилена. Кроме того, при таком расположении устройства вывода жидкой фазы на отдельных барботажных трубках образуются отложения побочных продуктов, что также свидетельствует о нестабильной циркуляции двухфазного потока по трубкам. При увеличении расстояния от устройства для вывода жидкой фазы до верхней трубной решетки данный эффект снижается (Пример 13), и циркуляция полностью стабилизируется при увеличении расстояния до 500 мм (Пример 3).

Таким образом, результаты из таблицы показывают, что максимальная эффективность процесса тримеризации этилена в барботажном кожухотрубном газлифтном аппарате заявленной конфигурации достигается только при соблюдении значений параметров согласно настоящему изобретению, проиллюстрированных в Примерах 2-5.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ тримеризации этилена, включающий следующие стадии:
подачу каталитической смеси, содержащей каталитическую систему и органический растворитель, в нижнюю часть аппарата тримеризации, оснащенную распределительным устройством,
подачу этилена в нижнюю часть аппарата тримеризации непосредственно под распределительное устройство, причем отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси составляет от 0,8 до 3;
контактирование этилена и каталитической системы в трубной части аппарата, которая образована совокупностью трубок первой и второй групп, закрепленных в верхней и нижней трубных решетках, с образованием двухфазного потока, содержащего гексен-1;
разделение двухфазного потока в верхней части аппарата на газовую и жидкую фазы с последующим выводом из аппарата газовой и меньшей части жидкой фазы и направлением большей части жидкой фазы на циркуляцию в трубную часть аппарата,
где указанные трубки второй группы используются для нагнетания двухфазного потока в верхнюю часть аппарата, а указанные трубки первой группы используются для циркуляции большей части жидкой фазы после разделения из верхней части аппарата в трубную часть аппарата.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что трубки первой группы выступают за пределы нижней трубной решетки, а трубки второй группы выполнены с расположением их концов по существу вровень с нижней трубной решеткой.
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что трубки первой группы выступают за пределы нижней трубной решетки на 10-150 мм.
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что трубки первой группы выступают за пределы нижней трубной решетки на 50-100 мм.
5. Способ по п.2, отличающийся тем, что внутренний диаметр трубок первой и второй групп составляет от 25 до 50 мм.
6. Способ по п.1, отличающийся тем, что соотношение между количеством трубок первой группы и трубок второй группы составляет от 1:1,25 до 1:5.
7. Способ по п.1, отличающийся тем, что отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси составляет от 1,0 до 2,0.
8. Способ по п.7, отличающийся тем, что отношение массового потока этилена к массовому потоку каталитической смеси составляет от 1,2 до 1,3.
9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве распределительного устройства используется пористое тело или перфорированная пластина.
10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что диаметр отверстий распределительного устройства составляет менее чем 2 мм.
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что диаметр отверстий распределительного устройства составляет менее чем 1,5 мм.
12. Способ по п.11, отличающийся тем, что диаметр отверстий распределительного устройства составляет менее чем 1 мм.
13. Способ по п.1, отличающийся тем, что этилен в аппарат тримеризации вводят через устройство для подачи этилена, которое включает по меньшей мере три газоподводящие трубы.
14. Способ по п.13, отличающийся тем, что этилен в аппарат тримеризации вводят через устройство для подачи этилена, которое включает шесть газоподводящих труб.
15. Способ по п.13, отличающийся тем, что этилен в аппарат тримеризации вводят через устройство для подачи этилена, которое включает семь газоподводящих труб.
16. Способ по п.13, отличающийся тем, что диаметр газоподводящих труб составляет от 50 до 200 мм.
17. Способ по п.13, отличающийся тем, что устройство для подачи этилена в аппарат тримеризации включает семь газоподводящих труб, из которых шесть расположены под углом к центральной оси аппарата, а седьмая труба расположена вдоль центральной оси аппарата.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что устройство для подачи этилена в аппарат тримеризации включает семь газоподводящих труб, из которых шесть расположены под углом 15° к центральной оси аппарата, а седьмая труба расположена вдоль центральной оси аппарата.

19. Способ по п.1, отличающийся тем, что вывод меньшей части жидкой фазы осуществляется через устройство вывода жидкой фазы, расположенное выше верхней трубной решетки, по крайней мере, на 300 мм.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что вывод меньшей части жидкой фазы осуществляется через устройство вывода жидкой фазы, расположенное выше верхней трубной решетки на 400 мм и более.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что вывод меньшей части жидкой фазы осуществляется через устройство вывода жидкой фазы, расположенное выше верхней трубной решетки на 500 мм и более.

22. Способ по п.1, отличающийся тем, что органический растворитель выбран из группы, включающей гептан, циклогексан, декан, ундекан, изо-декановую фракцию.

23. Способ по п.1, отличающийся тем, что используемая каталитическая система включает в себя источник хрома, азотсодержащий лиганд, алкилалюминий и соединение цинка.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что в качестве источника хрома используют хлорид хрома (III), ацетат хрома (III), 2-этилгексаноат хрома (III), ацетилацетонат хрома (III), пирролид хрома (III), ацетат хрома (II), диоксид дихлорид хрома (IV) (CrO_2Cl_2).

