

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391616 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.09.01

(51) Int. Cl. C07C 7/04 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)
C07C 5/25 (2006.01)
C07C 11/113 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.12.20

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ 1-ГЕКСЕНА

(31) 20217807.5

(72) Изобретатель:

(32) 2020.12.30

Азам Шахид, Аль-Хамдан
Абдулмаджид Мохаммед, Аль-Анази
Мохаммед Фахад, Баварет Бандер,
Гхош Ашим Кумар, Чакраборти
Дебашис, Паул Сомак, Дешмукх
Раджан В, Эйсса Ахмед Хуссейн,
Маргалани Омар А, Личчулли
Себастьяно (IN)

(33) EP

(86) PCT/EP2021/086813

(87) WO 2022/144208 2022.07.07

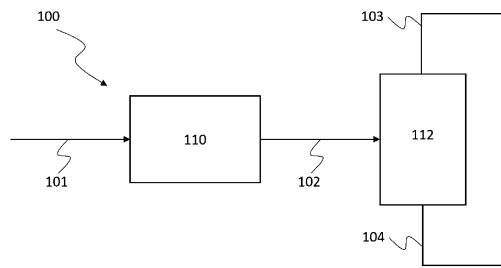
(71) Заявитель:

САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИС
Б.В. (NL)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Раскрыт способ очистки 1-гексена. Способ может включать приведение в контакт первого потока, содержащего 1-гексен и 2-этил-1-бутен, с катализатором изомеризации, содержащим оксид алюминия, оксид кремния-оксид алюминия, цеолит или ионообменную смолу или любые их комбинации, в условиях, достаточных для селективной изомеризации по меньшей мере части 2-этил-1-бутена в 3-метил-2-пентен и образования второго потока, содержащего 1-гексен и 3-метил-2-пентен, и разделение второго потока на третий поток, содержащий 1-гексен, и четвертый поток, содержащий 3-метил-2-пентен.



202391616
A1

202391616
A1

СПОСОБ ОЧИСТКИ 1-ГЕКСЕНА

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Настоящая заявка испрашивает приоритет согласно заявке на европейский патент № 20217807.5, поданной 30 декабря 2020 года, которая полностью включена в настоящий документ посредством ссылки.

А. Область техники

[0001] Изобретение в целом относится к системам и способам очистки 1-гексена.

В. Описание уровня техники

[0002] 1-гексен представляет собой α -олефиновое соединение, потребность в котором постоянно растет. Например, 1-гексен можно применять для получения различных особо значимых химических веществ, таких как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). ПЭВП и ЛПЭНП имеют множество промышленных применений.

[0003] 1-гексен обычно получают при помощи альфа-олефиновых способов путем тримеризации этилена. Однако 1-гексен только до определенного уровня чистоты, такого как менее 99,5 масс. %, может быть получен при помощи традиционных альфа-олефиновых способов. Например, в US20120310025A1 раскрыт способ получения 1-гексена путем тримеризации этилена. Способами, раскрытыми в указанном изобретении, получают 1-гексен чистотой до 97,2 масс. %.

[0004] Были предприняты другие попытки получения 1-гексена (см., например, US8084659B2, CN104549351B, US4236037A, RU2206557C1, US7355087B2, US4104321A, US5057638A). Часто эти способы могут страдать недостатками, заключающимися в повышенных затратах и/или эксплуатационной неэффективности, связанных с каталитическими композициями, условиями обработки и/или низкими результатами очистки 1-гексена.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0005] Было сделано обнаружение, которое обеспечивает решение по меньшей мере одной или более проблемы, связанной с получением 1-гексена высокой чистоты. Тримеризация этилена в способе производства альфа-олефина может давать, наряду с 1-гексеном, 2-этил-1-бутен в качестве побочного продукта. 2-этил-1-бутен имеет

