

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044431**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.25

(21) Номер заявки
202191942

(22) Дата подачи заявки
2019.02.22

(51) Int. Cl. **C07C 7/04** (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ
(ВАРИАНТЫ)**

(43) **2021.11.15**

(86) **РСТ/RU2019/000112**

(87) **WO 2020/171730 2020.08.27**

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

(56) **US-A1-20070161839
WO-A1-2015179337
CN-A-109265309**

(72) Изобретатель:
**Аркатов Олег Леонидович, Липских
Максим Владимирович, Попов
Евгений Анатольевич, Хусаинов
Айрат Фаритович (RU)**

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

(57) Изобретение относится к области олигомеризации олефинов с целью получения линейных α -олефинов, в частности к способу разделения продуктов олигомеризации олефинов с использованием испарителя. Изобретение включает в себя два варианта реализации способа разделения потоков продуктов реакции олигомеризации. В соответствии с первым вариантом реализации изобретения поток продуктов реакции олигомеризации после стадии выделения исходного олефина поступает в испаритель на стадию разделения потока продуктов реакции олигомеризации. В соответствии со вторым вариантом реализации изобретения поток продуктов реакции олигомеризации после стадии выделения исходного олефина разделяют на два потока, первую часть которого направляют в колонну разделения, а вторую часть - в испаритель. Изобретение позволяет минимизировать количество технологического оборудования, загрязненного побочным полимерным продуктом.

B1

044431

044431

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области олигомеризации олефинов, в частности этилена, с целью получения линейных α -олефинов, в частности гексена-1, используемых для производства линейного полиэтилена низкой, средней и высокой плотности, поли- α -олефинов для антитурбулентных присадок и т.д. В частности, изобретение относится к способу разделения продуктов олигомеризации олефинов с использованием испарителя.

Уровень техники

В патенте US 7718838 предложено несколько вариантов разделения потока продуктов реакции олигомеризации. Так, один из вариантов представляет собой способ разделения, который включает выгрузку из реактора олигомеризации реакционной массы, содержащей целевой и побочные продукты реакции олигомеризации, этилен, каталитическую систему. Далее осуществляют введение дезактивирующего агента в линию выгрузки реакционной массы из реактора олигомеризации для дезактивации каталитической системы. После этого реакционную массу, содержащую дезактивированную каталитическую систему, направляют в сепаратор для выделения непрореагировавшего олефина. Оставшуюся после выделения непрореагировавшего этилена реакционную массу направляют в колонну разделения, в которой реакционную массу разделяют на три потока: поток целевого продукта олигомеризации, поток растворителя и поток тяжелых продуктов, включающий побочные продукты реакции олигомеризации, например, C10 олефины, побочный полимерный продукт, а также дезактивированную каталитическую систему. При этом поток тяжелых продуктов может быть направлен в дополнительную колонну разделения с целью выделения C10 олефинов.

В данном способе возникает необходимость в периодической очистке оборудования от побочного полимерного продукта, а также в четком контроле молекулярной массы побочного полимерного продукта, т.к. низкомолекулярный побочный полимерный продукт будет образовывать отложения в оборудовании.

В заявке WO 2015179337 также предложен способ разделения потока продуктов реакции олигомеризации, который включает выгрузку реакционной массы из реактора олигомеризации с последующим введением дезактивирующего агента в линию выгрузки реакционной массы из реактора олигомеризации для дезактивации каталитической системы. Далее реакционную массу, содержащую дезактивированную каталитическую систему, направляют в первое устройство разделения, например, колонну разделения или испаритель, с получением трех потоков: легкого потока, включающего этилен и бутен-1, поток целевого продукта, включающий гексен-1 и/или октен-1, а также растворитель, и тяжелый поток, включающий тяжелые олигомеры C10+, побочный полимерный продукт и дезактивированную каталитическую систему. После этого тяжелый поток направляют во второе устройство разделения, например, в тонкопленочный испаритель, в котором происходит разделение тяжелого потока на поток, преимущественно содержащий тяжелые жидкие олигомеры C10+, и поток, преимущественно содержащий побочный полимерный продукт и дезактивированную каталитическую систему.

В соответствии с данным способом осуществляется направление всего потока, в том числе содержащего побочный полимерный продукт и дезактивированную каталитическую систему, в колонну разделения. Наличие в потоке дезактивированной каталитической системы и побочного полимерного продукта может привести к их отложению на стенках оборудования, а также увеличению энергозатрат на разделение всего потока.

Кроме того, из уровня техники (PERP Report Alpha Olefins 06/07-5, Nexant Inc., 2008, pp. 81-82) известен способ разделения продуктов олигомеризации этилена, который включает следующие стадии:

- a) выгрузку из реактора олигомеризации реакционной массы, включающей растворитель, например, циклогексан, непрореагировавший этилен, гексен-1, C10+ олефины, компоненты каталитической системы и побочный полимерный продукт;
- b) подачу реакционной массы стадии a) в сепаратор, в котором происходит выделение большей части непрореагировавшего этилена с последующей его рециркуляцией в реактор олигомеризации;
- c) оставшийся после выделения этилена поток на стадии b) обрабатывают дезактивирующим агентом, например, 2-этилгексанолом, для дезактивации каталитической системы;
- d) полученный на стадии c) поток, содержащий гексен-1, C10+ олефины, растворитель, дезактивированную каталитическую систему и побочный полимерный продукт, подают в колонну разделения, где происходит разделение на два потока: верхний поток, содержащий гексен-1 и растворитель, например, циклогексан, и нижний поток, содержащий олефины C10+, побочный полимерный продукт и дезактивированную каталитическую систему;
- e) верхний поток со стадии d), содержащий гексен-1 и растворитель, например, циклогексан, направляют в колонну выделения растворителя, в которой происходит отделение растворителя от фракции, преимущественно содержащей гексен-1;
- f) фракцию, преимущественно содержащую гексен-1, со стадии e) направляют на выделение гексена-1;
- g) нижний поток со стадии d), содержащий олефины C10+, побочный полимерный продукт и дезактивированную каталитическую систему, направляют в колонну выделения фракции, преимущественно

содержащей C10 олефины, с получением тяжелой фракции, содержащей побочный полимерный продукт и дезактивированную каталитическую систему.

Недостатком способа является более поздняя подача дезактивирующего агента каталитической системы, что приводит к росту риска отложений побочных продуктов реакции в системе до подачи дезактивирующего агента.

Таким образом, известные из уровня техники способы разделения потока продуктов олигомеризации олефинов являются недостаточно эффективными, и при этом являются дорогостоящими и энергозатратными.

В связи с этим одним из перспективных направлений является разработка эффективного способа разделения потока продуктов реакции олигомеризации олефинов, который будет характеризоваться качественной и полной дезактивацией каталитической системы с целью сокращения протекания побочных реакций вне зоны реактора, предварительным концентрированием побочного полимерного продукта и выводом его из системы с целью исключения образования отложений в оборудовании и снижении энергозатрат на разделение.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка эффективного способа разделения продуктов реакции олигомеризации олефинов, позволяющего минимизировать количество технологического оборудования, загрязненного побочным полимерным продуктом.

Технический результат заключается в исключении присутствия побочного полимерного продукта в узле выделения целевого продукта и возвратного растворителя, а также в максимальном извлечении целевого продукта и растворителя из реакционной массы, и в получении тяжелой фракции (фракции продуктов с более высокой степенью олигомеризации), в частности фракции C8+, очищенной от компонентов каталитической системы и побочного полимерного продукта, что в свою очередь позволяет использовать фракцию C8+ для промывки реактора олигомеризации.

Дополнительным техническим результатом является исключение попадания агента дезактивации каталитической системы в возвратный растворитель.

Данная техническая задача решается и достижение технического результата обеспечивается за счет реализации способа разделения потока продуктов реакции олигомеризации олефинов, в котором одну из стадий осуществляют в испарителе.

В соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения предлагается способ разделения продуктов олигомеризации олефинов, который включает следующую последовательность стадий:

- a) выгрузку реакционной массы из реактора олигомеризации;
- b) осуществление контакта реакционной массы с агентом дезактивации каталитической системы;
- c) выделение из реакционной массы фракции, содержащей исходный олефин, с образованием потока продуктов реакции олигомеризации;
- d) разделение в испарителе потока продуктов реакции олигомеризации на фракцию, преимущественно содержащую целевой α -олефин, и фракцию, содержащую полимер и остатки компонентов каталитической системы;
- e) разделение фракции, преимущественно содержащей целевой α -олефин, полученной на стадии d), на легкую фракцию, в частности C₂-C₄ фракцию, фракцию целевого α -олефина, в частности C₆+ фракцию, и тяжелую фракцию олигомеров, в частности C₈+ фракцию.

В соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения предлагается способ разделения продуктов олигомеризации олефинов, который включает следующую последовательность стадий:

- a) выгрузку реакционной массы из реактора олигомеризации;
- b) осуществление контакта реакционной массы с агентом дезактивации каталитической системы;
- c) выделение из реакционной массы фракции, содержащей исходный олефин, в частности этилен, с образованием потока продуктов реакции олигомеризации;
- c)* направление первой части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии c) на стадию разделения d)*; и направление второй части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии c) на стадию d);
- d)* разделение первой части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии c)* на легкую фракцию, в частности C₂-C₄ фракцию, фракцию целевого α -олефина, в частности C₆+ фракцию и тяжелую фракцию олигомеров, в частности фракцию C₈+, с последующим направлением тяжелой фракции олигомеров, в частности C₈+ фракции на стадию d);
- d) разделение в испарителе тяжелой фракции олигомеров, в частности C₈+ фракции со стадии d)* и второй части потока продуктов реакции олигомеризации, на фракцию, преимущественно содержащую целевой α -олефин, в частности C₆+, и фракцию, содержащую полимер и остатки компонентов каталитической системы;
- e) разделение фракции, преимущественно содержащей целевой α -олефин, в частности C₆+, полу-

ченной на стадии d), на легкую фракцию, в частности C₂-C₄ фракцию, фракцию целевого α-олефина, в частности C₆+ фракцию и тяжелую фракцию олигомеров, в частности C₈+ фракцию.

Настоящее изобретение позволяет минимизировать количество технологического оборудования, загрязненного побочным полимерным продуктом.

Описание фигур

Для пояснения технических решений, раскрывающих суть настоящего изобретения, представлены фиг. 1, фиг. 2 и фиг. 3.

На фиг. 1 представлена блок-схема, показывающая последовательность стадий в соответствии с первым вариантом реализации настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлена блок-схема, показывающая последовательность стадий в соответствии со вторым вариантом реализации настоящего изобретения.

На фиг. 3 представлена блок-схема, показывающая последовательность стадий в соответствии со сравнительным примером 3.

Подробное описание изобретения

Далее приводится описание различных аспектов реализации настоящего изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением процесс олигомеризации олефинов включает взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего исходный олефин, с каталитической системой, которая содержит 1) источник хрома, 2) азотсодержащий лиганд и 3) алкилалюминий, и, необязательно, соединение цинка.

Согласно настоящему изобретению, 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 группами.

Органические группы X могут содержать от 1 до 20 атомов углерода и представлять собой алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонатную группу, аминогруппу, амидогруппу и др.

Подходящими неорганическими группами X являются галогениды, сульфаты 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) (CrO₂Cl₂) и др.

Азотсодержащий лиганд, входящий в состав каталитической системы, представляет собой органическое соединение, включающее в себя фрагмент пиррольного кольца, то есть пятичленного ароматического кольца с одним атомом азота. Подходящими азотсодержащими лигандами являются пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития C₄H₄NLi, 2-этилпиррол, 2-аллилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол, но без ограничения перечисленными. 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 каталитической системы предпочтительно использование не контактировавших с водой (не гидролизованных) указанных соединений, представленных общими формулами AlR₃, AlR₂X, AlRX₂, AlR₂OR, AlRXOR и/или Al₂R₃X₃, где R - алкильная группа, X - атом галогена. Подходящими алкилалюминиевыми соединениями являются, но не ограничиваются ими: триэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид и/или этилалюминийсесквихлорид или их смеси. Наиболее предпочтительным является использование триэтилалюминия или смеси триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида.

Согласно настоящему изобретению указанная каталитическая система может быть получена путем смешения в углеводородном растворителе источника хрома и азотсодержащего лиганда, с последующим их смешением с алкилалюминием. При этом предпочтительно дополнительно активировать алкилалюминий с помощью СВЧ-облучения (микроволновое облучение).

Смешение компонентов каталитической системы можно осуществлять любым способом, известным в данной области техники. Смешение компонентов каталитической системы осуществляют в течение от 1 мин до 30 мин предпочтительно не менее чем 2 мин, не менее чем 4 мин, не менее чем 8 мин, не менее чем 15 мин, не менее чем 25 мин.

Альтернативно алкилалюминий, который подвергают активации путем СВЧ-облучения, может постепенно подаваться на смешение с другими компонентами каталитической системы непосредственно из емкости, подвергающейся действию СВЧ-облучения, так что время смешения может быть любым удобным временем, без утраты облучаемым компонентом особых свойств, приобретаемых под действием СВЧ-излучения.

Порядок смешения компонентов каталитической системы может быть любым. Предпочтительно, алкилалюминий добавляют к смеси источника хрома и азотсодержащего лиганда. Смешение компонентов осуществляют в присутствии углеводородного растворителя в любом подходящем устройстве, известном

из уровня техники, например, в барботажном аппарате, аппарате с мешалкой, статическом смесителе.

Подходящими углеводородными растворителями являются, но не ограничиваются ими: гексен-1, бензол, толуол, этилбензол, ксилол или их смеси. Предпочтительно в качестве растворителя используют ароматические углеводороды, способствующие увеличению стабильности каталитической системы и получению высокоактивной и селективной каталитической системы. Предпочтительно ароматический углеводородный растворитель выбирают из группы, состоящей из толуола, этилбензола или их смесей. Наиболее предпочтительным ароматическим углеводородом является этилбензол.

После осуществления стадии смешения и получения каталитической системы возможно удаление углеводородного растворителя из смеси. Как известно из уровня техники (например, патент RU 2104088), присутствие ароматического углеводорода в реакционной смеси при проведении процесса олигомеризации может снизить активность каталитической системы и увеличить количество побочных продуктов, таких как полимеры. Удаление растворителя можно проводить любым известным способом, например, созданием разрежения (вакуумированием). Однако стоит отметить, что удаление растворителя требуется не всегда. Так, в случае проведения процесса олигомеризации олефинов при повышенных температурах присутствие ненасыщенного углеводородного растворителя (например, этилбензола) может быть предпочтительным, т.к. при повышенных температурах указанный растворитель повышает стабильность каталитической системы.

СВЧ-облучение алкилалюминия можно осуществлять как в виде соединения как такового, преимущественно в жидком агрегатном состоянии, так и в виде раствора в углеводородном растворителе, например, в гексане, циклогексане, C₁₀-C₁₂ углеводородных фракциях.

В ходе облучения необходимо, чтобы компоненты каталитической системы, которые подвергаются активации, находились в сосуде, прозрачном для СВЧ-излучения, например, в сосуде, изготовленном из стекла, фторопласта, полипропилена.

Используемое СВЧ-излучение может иметь частоту в диапазоне от 0,2 до 20 ГГц. Особенно предпочтительно использование СВЧ-излучения с частотой 2,45 ГГц, которое не создает радиопомех и широко используется в бытовых и промышленных источниках СВЧ-излучения.

Номинальная мощность СВЧ-излучения составляет от 1 Вт до 5000 Вт на 1 г используемого алкилалюминия в пересчете на элементарный алюминий.