25. Способ по п.23, отличающийся тем, что в качестве азотсодержащего лиганда используют соединение, выбранное из группы, включающей: пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития $\text{C}_4\text{H}_4\text{NLi}$, 2-этилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол.

26. Способ по п.23, отличающийся тем, что в качестве алкилалюминия используют соединение, выбранное из группы, включающей: триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид, этилалюминийсесквихлорид или их смеси.

27. Способ по п.23, отличающийся тем, что в качестве соединения цинка используют металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности диметил, диэтил и дибутилцинк, арилцинковые соединения, такие как дифенил и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка, включая формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат, галогениды цинка, в частности безводный хлорид цинка, или их комбинации.

28. Аппарат для тримеризации этилена, состоящий по меньшей мере из трех частей:

в нижней части аппарата расположены устройства для подачи этилена и каталитической смеси, а также установлено распределительное устройство,

в трубной части аппарата расположены трубки первой и второй групп, закрепленные в верхней и нижней трубных решетках, причем трубки второй группы предназначены для нагнетания двухфазного потока в верхнюю часть аппарата, а трубки первой группы предназначены для циркуляции большей части жидкой фазы после разделения из верхней части аппарата в трубную часть аппарата,

в верхней части аппарата расположены устройства вывода жидкой и газовой фаз, причем устройство вывода жидкой фазы расположено выше верхней трубной решетки, по крайней мере, на 300 мм.

29. Аппарат по п.28, в котором устройство вывода жидкой фазы расположено выше верхней трубной решетки на 400 мм и более.

30. Аппарат по п.29, в котором устройство вывода жидкой фазы расположено выше верхней трубной решетки на 500 мм и более.

31. Аппарат по п.28, в котором в качестве распределительного устройства используется пористое тело или перфорированная пластина.

32. Аппарат по п.31, в котором диаметр отверстий распределительного устройства составляет менее чем 2 мм.

33. Аппарат по п.32, в котором диаметр отверстий распределительного устройства составляет менее чем 1,5 мм.

34. Аппарат по п.33, в котором диаметр отверстий распределительного устройства составляет менее чем 1 мм.

35. Аппарат по п.28, отличающийся тем, что трубки первой группы выступают за пределы нижней трубной решетки, а трубки второй группы выполнены с расположением их концов по существу вровень с нижней трубной решеткой.

36. Аппарат по п.35, отличающийся тем, что трубки первой группы выступают за пределы нижней трубной решетки на 10-150 мм.

37. Аппарат по п.36, отличающийся тем, что трубки первой группы выступают за пределы нижней трубной решетки на 50-100 мм.

38. Аппарат по п.35, отличающийся тем, что внутренний диаметр трубок первой и второй групп составляет от 25 до 50 мм.

39. Аппарат по п.28, в котором соотношение между количеством трубок первой группы и трубок второй группы составляет от 1:1,25 до 1:5.

40. Аппарат по п.28, отличающийся тем, что устройство для подачи этилена в аппарат тримериза-

ции включает по меньшей мере три газоподводящие трубы.

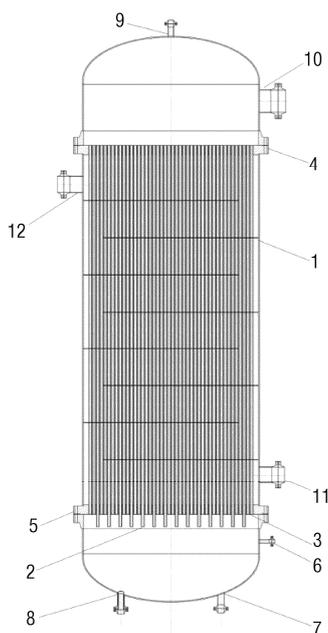
41. Аппарат по п.40, отличающийся тем, что устройство для подачи этилена в аппарат тримеризации включает шесть газоподводящих труб.

42. Аппарат по п.41, отличающийся тем, что устройство для подачи этилена в аппарат тримеризации включает семь газоподводящих труб.

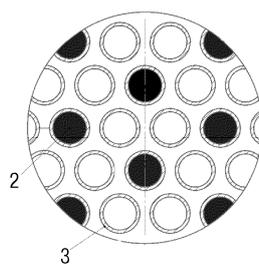
43. Аппарат по п.40, отличающийся тем, что диаметр газоподводящих труб составляет от 50 до 200 мм.

44. Аппарат по п.40, отличающийся тем, что устройство для подачи этилена в аппарат тримеризации включает семь газоподводящих труб, из которых шесть расположены под углом к центральной оси аппарата, а седьмая труба расположена вдоль центральной оси аппарата.

45. Аппарат по п.44, отличающийся тем, что устройство для подачи этилена в аппарат тримеризации включает семь газоподводящих труб, из которых шесть расположены под углом 15° к центральной оси аппарата, а седьмая труба расположена вдоль центральной оси аппарата.



Фиг. 1



Фиг. 2