температуру кипения, близкую к 1-гексену, что может затруднить его отделение от 1-гексена с помощью традиционных способов перегонки. Таким образом, традиционные способы разделения, применяемые для очистки продуктов тримеризации этилена, могут приводить к получению 1-гексена, чистого только до определенных процентных значений. В одном аспекте настоящего изобретения был обнаружен катализатор, содержащий активированный оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, цеолит и/или ионообменную смолу, который можно применять для селективной изомеризации 2-этил-1-бутена в присутствии 1-гексена. 2-этил-1-бутен может быть изомеризован в цис- и транс-3-метил-2-пентен. Цис- и транс-3-метил-2-пентен имеют температуры кипения, достаточно отличающиеся от 1-гексена, что может способствовать отделению изомеров от 1-гексена и получению более очищенного потока продукта 1-гексена. В некоторых аспектах поток продукта 1-гексена может иметь чистоту, равную или превышающую 99,5 масс. % 1-гексена. Катализаторы и способы согласно настоящему изобретению можно применять без снижения общего выхода 1-гексена.

[0006] Согласно одному аспекту настоящего изобретения описан способ очистки 1-гексена. Способ может включать i) приведение первого потока, содержащего 1-гексен и 2-этил-1-бутен, в контакт с катализатором изомеризации в условиях, достаточных для селективной изомеризации по меньшей мере части 2-этил-1-бутена в 3-метил-2-пентен и образования второго потока, содержащего 1-гексен и 3-метил-2-пентен, и ii) разделение второго потока на третий поток, содержащий 1-гексен, и четвертый поток, содержащий 3-метил-2-пентен. Если не указано иное, 3-метил-2-пентен относится к цис- и транс-3-метил-2-пентену. Температура кипения 1-гексена и 2-этил-1-бутена составляет 63,4 °C и 64,5 °C соответственно, тогда как цис- и транс-3-метил-2-пентен могут иметь температуру кипения 67,6 °C и 70,4 °C соответственно. Эти различия в температурах кипения между 3-метил-2-пентеном и 1-гексеном могут помочь отделить 3-метил-2-пентен от продукта 1-гексена. В некоторых аспектах первый поток может вступать в контакт с катализатором изомеризации при температуре от 40 °C до 100 °C, предпочтительно от 40 °C до 60 °C, давлении от 1 бар до 10 бар или часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ) от 0,5 ч⁻¹ до 10 ч⁻¹ или любой комбинации указанных условий. Второй поток может быть разделен на третий поток и четвертый поток путем перегонки. В некоторых аспектах второй поток можно перегонять при температуре от 55 °C до 75 °C и/или давлении от 0 бар до 3 бар.

[0007] В некоторых аспектах первый поток может быть получен в линейном альфа-олефиновом способе. Линейный альфа-олефиновый способ может представлять собой линейный альфа-олефиновый способ полного диапазона и/или целевой 1-гексеновый способ. Линейный альфа-олефиновый способ может включать тримеризацию этилена с получением 1-гексена. В некоторых аспектах продукт реакции тримеризации этилена может быть очищен посредством одной или более стадий с получением первого потока. Первый поток может содержать 1-гексен, 2-этил-1-бутен, необязательно гексан и необязательно один или более других изомеров 1-гексена. В некоторых аспектах первый поток может содержать от 90 масс. % до 99,5 масс. % 1-гексена, от 0,3 масс. % до 1,5 масс. % 2-этил-1-бутена, необязательно от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и необязательно от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена. В некоторых аспектах второй поток может содержать от 90 масс. % до 99,5 масс. % 1-гексена, от 0,05 масс. % до 0,5 масс. % 2-этил-1-бутена, от 0,3 масс. % до 1,5 масс. % 3-метил-2-пентена, необязательно от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и необязательно от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена. 3-метил-2-пентен во втором потоке может быть получен путем изомеризации 2-этил-1-бутена.