Для достижения лучших результатов, предпочтительно, чтобы время облучения составляло от 20 с до 20 мин, предпочтительно 15 мин. Облучение длительностью свыше 20 мин обычно не дает дополнительных преимуществ для свойств получаемой каталитической системы. Облучение длительностью менее 20 с может оказаться недостаточным для существенного изменения свойств компонентов, которые подвергаются активации, что в свою очередь приведет к недостаточному увеличению активности и/или селективности получаемой каталитической системы.

Смешение активированного с помощью СВЧ-облучения (микроволнового облучения) алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом осуществляют спустя не более 3 мин после окончания облучения, предпочтительно не более 1 мин после окончания облучения.

В случае если промежуток времени между смешением облученного алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом составляет 3 мин и более, свойства получаемой каталитической системы значительно ухудшаются по сравнению с системой, в которой указанный промежуток времени составляет менее 1 мин.

Соотношения компонентов каталитической системы 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.

Как указано выше, процесс олигомеризации олефинов в соответствии с настоящим изобретением может осуществляться путем взаимодействия в условиях олигомеризации сырья, содержащего исходный олефин, в присутствии каталитической системы, и, необязательно, соединения цинка.

Соединение цинка может использоваться как в виде индивидуального соединения, так и в смеси с другими соединениями, например, в виде раствора в углеводородах.

Соединение цинка или смесь таких соединений может быть напрямую добавлена в каталитическую систему на стадии ее приготовления или отдельно в реактор олигомеризации.

Соединение цинка используют в качестве дополнительного активатора каталитического центра, в частности хрома. Соединение цинка, с целью увеличения его стабильности, предпочтительно используют в отсутствие видимого и УФ-излучения.

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 олигомеризации.

Соотношение цинк:хром может варьироваться и составлять от 2:1 до 100:1, предпочтительно от 5:1 до 50:1.

Приготовленную в соответствии с настоящим изобретением каталитическую систему вводят в реактор олигомеризации любым известным из уровня техники способом в разбавленном или неразбавленном виде. Предпочтительно осуществлять разбавление каталитической системы углеводородным растворителем. По причинам, изложенным выше, особенно предпочтительно использовать разбавление насыщенным углеводородным растворителем или их смесью. Однако предпочтительно, чтобы содержание ароматических соединений не превышало 2 мас. %.

В качестве растворителя в процессе олигомеризации используют углеводородный растворитель, например, алкан, циклоалкан, смесь различных алканов и/или циклоалканов. В состав углеводородного растворителя могут входить также ненасыщенные углеводороды, такие как олефины или ароматические соединения. Подходящими углеводородными растворителями или компонентами растворителя являются гептан, циклогексан, декан, ундекан, изо-декановая фракция, гексен-1. Предпочтительно в качестве растворителя используют гептан, циклогексан, ундекан, наиболее предпочтительно используют циклогексан или гептан.

В качестве исходного олефина в процессе олигомеризации олефинов используют олефины, представляющие собой этилен (этен), пропилен (пропен) и бутилен (бутен). Предпочтительно в качестве исходного олефина используют этилен (этен).

Процесс олигомеризации олефинов проводят с целью получения продуктов олигомеризации - высших олефинов. Промышленно важными процессами являются процессы получения продуктов олигомеризации - α -олефинов - из этилена. α -Олефины представляют собой соединения с двойной углерод-углеродной связью (C=C) в α -положении.

α -Олефины, получаемые в процессе олигомеризации, могут включать различные C₄-C₄₀ олефины и их смеси. Например, α -олефины, полученные в процессе олигомеризации этилена, могут представлять собой бутен-1, гексен-1, октен-1, децен-1, додецен-1, высшие α -олефины, или их смеси. Предпочтительно процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации этилена с получением целевого α -олефина - гексена-1.

Процесс олигомеризации может быть осуществлен в любом из реакторов, известных из уровня техники. Подходящими реакторами являются реактор с мешалкой непрерывного действия, реактор периодического действия, реактор идеального вытеснения, трубчатый реактор. Реактор может представлять собой газо-жидкостной реактор, например, автоклав с мешалкой, барботажную колонну (барботажный реактор) с прямо- или противотоком подачи газа и жидкости, а также барботажный газлифтный реактор.

В предпочтительном варианте осуществления способа, когда процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации этилена с получением гексена-1, давление этилена варьируют в интервале от 1 до 200 атм, предпочтительно от 10 до 60 атм, наиболее предпочтительно, от 15 до 40 атм. Предпочтительно увеличивать давление этилена для увеличения скорости олигомеризации.

Температура процесса олигомеризации может изменяться в диапазоне от 0 до 160°C, предпочтительно от 40 до 130°C. Наиболее предпочтительно поддерживать температуру в реакторе в диапазоне от 80 до 120°C. При такой температуре побочный полимерный продукт, в частности полиэтилен, не будет осаждаться из раствора, т.е. будет выводиться из реактора в виде раствора, а каталитическая система будет наиболее активной и селективной. Проведение процесса олигомеризации при более высоких температурах (выше 120°C) может привести к дезактивации каталитической системы.

В соответствии с предлагаемым способом время реакции может варьироваться. Время реакции может быть определено как время пребывания сырья и растворителя в реакционной зоне олигомеризации. При использовании проточных реакторов непрерывного действия время реакции может быть определено как среднее время пребывания. Время реакции может варьироваться в зависимости от используемого в качестве сырья олефина, температуры реакции, давления и других параметров процесса. В вариантах осуществления способа время реакции не превышает 24 ч. Время реакции может составлять менее 12 ч, менее 6 ч, менее 3 ч, менее 2 ч, менее 1 ч, менее 30 мин, менее 15 мин, менее 10 мин. Наиболее предпочтительное время реакции составляет от 30 мин до 90 мин.

Согласно предлагаемому способу олефин и каталитическая система могут контактировать с водородом, который подают в реактор олигомеризации и используют в качестве разбавителя. Водород может ускорять реакцию олигомеризации и/или увеличивать активность металлоорганического катализатора. Кроме того, водород может приводить к уменьшению количества образующегося в качестве побочного продукта полимера и тем самым ограничивать осаждение полимера на стенках оборудования.

Процесс олигомеризации олефинов осуществляют в отсутствие воды и кислорода.

Исходный олефин, растворитель и каталитическая система могут быть введены в реактор олигомеризации в любой последовательности. Предпочтительно компоненты вводят в следующей последовательности: растворитель, затем каталитическая система, с последующим дозированием исходного олефина.

Согласно настоящему изобретению реакционная масса, выходящая из реактора, может содержать исходный олефин, каталитическую систему, целевой α -олефин, являющийся целевым олигомером ис-

ходного α -олефина, побочные продукты, растворитель, а также побочный полимерный продукт, который может образовываться в процессе олигомеризации.

Целевой α -олефин может включать изомеры целевого α -олефина, и массовое отношение целевого α -олефина к соответствующим изомерам должно быть по меньшей мере 99,5:0,5.

Реакционная масса, выходящая из реактора, на стадии b) контактирует с агентом дезактивации каталитической системы с получением реакционной массы, содержащей остатки каталитической системы.

Подходящими агентами дезактивации каталитической системы, известными из уровня техники, являются вода, спирты, амины, аминспирты или их смеси, а также различные сорбенты, такие как силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты или их смеси с водой, спиртами, аминами, аминспиртами. В качестве спиртов могут быть использованы, например, метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, *n*-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-*n*-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-*n*-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин или их смеси. Примеры аминспиртов включают этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол, или их смеси.

Предпочтительно в качестве агента дезактивации каталитической системы используют спирты или аминспирты, такие как 2-этилгексанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтанолламин, триэтанолламин, наиболее предпочтительно используют 2-этилгексанол.

Введение агента дезактивации каталитической системы осуществляют в линию выгрузки реакционной массы из реактора олигомеризации. Предпочтительно точка ввода агента дезактивации расположена вблизи реактора олигомеризации. Указанная линия выгрузки реакционной массы из реактора олигомеризации должна иметь минимальное количество застойных зон, пониженное гидравлическое сопротивление для увеличения эффективности дезактивации каталитической системы во избежание осаждения побочного полимерного продукта. Альтернативно агент дезактивации каталитической системы может быть введен в аппарат, в котором осуществляют стадию c) выделения из реакционной массы фракции, содержащей исходный олефин.

После дезактивации каталитической системы реакционная масса, содержащая остатки каталитической системы, поступает на стадию c) выделения исходного олефина.

На стадии c) происходит выделение из реакционной массы, содержащей остатки каталитической системы, легкой фракции, содержащей исходный олефин, с образованием потока продуктов реакции олигомеризации.

Выделение из реакционной массы легкой фракции, содержащей исходный олефин, осуществляют в любом подходящем оборудовании, известном из уровня техники. Примерами такого оборудования являются, но не ограничиваются ими, отстойные аппараты периодического или непрерывного действия, например, отстойные аппараты с переливной стенкой. Размеры и форма отстойного аппарата зависят от концентрации суспензии побочного полимерного продукта и скорости осаждения.

Скорость отстаивания зависит от температуры, так как при изменении температуры суспензии побочного полимерного продукта изменяется ее вязкость.

Процесс выделения осуществляют при температуре от 60 до 120°C, предпочтительно от 70 до 110°C, более предпочтительно при температуре от 80 до 110°C, и давлении от 0 до 60 атм, предпочтительно от 0 до 40 атм, более предпочтительно от 0 до 30 атм.

Выделенная на стадии c) фракция, содержащая исходный олефин, может также содержать C4 фракцию, содержащую бутен-1 и бутен-2, в количестве не более 2 мас.%, предпочтительно не более 1 мас.%, более предпочтительно не более 0,03 мас.%.

Выделенная на стадии c) фракция, содержащая исходный олефин, может быть возвращена в реактор олигомеризации.

Также на стадии c) может происходить отстаивание потока продуктов олигомеризации, при котором наблюдается концентрирование побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы на дне отстойного аппарата с получением осветленной части продуктов реакции олигомеризации, содержащей незначительное количество каталитической системы и побочного полимерного продукта, и концентрированной части продуктов реакции олигомеризации, содержащей основную часть побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы.

В соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения поток продуктов реакции олигомеризации со стадии c) направляют на стадию d) разделения потока продуктов реакции олигомеризации на фракцию, преимущественно содержащую олигомеры, в частности C₆⁺, и фракцию, содержащую побочный полимерный продукт и остатки каталитической системы.

В соответствии с настоящим изобретением стадию d) разделения осуществляют в испарителе. Испаритель может представлять собой, но не ограничивается этим, вертикальные аппараты, такие как пленочный испаритель, роторно-пленочный испаритель. Предпочтительно используют роторно-пленочный испаритель.

Процесс разделения в испарителе осуществляют при температуре от 64 до 175°C, более предпочтительно при температуре от 80 до 150°C, и давлении от 0 до 6 атм изб., предпочтительно от 0 до 3 атм изб., более предпочтительно от 0 до 2 атм изб.

Получаемая на стадии d) фракция, преимущественно содержащая олигомеры, в частности C6+, включает целевой α -олефин, предпочтительно гексен-1 в количестве от 20 до 25 мас.%, остатки легкой фракции, в частности C₂-C₄ фракции, в количестве не более 1 мас.%, растворитель в количестве от 73 до 79 мас.%, и тяжелую фракцию, в частности C8+ фракцию в количестве не более 2 мас.%.

Получаемая на стадии d) фракция, содержащая побочный полимерный продукт и остатки каталитической системы, представляет собой суспензию побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы в продуктах реакции олигомеризации, а также содержит агент дезактивации каталитической системы.

После разделения фракцию, преимущественно содержащую C6+, направляют на стадию e) для разделения на три фракции: легкую фракцию, в частности C₂-C₄ фракцию, фракцию целевого α -олефина, в частности C6+ фракцию, и тяжелую фракцию олигомеров, в частности C8+ фракцию.

Стадию e) осуществляют в любом подходящем аппарате, известном из уровня техники. Примерами таких аппаратов являются, но не ограничиваются ими, выпарная колонна, колонна разделения, снабженная контактными устройствами различных типов.

Процесс разделения на стадии e) осуществляют при температуре от 64 до 140°C, более предпочтительно при температуре от 64 до 120°C, и давлении от 0 до 4 атм, предпочтительно от 0 до 3 атм, более предпочтительно от 0 до 2 атм.

Получаемая на стадии e) легкая фракция, в частности C₂-C₄ фракция включает исходный олефин, предпочтительно этилен, бутен-1 и бутен-2. Указанную легкую фракцию, в частности C₂-C₄, при необходимости, возвращают в реактор олигомеризации.

Получаемая на стадии e) фракция целевого α -олефина, в частности C6+ фракция, включает целевой α -олефин, предпочтительно гексен-1 в количестве от 21 до 27 мас.%, и растворитель. Также фракция целевого α -олефина (в частности C6+ фракция) содержит C8 олефины в количестве 0,25 мас.% и C10 олефины в количестве не более 0,5 мас.%. Фракцию олигомеров (C6+ фракцию) далее направляют на стадию выделения целевого α -олефина, предпочтительно гексена-1.

Получаемая на стадии e) тяжелая фракция олигомеров, в частности C8+, содержит C8 олефины, в том числе, октен-1, C10 олефины, в частности децены.

Тяжелую фракцию олигомеров (в частности C8+ фракцию) далее направляют на стадию выделения целевого α -олефина совместно с фракцией целевого α -олефина (в частности C6+ фракцией) или на стадию выделения целевого α -олефина и в испаритель на стадию d).

Стадию выделения целевого α -олефина осуществляют в ректификационной колонне насадочного или тарельчатого типа. Содержание целевого α -олефина во фракции целевого α -олефина, предпочтительно гексена-1, составляет по меньшей мере 95 мас.%, предпочтительно 97 мас.%, более предпочтительно 99 мас.%. Кубовый продукт, оставшийся после выделения целевого α -олефина, направляют на стадию выделения растворителя.

Стадию выделения растворителя осуществляют в ректификационной колонне насадочного или тарельчатого типа. Предпочтительно выделяемый на данной стадии растворитель возвращают в реактор (возвратный растворитель). Чистота возвратного растворителя составляет по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 99%.

Кубовый продукт стадии выделения возвратного растворителя представляет собой тяжелую фракцию олигомеров (в частности C8+ фракцию), преимущественно содержащую октены в количестве от 95 до 99 мас.%, децены в количестве от 0,5 до 4,7 мас.% и растворитель в количестве не более 2 мас.%. Кроме того, указанный кубовый продукт может содержать небольшое количество агента дезактивации каталитической системы, количество которого не должно превышать 0,005 мас.%, предпочтительно 0,002 мас.%, наиболее предпочтительно 0,0005 мас.%. Указанная тяжелая фракция олигомеров (C8+ фракция) может быть использована для промывки реакционного оборудования для очистки его от осадка побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы.

В соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения поток продуктов реакции олигомеризации со стадии c) направляют на стадию c*), на которой осуществляют направление первой части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии c) на стадию разделения d)*; и осуществляют направление второй части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии c) на стадию d).

На стадии d)* осуществляют разделение первой части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии c)* в колонне разделения на легкую фракцию, в частности C₂-C₄ фракцию, фракцию целевого α -олефина, в частности C6+ фракцию, и тяжелую фракцию олигомеров, в частности фракцию C8+, с последующим направлением тяжелой фракции (в частности C8+ фракции) на стадию d).

В соответствии с настоящим изобретением стадию d)* осуществляют совместно со стадией e).

Стадию d)* и стадию e) осуществляют в любом подходящем аппарате, известном из уровня техники. Примерами таких аппаратов являются, но не ограничиваются ими, выпарная колонна, колонна разде-

ления, снабженная контактными устройствами различных типов.