[0008] Третий поток может содержать по меньшей мере 99,5 масс. %, например, от 99,5 масс. % до 99,9 масс. % или от 99,5 масс. % до 99,8 масс. % 1-гексена. Не относящиеся к 1-гексену примеси в третьем потоке могут составлять менее 0,5 масс. %, например, от 0 до 0,3 масс. % 2-этил-1-бутена, от 0 до 0,3 масс. % 3-метил-2-пентена, от 0 до 0,3 масс. % другого изомера(ов) и от 0 до 0,1 масс. % гексана. В некоторых аспектах необязательные один или более других изомеров 1-гексена могут содержать цис-2-гексен, транс-2-гексен, цис-3-гексен и/или транс-3-гексен.

[0009] Катализатор изомеризации может содержать оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, цеолит и/или ионообменную смолу. В некоторых аспектах катализатор изомеризации может быть загружен в виде слоистого слоя в реактор изомеризации, например, реактор, в котором проводят реакцию изомеризации, с различными комбинациями массовых соотношений оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида кремния-оксида алюминия, цеолита и/или ионообменной смолы. В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать оксид алюминия. Применяемый оксид алюминия может иметь различные формы, неограничивающие формы включают гранулы, экструдаты или тому подобное. В некоторых аспектах оксид алюминия может представлять собой формованный оксид

алюминия (например, гранулы и/или экструдат) со средним размером частиц от 1 мм до 8 мм. В некоторых аспектах оксид алюминия может представлять собой активированный оксид алюминия. В некоторых аспектах оксид алюминия, например, активированный оксид алюминия, может содержать модификатор. В некоторых аспектах оксид алюминия, например, активированный оксид алюминия, может иметь площадь поверхности от 200 м²/г до 550 м²/г. В некоторых аспектах оксид алюминия может содержать аморфный оксид алюминия. В некоторых аспектах оксид алюминия может содержать аморфный гамма-оксид алюминия. В некоторых аспектах оксид алюминия может содержать гамма-оксид алюминия и/или смешаннофазный оксид алюминия, содержащий модификатор. Применяемый модификатор оксида алюминия может изменять физические и химические свойства оксида алюминия, что приводит к изменению свойств в качестве адсорбента и катализатора. В некоторых аспектах модификатор может содержать материалы кислой природы, такие как цеолитные материалы. Оксид алюминия может иметь по меньшей мере одно или любую комбинацию или все свойства оксида алюминия, описанные в настоящем документе.

[0010] В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать цеолит. В некоторых аспектах цеолит может иметь структуру, содержащую 10- или 12-членные кольцевые поры. В некоторых аспектах цеолит может представлять собой феррьерит, ZSM-23, ZSM-11, ZSM-5, цеолит Y, цеолит бета или любую их комбинацию. В некоторых аспектах цеолит может иметь молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃ от 2 до 1000, предпочтительно от 5 до 1000, более предпочтительно от 20 до 1000, еще более предпочтительно от 150 до 1000, а также предпочтительно от 45 до 280, включая все диапазоны между ними и диапазоны между всеми конечными точками, например, диапазон от 2 до 5, или от 5 до 20, или от 45 до 1000 и т. д. В некоторых аспектах цеолит может представлять собой H-форму, например, кислотную форму цеолита. В некоторых аспектах цеолит может быть сформирован для получения формованного тела, например, экструдата. В некоторых аспектах цеолит может содержать связующее вещество. В некоторых конкретных аспектах цеолит, такой как формованный цеолит, может содержать от 10 масс. % до 90 масс. % связующего вещества. Связующее вещество может представлять собой оксид алюминия, оксид кремния, глину или любые их комбинации. В некоторых конкретных аспектах связующее вещество может представлять собой оксид алюминия. Цеолит может иметь по меньшей мере одно или любую комбинацию или все свойства цеолита, описанные в настоящем документе. В

некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать цеолитный катализатор и катализатор на основе оксида алюминия. Цеолитный катализатор может содержать цеолит, описанный в настоящем документе. Катализатор на основе оксида алюминия может содержать оксид алюминия, описанный в настоящем документе. В некоторых конкретных аспектах катализатор изомеризации может содержать смесь, содержащую цеолитный катализатор и катализатор на основе оксида алюминия в соотношении масс. % от 10:1 до 1:10. В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать ионообменную смолу. Ионообменная смола может содержать кислотную группу сульфоновой кислоты. В некоторых конкретных аспектах ионообменная смола может представлять собой ионообменную смолу на основе полистирола, содержащую кислотную сульфоновую группу. В некоторых конкретных аспектах ионообменная смола может представлять собой кислотные катионные ионообменные смолы с макропористой полистирольной матрицей и функциональными группами сульфоновой кислоты. В некоторых конкретных аспектах ионообменная смола может представлять собой кислотные катионные ионообменные смолы с макропористой стирол-дивинилбензольной матрицей и функциональными группами сульфоновой кислоты. В некоторых аспектах ионообменная смола может находиться в водородной форме. Некоторые аспекты относятся к катализатору изомеризации, описанному в настоящей заявке.

[0011] Другие варианты реализации изобретения обсуждаются в настоящей заявке. Любой вариант реализации, обсуждаемый в отношении одного аспекта изобретения, также относится к другим аспектам изобретения, и наоборот. Каждый вариант реализации, описанный в настоящем документе, следует понимать как варианты реализации настоящего изобретения, которые применимы к другим аспектам настоящего изобретения. Следует иметь в виду, что любой вариант реализации, обсуждаемый в настоящем документе, может быть реализован в отношении любого способа или композиции согласно настоящему изобретению, и наоборот. Кроме того, композиции и системы согласно настоящему изобретению можно применять для достижения способов согласно настоящему изобретению.

[0012] Ниже приведены определения различных терминов и выражений, используемых в настоящем описании.

[0013] Термины «около» или «приблизительно» определены как близкие, как понятно специалисту в данной области техники. В одном неограничительном варианте

реализации указанные термины определены как находящиеся в пределах 10 %, предпочтительно в пределах 5 %, более предпочтительно в пределах 1 % и наиболее предпочтительно в пределах 0,5 %.

[0014] Термины «масс. %», «об. %» или «мол. %» относятся к массовой доле компонента, объемной доле компонента или молярной доле компонента, соответственно, в расчете на общую массу, общий объем материала или общее число моль, которые включает компонент. В неограничительном примере 10 граммов компонента в 100 граммах материала составляют 10 масс. % компонента.

[0015] Температура кипения, описанная в настоящем документе, представляет собой температуру кипения соответствующих соединений при стандартном атмосферном давлении (например, 760 мм рт. ст.).

[0016] Термин «по существу» и его варианты определены как включающие диапазоны в пределах 10 %, в пределах 5 %, в пределах 1 % или в пределах 0,5 %.

[0017] Термины «ингибирование» или «снижение», или «предотвращение», или «устранение», или любые варианты этих терминов при использовании в формуле изобретения и/или описании изобретения включают любое измеримое снижение или полное ингибирование для достижения желаемого результата.

[0018] Термин «эффективный», используемый в описании и/или формуле изобретения, означает достаточный для достижения желаемого, ожидаемого или предполагаемого результата.

[0019] Использование слов в единственном числе в сочетании с любым из терминов «содержащий», «включающий», «закрывающий в себе» или «имеющий» в формуле изобретения или описании изобретения может означать «один», но оно также согласуется со значением «один или более», «по меньшей мере один» и «один или более чем один».

[0020] Выражение «и/или» означает и или или. Для иллюстрации, А, В и/или С включают: Только А, только В, только С, комбинация А и В, комбинация А и С, комбинация В и С или комбинация А, В и С. Другими словами, «и/или» действует как включающее или.

[0021] Слова «содержащий» (и любая форма содержащего, такая как «содержать» и «содержит»), «имеющий» (и любая форма имеющего, такая как «иметь» и «имеет»),

«включающий» (и любая форма включающего, такая как «включать» и «включает») или «закрывающий в себе» (и любая форма заключающего, такая как «закрывает» и «закрывает») являются инклюзивными или открытыми и не исключают дополнительные, не перечисленные элементы или стадии способа.

[0022] Способ и системы согласно настоящему изобретению могут «содержать», «состоять по существу из» или «состоять из» конкретных ингредиентов, компонентов, композиций, стадий *и т. д.*, раскрытых в настоящем описании. Что касается переходного выражения «состоящий по существу из», в одном неограничивающем аспекте, основной и новой характеристикой способов и систем согласно настоящему изобретению являются их способности очищать 1-гексен от 2-этил-1-бутена, имеющего температуру кипения, близкую к температуре кипения 1-гексена.

[0023] В контексте настоящего изобретения ниже описано по меньшей мере двадцать вариантов реализации. Вариант реализации 1 представляет собой способ очистки 1-гексена. Способ включает стадии приведения в контакт первого потока, содержащего 1-гексен и 2-этил-1-бутен, с катализатором изомеризации, содержащим модифицированный оксид алюминия, оксид кремния-оксид алюминия, цеолит или ионообменную смолу или любые их комбинации, в условиях, достаточных для селективной изомеризации по меньшей мере части 2-этил-1-бутена в 3-метил-2-пентен и образования второго потока, содержащего 1-гексен и 3-метил-2-пентен; и разделения второго потока на третий поток, содержащий 1-гексен, и четвертый поток, содержащий 3-метил-2-пентен, при этом конверсия 2-этил-1-бутена в реакции изомеризации составляет более 70 %, а конверсия 1-гексена в реакции изомеризации составляет менее 10 %. Вариант реализации 2 представляет собой вариант реализации 1, в котором условия изомеризации включают температуру от 40 °С до 60 °С. Вариант реализации 3 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1 или 2, в котором второй поток разделяют перегонкой при температуре от 55 °С до 75 °С и давлении от 0 до 3 бар. Вариант реализации 4 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-3, в котором третий поток содержит по меньшей мере 99,5 масс. % 1-гексена, например, от 99,5 масс. % до 99,8 масс. % 1-гексена. Вариант реализации 5 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-4, в котором первый поток получают с помощью линейного альфа-олефинового способа, и/или в котором первый поток дополнительно содержит гексан и один или более других

изомеров 1-гексена. Вариант реализации 6 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-5, в котором первый поток содержит от 90 масс. % до 99,5 масс. % 1-гексена, от 0,3 масс. % до 1,5 масс. % 2-этил-1-бутена, необязательно от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и необязательно от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена. Вариант реализации 7 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-6, в котором второй поток содержит от 90 масс. % до 99,5 масс. % 1-гексена, от 0,05 масс. % до 0,5 масс. % 2-этил-1-бутена, от 0,3 масс. % до 1,5 масс. % 3-метил-2-пентена, необязательно от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и необязательно от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена. Вариант реализации изобретения 8 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации изобретения 1-7, в котором реакция изомеризации характеризуется конверсией 2-этил-1-бутена от 80 % до 99,9 %, конверсией 1-гексена менее 5 %, предпочтительно менее 2 %, и/или общей селективностью по 3-метил-2-пентену от 50 % до 100 %. Вариант реализации 9 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-8, в котором модифицированный оксид алюминия представляет собой гамма-оксид алюминия и/или смешаннофазный оксид алюминия, содержащий модификатор. Вариант реализации 10 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-9, в котором цеолит представляет собой ZSM-23, ZSM-11, ZSM-5, цеолит Y, цеолит бета, феррьерит или любую их комбинацию. Вариант реализации 11 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-10, в котором цеолит имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 2 до 1000 и/или в котором цеолит находится в H-форме. Вариант реализации 12 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-11, в котором цеолит содержит от 10 масс. % до 90 масс. % связующего вещества. Вариант реализации 13 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-12, в котором ионообменная смола содержит кислотную группу сульфоновой кислоты. Вариант реализации 14 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-13, в котором ионообменная смола представляет собой ионообменную смолу на основе полистирола, содержащую кислотную сульфоновую группу. Вариант реализации 15 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-14, в котором катализатор изомеризации содержит цеолит и модифицированный оксид алюминия в массовом соотношении от 10:1 до 1:10. Вариант реализации 16 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-15, в котором цеолит имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 5 до 1000. Вариант реализации 17 представляет собой способ