Процесс разделения на стадиях d)* и e) осуществляют при температуре от 64 до 140°C, более предпочтительно при температуре от 64 до 120°C, и давлении от 0 до 4 атм изб., предпочтительно от 0 до 3 атм изб., более предпочтительно от 0 до 2 атм изб.

Получаемая на стадии d)* и e) легкая фракция, в частности C₂-C₄ фракция, включает исходный олефин, предпочтительно этилен, а также бутен-1 и бутен-2. Указанную легкую фракцию (в частности C₂-C₄ фракцию), при необходимости, возвращают в реактор олигомеризации.

Получаемая на стадии d)* и e) фракция целевого α-олефина, в частности C₆+ фракция, включает целевой α-олефин, предпочтительно гексен-1 в количестве от 21 до 27 мас.%, и растворитель. Также C₆+ фракция содержит C₈ олефины в количестве 0,25 мас.% и C₁₀ олефины в количестве не более 0,5 мас.%. Фракцию целевого α-олефина (в частности C₆+ фракцию) далее направляют на стадию выделения целевого α-олефина, предпочтительно гексена-1.

Получаемая на стадиях d)* и e) тяжелая фракция олигомеров, в частности фракция C₈+, содержит C₈ олефины, в том числе, октен-1, C₁₀ олефины, в частности, децены. Тяжелую фракцию олигомеров (в частности фракцию C₈+) далее направляют на стадию выделения целевого α-олефина или на стадию выделения целевого α-олефина и в испаритель на стадию d).

В соответствии с настоящим изобретением стадию d) разделения осуществляют в испарителе. Испаритель может представлять собой, но не ограничивается этим, вертикальные аппараты, такие как пленочный испаритель, роторно-пленочный испаритель. Предпочтительно используют роторно-пленочный испаритель.

Процесс разделения в испарителе осуществляют при температуре от 64 до 175°C, более предпочтительно при температуре от 80 до 150°C, и давлении от 0 до 6 атм, предпочтительно от 0 до 3 атм, более предпочтительно от 0 до 2 атм.

Получаемая на стадии d) фракция целевого α-олефина, в частности фракция преимущественно содержащая C₆+, включает целевой олигомер α-олефина, предпочтительно гексен-1 в количестве от 20 до 25 мас.%, остатки легкой фракции, предпочтительно C₂-C₄ фракции в количестве не более 1 мас.%, растворитель в количестве от 73 до 79 мас.%, и тяжелую фракцию олигомеров (в частности C₈+ фракцию) в количестве не более 2 мас.%.

Получаемая на стадии d) фракция, содержащая побочный полимерный продукт и остатки каталитической системы, представляет собой суспензию побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы в продуктах реакции олигомеризации, а также содержит агент дезактивации каталитической системы.

После разделения фракцию целевого α-олефина, в частности фракцию, преимущественно содержащую C₆+, направляют на стадию e) для разделения на три фракции: легкую фракцию, в частности C₂-C₄ фракцию, фракцию целевого α-олефина, в частности C₆+ фракцию, и тяжелую фракцию олигомеров, в частности C₈+ фракцию.

Стадию выделения растворителя осуществляют в ректификационной колонне насадочного или тарельчатого типа. Предпочтительно выделяемый на данной стадии растворитель возвращают в реактор (возвратный растворитель). Чистота возвратного растворителя составляет по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 99%.

Кубовый продукт стадии выделения возвратного растворителя представляет собой тяжелую фракцию олигомеров (в частности C₈+ фракцию), преимущественно содержащую октены в количестве не более 17 мас.%, децены в количестве до 81 мас.% и растворитель в количестве не более 2 мас.%. Кроме того, указанный кубовый продукт может содержать небольшое количество агента дезактивации каталитической системы, количество которого не должно превышать 0,005 мас.%, предпочтительно 0,002 мас.%, наиболее предпочтительно 0,0005 мас.%. Указанная C₈+ фракция может быть использована для промывки реакционного оборудования для очистки его от осадка побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы.

Более подробно один из вариантов осуществления настоящего изобретения поясняется фиг. 1, на которой представлена блок-схема процесса олигомеризации олефинов с реализацией способа разделения продуктов олигомеризации по первому варианту реализации настоящего изобретения. В соответствии с фиг. 1 101 - реактор олигомеризации, 102 - отстойный аппарат, 103 - испаритель на стадии d), 104 - аппарат для разделения на стадии e), 105 - колонна выделения целевого α-олефина, 106 - колонна выделения возвратного растворителя.

Согласно представленному способу исходный олефин, в качестве которого предпочтительно используют этилен, растворитель и каталитическую систему (1) подают в реактор олигомеризации 101. Далее реакционная масса (2), полученная в ходе реакции олигомеризации и выходящая из реактора олигомеризации, контактирует с агентом дезактивации каталитической системы (3) с получением реакционной массы, содержащей остатки каталитической системы. После этого, реакционная масса, содержащая остатки каталитической системы, поступает в отстойный аппарат 102, в котором происходит выделение фракции, содержащей исходный олефин (4), с образованием потока продуктов реакции олигомеризации

(5). Фракцию, содержащую исходный олефин (4), необязательно возвращают в реактор олигомеризации. Далее поток продуктов реакции олигомеризации (5) направляют в испаритель 103, в котором осуществляют разделение потока продуктов реакции олигомеризации на фракцию целевого α -олефина (6), в частности преимущественно содержащую C_6+ , и фракцию (7), содержащую побочный полимерный продукт и остатки каталитической системы. После этого фракцию целевого α -олефина (6), преимущественно содержащую C_6+ , направляют в аппарат разделения 104 для разделения на три фракции: C_2 - C_4 фракцию (8), C_6+ фракцию (11) и C_8+ фракцию (поток (9) и/или (10)). C_8+ фракцию (9) совместно с C_6+ фракцией (11) далее направляют на стадию выделения целевого α -олефина (12) в 105 или C_8+ фракцию (10) совместно с C_6+ фракцией (11) направляют на стадию выделения целевого α -олефина (12) в 105 и C_8+ фракцию (10) направляют в испаритель 103. Кубовый продукт (13), оставшийся после выделения целевого α -олефина (12), направляют на стадию выделения растворителя в 106 с получением возвратного растворителя (14) и кубового продукта (15), содержащего фракцию C_8+ .

Второй вариант осуществления настоящего изобретения более подробно поясняется фиг. 2, на которой представлена блок-схема процесса олигомеризации олефинов с реализацией способа разделения продуктов олигомеризации по второму варианту реализации настоящего изобретения. В соответствии с фиг. 2 101 - реактор олигомеризации, 102 - отстойный аппарат, 103 - испаритель на стадии d), 104 - аппарат для разделения на стадии e), 105 - колонна выделения целевого α -олефина, 106 - колонна выделения возвратного растворителя.

Согласно представленному способу исходный олефин (предпочтительно этилен), растворитель и каталитическую систему (1) подают в реактор олигомеризации 101. Далее реакционная масса (2), полученная в ходе реакции олигомеризации и выходящая из реактора олигомеризации, контактирует с агентом дезактивации каталитической системы (3) с получением реакционной массы, содержащей остатки каталитической системы. После этого, реакционная масса, содержащая остатки каталитической системы поступает в отстойный аппарат 102, в котором происходит выделение фракции, содержащей исходный олефин (4), с образованием потока продуктов реакции олигомеризации, который разделяют на два потока (5) и (6). Фракцию, содержащую исходный олефин (4) необязательно возвращают в реактор олигомеризации. Далее первую часть потока продуктов реакции олигомеризации (5) направляют в аппарат разделения 104 для разделения на три фракции: C_2 - C_4 фракцию (7), C_6+ фракцию (8) и C_8+ фракцию (9). Вторую часть потока продуктов реакции олигомеризации направляют в испаритель 103, в котором осуществляют разделение потока продуктов реакции олигомеризации (6) на фракцию целевого α -олефина (10), преимущественно содержащую C_6+ , и фракцию (12), содержащую побочный полимерный продукт и остатки каталитической системы. После этого фракцию целевого α -олефина (10), преимущественно содержащую C_6+ , направляют в аппарат разделения 104 для разделения на три фракции: C_2 - C_4 фракцию (7), C_6+ фракцию (8) и C_8+ фракцию (поток (9) и/или (11)). C_8+ фракцию (11) совместно с C_6+ фракцией (8) далее направляют на стадию выделения целевого α -олефина (13) в 105 или совместно с C_6+ фракцией (8) направляют на стадию выделения целевого α -олефина (13) в 105 и C_8+ фракцию (9) направляют в испаритель 103. Кубовый продукт (14), оставшийся после выделения целевого α -олефина (13), направляют на стадию выделения растворителя в 106 с получением возвратного растворителя (15) и кубового продукта (16), содержащего фракцию C_8+ .