согласно любому из вариантов реализации 1-16, в котором цеолит имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 20 до 1000. Вариант реализации 18 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-17, в котором молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет от 45 до 280. Вариант реализации 19 представляет собой способ очистки 1-гексена, включающий стадии приведения в контакт первого потока, содержащего 1-гексен и 2-этил-1-бутен, с катализатором изомеризации, содержащим модифицированный оксид алюминия, оксид кремния-оксид алюминия, цеолит или ионообменную смолу или любые их комбинации, в условиях, достаточных для селективной изомеризации по меньшей мере части 2-этил-1-бутена в 3-метил-2-пентен и образования второго потока, содержащего 1-гексен и 3-метил-2-пентен; и разделения второго потока на третий поток, содержащий 1-гексен, и четвертый поток, содержащий 3-метил-2-пентен, где конверсия 2-этил-1-бутена в реакции изомеризации составляет более 70 %, а конверсия 1-гексена в реакции изомеризации составляет менее 10 %; где условия изомеризации включают температуру от 40 °C до 100 °C; давление от 1 бар до 10 бар или часовую объемную скорость жидкости от 0,5 ч⁻¹ до 10 ч⁻¹ или любые их комбинации; где цеолит представляет собой ZSM-23, ZSM-11, ZSM-5, цеолит Y, цеолит бета, феррьерит или любую их комбинацию; где второй поток отделяют путем перегонки при температуре 55 °C до 75 °C, и/или давлении от 0 до 3 бар. Вариант реализации 20 представляет собой способ согласно варианту реализации 19, отличающийся тем, что молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет от 2 до 1000, предпочтительно от 5 до 1000, или предпочтительно от 20 до 1000, или более предпочтительно от 2 до 5. Вариант реализации 21 представляет собой способ согласно любому из вариантов реализации 1-20, в котором цеолит представляет собой ZSM-5 или цеолит Y, или любую их комбинацию.

Другие цели, признаки и преимущества настоящего изобретения станут понятны из следующих чертежей, подробного описания и примеров. Однако следует понимать, что фигуры, подробное описание и примеры, указывающие на конкретные варианты реализации изобретения, приведены только в качестве иллюстрации и не предназначены для ограничения. Кроме того, предполагается, что изменения и модификации в рамках сущности и объема настоящего изобретения станут очевидными специалистам в данной области техники из этого подробного описания. В дополнительных вариантах реализации изобретения признаки из конкретных вариантов реализации изобретения могут быть объединены с признаками из других вариантов реализации изобретения.

Например, признаки из одного варианта реализации изобретения могут быть объединены с признаками из любого другого варианта реализации изобретения. В дополнительных вариантах реализации могут быть добавлены дополнительные признаки к конкретным вариантам реализации, описанным в настоящем документе.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0024] Преимущества настоящего изобретения могут стать очевидными для специалистов в данной области техники благодаря следующему подробному описанию и ссылке на сопроводительные чертежи.

[0025] **Фиг. 1** представляет собой схематическое изображение примера способа очистки 1-гексена в контексте настоящего изобретения.

[0026] Хотя изобретение подвержено различным модификациям и альтернативным формам, конкретные варианты его реализации показаны в качестве примера на чертежах. Чертежи могут быть выполнены не в масштабе.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0027] Было сделано обнаружение, которое обеспечивает решение по меньшей мере одной или более проблем, связанных с получением 1-гексена высокой чистоты. В одном аспекте изобретения решение может включать способ селективной изомеризации 2-этил-1-бутена, имеющего температуру(ы) кипения, близкую к 1-гексену, с образованием изомеров (например, цис- и транс-3-метил-2-пентена) 1-гексена, имеющих температуру(ы) кипения, отличную(ые) от 1-гексена, и отделение цис- и транс-3-метил-2-пентена от 1-гексена путем перегонки. Как показано неограничивающим образом в Примере, способы согласно одному примеру настоящего изобретения могут давать 1-гексен с чистотой 99,6 масс. %.