Представленные на фиг. 1 и фиг. 2 схемы являются примерами осуществления настоящего изобретения и не ограничивают его.

Данное изобретение более конкретно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Осуществление изобретения

Растворитель - циклогексан.

Каталитическая система:

1) источник хрома - 2-этилгексаноат хрома (III),

2) лиганд - 2,5-диметилпиррол,

3) алкилалюминий - смесь триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида. Агент дезактивации каталитической системы - 2-этилгексанол.

Пример 1. Разделение потока продуктов реакции олигомеризации этилена по первому варианту реализации.

Циклогексан, предварительно разогретый до температуры 90°C , этилен, предварительно разогретый до температуры 70°C , и каталитическая система с помощью дозирующих насосов поступают в реактор олигомеризации, работающий при давлении 25 атм.

Процесс олигомеризации этилена в гексен-1 осуществляют при температуре 100 - 120°C и давлении 25 атм до степени конверсии этилена приблизительно 50%. Данная реакция является экзотермической и требует использования системы охлаждения реактора олигомеризации.

Реактор представляет собой аппарат по типу вертикального теплообменника со встроенными трубными пучками в количестве, необходимом для отвода тепла реакции тримеризации. В межтрубное пространство реактора подается хладагент. Газ, преимущественно состоящий из этилена, отделяется от жид-

кой реакционной массы, выводится через отдельный штуцер, расположенный вверху сепарационной части реактора, и поступает в теплообменник, где охлаждается хладагентом, и частично конденсируется.

Далее жидкая реакционная масса по двум коллекторам подается самотеком в отстойный аппарат, предназначенный для частичного отделения непрореагировавшего этилена и водорода.

Для дезактивации каталитической системы после реакции олигомеризации в коллектор после реактора до входа реакционной массы в отстойный аппарат дозировочными насосами подается агент дезактивации каталитической системы - 2-этилгексанол.

В отстойном аппарате происходит отведение непрореагировавшего этилена, который возвращают в реактор олигомеризации через узел компримирования. Реакционная масса, содержащая остатки каталитической системы, поступает в роторно-пленочный испаритель, где происходит отделение побочного полимерного продукта, в частности, полиэтилена, остатков каталитической системы и агента дезактивации каталитической системы. Роторно-пленочный испаритель работает при температуре 150°C и давлении от 0,05 до 0,1 атм.

Очищенная от побочного полимерного продукта, в частности, полиэтилена, остатков каталитической системы и агента дезактивации каталитической системы реакционная масса из роторно-пленочного испарителя поступает в выпарную колонну. Выпарная колонна работает при температуре от 64°C до 140°C и давлении 3,5 атм изб.

В выпарной колонне реакционная масса делится на три потока:

фракцию C₂-C₄;

фракцию C₆+, которая поступает на стадию выделения гексена-1;

фракцию C₈+, частично возвращаемую в роторно-пленочный испаритель, и частично направляемую на стадию выделения целевого продукта.

Выделение гексена-1 осуществляют в ректификационной колонне насадочного типа при температуре от 70 до 100°C и давлении 2 атм изб.

Далее фракция C₆+, оставшаяся после выделения гексена-1, поступает на стадию выделения возвратного растворителя.

Стадию выделения возвратного растворителя осуществляют в ректификационной колонне насадочного типа при температуре от 80 до 140°C и давлении 2 атм изб.

Составы потоков представлены в табл. 1.

Пример 2. Разделение потока продуктов реакции олигомеризации этилена по второму варианту реализации.

Циклогексан, предварительно разогретый до температуры 90°C, этилен, предварительно разогретый до температуры 70°C, и каталитическая система с помощью дозировочных насосов поступают в реактор олигомеризации, работающий при давлении 25 атм.

Процесс олигомеризации этилена в гексен-1 осуществляют при температуре 100-120°C и давлении 25 атм до степени конверсии этилена приблизительно 50%. Данная реакция является экзотермической и требует использования системы охлаждения реактора олигомеризации.

Реактор представляет собой аппарат по типу вертикального теплообменника со встроенными трубными пучками в количестве, необходимом для отвода тепла реакции тримеризации. В межтрубное пространство реактора подается хладагент. Газ, преимущественно состоящий из этилена, отделяется от жидкой реакционной массы, выводится через отдельный штуцер, расположенный вверху сепарационной части реактора, и поступает в теплообменник, где охлаждается хладагентом и частично конденсируется.

Далее реакционная масса по двум коллекторам подается самотеком в отстойный аппарат, предназначенный для частичного отделения непрореагировавшего этилена и, в случае использования, водорода.

Для дезактивации каталитической системы после реакции олигомеризации в коллектор после реактора до входа реакционной массы в отстойный аппарат дозировочными насосами подается агент дезактивации каталитической системы - 2-этилгексанол.

В отстойном аппарате происходит отведение непрореагировавшего этилена, который возвращают в реактор олигомеризации через узел компримирования. Также в отстойном аппарате происходит концентрирование побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы на дне аппарата, в результате чего образуется осветленная часть реакционной массы и концентрированная часть реакционной массы.

Осветленная часть реакционной массы из верхней части отстойного аппарата поступает в выпарную колонну. Выпарная колонна работает при температуре от 64°C до 140°C и давлении 3,5 атм изб.

В выпарной колонне осветленная часть реакционной массы делится на три потока:

фракцию C₂-C₄;

фракцию C₆+, которая поступает на стадию выделения гексена-1;

фракцию C₈+, частично возвращаемую в роторно-пленочный испаритель, и частично направляемую на стадию выделения целевого продукта.

Выделение гексена-1 осуществляют в ректификационной колонне насадочного типа при температуре от 70 до 100°C и давлении 2 атм изб.

Далее фракция С6+, оставшаяся после выделения гексена-1, поступает на стадию выделения возвратного растворителя.

Стадию выделения возвратного растворителя осуществляют в ректификационной колонне насадочного типа при температуре от 80 до 140°C и давлении 2 атм изб.

Фракция С8+ направляется в роторно-пленочный испаритель, где происходит дополнительное отделение фракции С8+, которая возвращается в выпарную колонну и далее с общим потоком фракции С6+ поступает на стадию выделения гексена-1. Роторно-пленочный испаритель работает при температуре 150°C и давлении от 0,05 до 0,1 атм.

Концентрированная часть реакционной массы, содержащая побочный полимерный продукт и остатки каталитической системы, поступает в роторно-пленочный испаритель, где происходит отделение побочного полимерного продукта, в частности, полиэтилена, остатков каталитической системы и агента дезактивации каталитической системы.

Очищенная от побочного полимерного продукта, в частности, полиэтилена, остатков каталитической системы и агента дезактивации каталитической системы реакционная масса из роторно-пленочного испарителя поступает в выпарную колонну. Выпарная колонна работает при температуре от 64°C до 140°C и давлении 3,5 атм изб.

Составы потоков представлены в табл. 2.

При использовании способов разделения потока продуктов реакции олигомеризации, приведенных в примерах 1 и 2, исключается присутствие побочного полимерного продукта на стадии выделения целевого продукта (табл. 1, поток товарного гексена-1 (12) из аппарата 105 и табл. 2, поток товарного гексена-1 (13) из аппарата 105, содержание побочного полимерного продукта 0 мас.%) и стадии выделения возвратного растворителя (Табл. 1, поток возвратного растворителя (14) из аппарата 106 и табл. 2, поток возвратного растворителя (15) из аппарата 106, содержание побочного полимерного продукта 0 мас.%), обеспечивается максимальное извлечение гексена-1 (содержание гексена-1 - табл. 1, в потоке товарного гексена-1 (12) и табл. 2, в потоке товарного гексена-1 (13) - составляет 99,01 мас.%) и возвратного растворителя (содержание циклогексана - табл. 1, в потоке возвратного растворителя (14) и табл. 2, в потоке возвратного растворителя (15) составляет 99,5 мас.%) из реакционной массы, обеспечивается получение фракции С8+, очищенной от компонентов каталитической системы и побочного полимерного продукта (содержание побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы составляет 0 мас.% - поток фракции С8+ (15) (табл. 1) и (16) (табл. 2), что в свою очередь позволяет использовать фракцию С8+ для промывки реактора олигомеризации.

Таблица 1

Составы потоков по примеру 1

Компоненты/Компоненты	Реакционная масса (2) из 101 в 102	Реакционная масса (3) из 102 в 103	Поток (11) из 104 в 105	Поток (9) из 104 в 105	Поток (6) из 103 в 104	Товарный гексен-1 (12) из 105	Поток (13) из 105 в 106	Возвратный растворитель (14) из 106	С8+ (15) из 106
	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.
водород	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
этилен	34,07	6,30	0,19	0,00	6,30	0,00	0,00	0,00	0,00
1-бутен	0,04	0,04	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
гексен-1	14,40	20,15	20,80	14,70	20,71	99,01	0,40	0,41	0,00
циклогексан	49,37	70,56	77,40	80,79	72,06	0,32	96,91	99,50	0,05
цис-2-гексен	0,10	0,14	0,15	0,07	0,14	0,57	0,03	0,04	0,00
транс-2-гексен	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,10	0,01	0,01	0,00
этилбензол	0,24	0,35	0,36	0,90	0,22	0,00	0,45	0,03	16,28
1-октен	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,02	0,13
децены	0,98	1,42	1,00	2,50	0,40	0,00	1,72	0,00	77,67
тетрадецены	0,19	0,27	0,05	1,00	0,10	0,00	0,15	0,00	5,87
Остатки каталитической системы	0,08	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-этилгексанол	0,43	0,62		0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,01

Побочный полимерный продукт	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Давление атм изб.	23	4	2	2	-0,2	2	1	3	1
Температура, °С	99,1	83,6	116,5	116,5	162,1	40,0	96,6	89,9	60,0

Таблица 2

Составы потоков по примеру 2

Компоненты	Реакционная масса (2) из 101 в 102	Реакционная масса (5) из 102 в 104	Поток (8) из 104 в 105	Поток (9) из 104 в 103	Поток (10) из 103 в 104	Поток (12) из 103	Поток (8) в 105	Товарный гексен-1 (13) из 105	Поток (14) из 105 в 106	Возвратный растворитель (15) из 106	С8+ (16) из 106
	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.
водород	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
этилен	34,07	6,30	0,19	0,04	0,03	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
1-бутен	0,04	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
гексен-1	14,40	20,15	20,54	9,47	14,64	0,00	21,39	99,01	0,40	0,41	0,00
циклогексан	49,37	70,56	76,98	52,86	83,07	0,00	76,16	0,32	96,91	99,50	0,05
цис-2-гексен	0,10	0,14	0,15	0,07	0,07	0,07	0,15	0,57	0,03	0,04	0,00
транс-2-гексен	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,10	0,01	0,01	0,00
этилбензол	0,24	0,35	0,36	0,90	0,31	1,93	0,36	0,00	0,45	0,03	16,28
1-октен	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,05	0,02	0,00	0,02	0,02	0,13
децены	0,98	1,42	1,37	7,85	1,32	19,36	1,35	0,00	1,72	0,00	77,67
тетрадецены	0,19	0,27	0,12	6,85	0,37	18,31	0,12	0,00	0,15	0,00	5,87
Остатки каталитической системы	0,08	0,12	0,00	4,88	0,00	8,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-этилгексанол	0,43	0,62	0,24	16,83	0,14	46,22	0,24	0,00	0,30	0,00	0,01
Побочный полимерный продукт	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Давление атм изб.	23	4	4	4	3	-0,2	2	2	1	3	1
Температура, °С	99,1	83,6	127,5	145,7	66,4	162,1	116,5	40,0	96,6	89,9	60,0

Пример 3 (сравнительный). Разделение потока продуктов реакции олигомеризации этилена без использования стадии д).

Детально последовательность стадий по данному примеру 3 представлена на фиг. 3.

Циклогексан, предварительно разогретый до температуры 90°C, этилен, предварительно разогретый до температуры 70°C, и каталитическая система с помощью дозирующих насосов поступают (1) в реактор олигомеризации (201), работающий при давлении 25 атм.

Процесс олигомеризации этилена в гексен-1 осуществляют при температуре 100-120°C и давлении 25 атм до степени конверсии этилена приблизительно 50%. Данная реакция является экзотермической и требует использования системы охлаждения реактора олигомеризации.

Реакторы представляют собой аппараты по типу вертикального теплообменника со встроенными трубными пучками в количестве, необходимом для отвода тепла реакции тримеризации. В межтрубное пространство реакторов подается хладагент. Газ, преимущественно состоящий из этилена, отделяется от жидкой реакционной массы, выводится через отдельный штуцер, расположенный сверху сепарационной части реакторов, и поступает в теплообменник, где охлаждается хладагентом, и частично конденсируется.

Далее реакционная масса (2) по двум коллекторам подается самотеком в отстойный аппарат (202), предназначенный для частичного отделения непрореагировавшего этилена (4) и, в случае использования, водорода.

Для дезактивации каталитической системы после реакции олигомеризации в коллекторы после реакторов до входа реакционной массы в отстойный аппарат дозирующими насосами подается агент дезактивации каталитической системы (3) - 2-этилгексанол.

Реакционная масса (5), содержащая остатки каталитической системы, поступает в систему фильтрации (203) для отделения побочного полимерного продукта и остатков каталитической системы (6).

После прохождения системы фильтрации реакционная масса (7) поступает в ректификационную колонну (204). Ректификационная колонна предназначена для выделения из реакционной массы этилена и водорода (8).

Далее реакционная масса (9), очищенная от этилена и водорода, из кубовой части ректификационной колонны направляется в ректификационную колонну (205) выделения целевого продукта - гексена-1. Выделение гексена-1 осуществляют в ректификационной колонне насадочного типа при температуре от 70 до 100°C и давлении 2 атм изб. В верхней части колонны выделяется гексен-1 (10), кубовый продукт (11) поступает на ректификационную колонну (206) выделения возвратного растворителя (12). Из нижней части колонны выделяется кубовый продукт (13), содержащий фракцию C8+. Стадию выделения возвратного растворителя осуществляют в ректификационной колонне насадочного типа при температуре от 80 до 140°C и давлении 2 атм изб.

При этом, при пуске установки практически сразу происходит отложение побочного полимерного продукта на стенках оборудования, включая ректификационные колонны и их элементы, происходит резкое снижение эффективности работы колонн, что не позволяет получить достоверные данные по составам потоков и о качестве работы оборудования.

Таким образом, вследствие недостаточного времени пребывания реакционной массы с растворенным побочным полимерным продуктом в отстойном аппарате, большая часть побочного полимерного продукта (до 0,5 мас.% от массы всего потока) поступает в колонну выделения этилена и водорода, и далее в колонны выделения гексена-1 и возвратного растворителя, в результате чего происходят периодические остановы насосного оборудования при забивке побочным полимерным продуктом (1 и более раз в сутки). Также часть побочного полимерного продукта попадает в насадочную часть ректификационной колонны, осажается на поверхности элементов насадки, что приводит к резкому снижению эффективности разделения реакционной массы, так что оказывается возможным либо выделять возвратный растворитель нужного качества за счет снижения качества продукта вплоть до 20%, либо выделять целевой продукт нужного качества и растворитель, содержащий до 20% продукта, а также приводит к снижению до 50% производительности ректификационной колонны.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ разделения продуктов олигомеризации олефинов, который включает следующую последовательность стадий:

- a) выгрузку реакционной массы из реактора олигомеризации;
- b) осуществление контакта реакционной массы с агентом дезактивации каталитической системы;
- c) выделение из реакционной массы, содержащей остатки каталитической системы, легкой фракции, содержащей исходный олефин, с образованием потока продуктов реакции олигомеризации;
- d) разделение в испарителе потока продуктов реакции олигомеризации на фракцию, содержащую целевой α -олефин, и фракцию, содержащую полимер и остатки компонентов каталитической системы;
- e) разделение фракции, содержащей целевой α -олефин, полученной на стадии d), на легкую фракцию, фракцию целевого α -олефина и тяжелую фракцию олигомеров.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного олефина используют этилен.

3. Способ по любому из пп.1, 2, отличающийся тем, что олигомеризация олефина представляет собой тримеризацию олефина.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что тримеризация олефина представляет собой тримеризацию этилена.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что фракция, содержащая целевой α -олефин, представляет собой C6+ фракцию.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что легкая фракция представляет собой C₂-C₄ фракцию.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что тяжелая фракция олигомеров представляет собой C8+ фракцию.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученная на стадии e) фракция целевого α -олефина включает гексен-1.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что из полученной на стадии e) фракции целевого α -олефина выделяют гексен-1.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученную на стадии e) тяжелую фракцию олигомеров направляют на стадию выделения целевого α -олефина или на стадию выделения целевого α -олефина и в испаритель.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что выделенную на стадии c) фракцию, содержащую исходный олефин, направляют в реактор олигомеризации.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что выделенную на стадии d) фракцию, содержащую целевой α -олефин, направляют в колонну разделения.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что фракцию, содержащую целевой α -олефин, разделяют на легкую фракцию, фракцию целевого α -олефина и тяжелую фракцию олигомеров.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что испаритель представляет собой пленочный испаритель или роторно-пленочный испаритель.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что испаритель представляет собой роторно-пленочный испаритель.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при температуре от 64 до 175°C.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при температуре от 80 до 150°C.

18. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при давлении от 0 до 6 атм изб.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при давлении от 0 до 3 атм изб.

20. Способ по п.18, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при давлении от 0 до 2 атм изб.

21. Способ разделения продуктов олигомеризации олефинов, который включает следующую последовательность стадий:

а) выгрузку реакционной массы из реактора олигомеризации;

б) осуществление контакта реакционной массы с агентом дезактивации каталитической системы;

с) выделение из реакционной массы, содержащей остатки каталитической системы, легкой фракции, содержащей исходный олефин, с образованием потока продуктов реакции олигомеризации;

с)* направление первой части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии с) в колонну разделения; и направление второй части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии с) на стадию d);

д)* разделение первой части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии с)* в колонне разделения на легкую фракцию, фракцию целевого α -олефина и тяжелую фракцию олигомеров, с последующим направлением тяжелой фракции олигомеров на стадию d);

д) разделение в испарителе тяжелой фракции олигомеров со стадии d)* и второй части потока продуктов реакции олигомеризации на фракцию, содержащую целевой α -олефин, и фракцию, содержащую полимер и остатки компонентов каталитической системы;

е) разделение фракции, содержащей целевой α -олефин, полученной на стадии d), и первой части потока продуктов реакции олигомеризации со стадии с) на легкую фракцию, фракцию целевого α -олефина и тяжелую фракцию олигомеров.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что в качестве исходного олефина используют этилен.

23. Способ по п.21 или 22, отличающийся тем, что олигомеризация олефина представляет собой тримеризацию олефина.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что тримеризация олефина представляет собой тримеризацию этилена.

25. Способ по п.24, отличающийся тем, что фракция, содержащая целевой α -олефин, представляет собой C₆+ фракцию.

26. Способ по п.24, отличающийся тем, что легкая фракция представляет собой C₂-C₄ фракцию.

27. Способ по п.24, отличающийся тем, что тяжелая фракция олигомеров представляет собой C₈+ фракцию.

28. Способ по п.21, отличающийся тем, полученная на стадии е) фракция целевого α -олефина включает гексен-1.

29. Способ по п.21, отличающийся тем, что из полученной на стадии е) фракции целевого α -олефина выделяют гексен-1.

30. Способ по п.21, отличающийся тем, что полученную на стадии е) тяжелую фракцию олигомеров направляют на стадию выделения целевого α -олефина или на стадию выделения целевого α -олефина и в испаритель.

31. Способ по п.21, отличающийся тем, что выделенную на стадии с) фракцию, содержащую исходный олефин, возвращают в реактор олигомеризации.

32. Способ по п.21, отличающийся тем, что выделенную на стадии d) фракцию, содержащую целевой α -олефин, направляют в колонну разделения.

33. Способ по п.32, отличающийся тем, что фракцию, содержащую целевой α -олефин, разделяют на легкую фракцию, фракцию целевого α -олефина и тяжелую фракцию олигомеров.

34. Способ по п.21, отличающийся тем, что испаритель представляет собой пленочный испаритель или роторно-пленочный испаритель.

35. Способ по п.34, отличающийся тем, что испаритель представляет собой роторно-пленочный испаритель.

36. Способ по п.21, отличающийся тем, что стадию d)* и стадию е) проводят совместно.

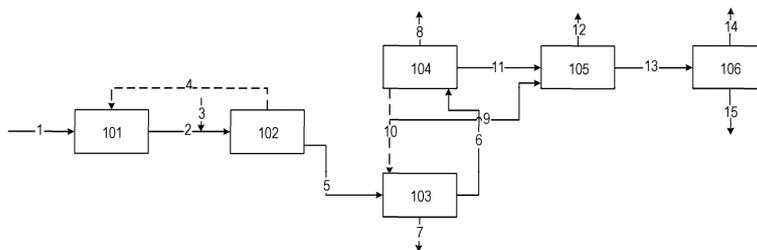
37. Способ по п.21, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при температуре от 64 до 175°C.

38. Способ по п.21, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при температуре от 80 до 150°C.

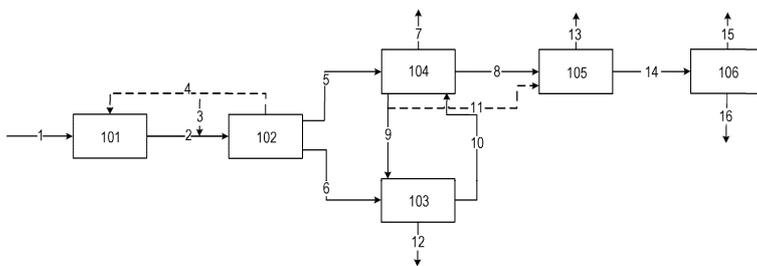
39. Способ по п.21, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при давлении от 0 до 6 атм изб.

40. Способ по п.39, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при давлении от 0 до 3 атм изб.

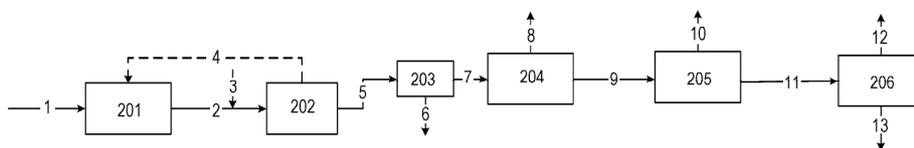
41. Способ по п.39, отличающийся тем, что стадию d) осуществляют при давлении от 0 до 2 атм изб.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