[0028] Эти и другие неограничивающие аспекты настоящего изобретения обсуждаются более подробно в следующих абзацах со ссылкой на фигуры.

[0029] На **Фиг. 1** описан один пример систем и способов согласно настоящему изобретению для очистки 1-гексена. Система 100 может включать реактор 110 и блок разделения 112. Первый поток 101, содержащий 1-гексен и 2-этил-1-бутен, можно подавать в реактор 110. В реакторе 110 первый поток 101 может вступать в контакт с катализатором изомеризации (не показан) с образованием второго потока 102, содержащего 1-гексен и 3-метил-2-пентен. Катализатор изомеризации может включать

активированный оксид алюминия, цеолит и/или ионообменную смолу. Второй поток 102 может выходить из реактора 110 и может подаваться в блок разделения 112. В блоке разделения 112 второй поток может быть разделен с образованием третьего потока, содержащего 1-гексен, и четвертого потока, содержащего 3-метил-2-пентен.

Катализатор изомеризации может селективно изомеризовать 2-этил-1-бутен в присутствии 1-гексена (и гексана и другого изомера(ов) 1-гексена, если они присутствуют) с образованием 3-метил-2-пентена. Реактор 110 может представлять собой подходящий реактор, включая, без ограничения, реактор с неподвижным слоем, реактор с подвижным слоем, реактор с орошаемым слоем, реактор с вращающимся слоем, суспензионные реакторы или реактор с псевдооживленным слоем. В некоторых аспектах реактор 110 может представлять собой реактор с неподвижным слоем и может содержать неподвижный слой, содержащий катализатор изомеризации, и первый поток 101 можно пропускать через неподвижный слой и/или над ним. В реакторе 110 поток 101 может вступать в контакт с катализатором изомеризации для селективной изомеризации 2-этил-1-бутена в первом потоке в 3-метил-2-пентен. В некоторых аспектах температура слоя катализатора, содержащего реактор, во время реакции изомеризации (например, изомеризации 2-этил-1-бутена) может составлять от 40 °C до 60 °C или по меньшей мере быть равной любому из следующих значений или находиться между любыми двумя из них: 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58 и 60 °C. В некоторых аспектах давление на входе в реактор 110 во время реакции изомеризации может составлять от 0,5 до 3 фунтов на кв. дюйм или по меньшей мере быть равным любому из следующих значений или находиться между любыми двумя из них: 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 и 3 фунтов на кв. дюйм. Первый поток может контактировать с катализатором изомеризации при i) температуре от 40 °C до 100 °C или от 40 °C до 60 °C, или по меньшей мере равной любому из следующих значений или находящейся между любыми двумя из них: 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 и 100 °C, ii) давлении от 1 бар до 10 бар или по меньшей мере равным любому из следующих значений или находящемуся между любыми двумя из них: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 бар, и/или iii) часовой объемной скоростью жидкости (ЧОСЖ) от 0,5 ч⁻¹ до 10 ч⁻¹ или по меньшей мере равной любому из следующих значений или находящейся между любыми двумя из них: 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 ч⁻¹ или любых комбинациях указанных условий. Конверсия 2-этил-1-бутена в реакции изомеризации может составлять от 50 % до 100 %, предпочтительно от 70 % до 100 %, более предпочтительно от 80 % до 99,9 % или по

меньшей мере быть равной любому из следующих значений или находиться между любыми двумя из них: 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 97,5, 97,6, 97,8, 98, 98,5, 99, 99,5, 99,7, 99,8, 99,9 и 100 %. Общая селективность по 3-метил-2-пентену в реакции изомеризации может составлять от 50 % до 100 % или по меньшей мере быть равной любому из следующих значений или находиться между любыми двумя из них: 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 99 и 100 %. Конверсия 1-гексена в реакции изомеризации может составлять менее 10 %, или менее 5 %, или менее 3 %, или менее 2,5 %, или менее 2 %, или менее 1,5 %, или менее 1 %, или менее 0,5 %, например, от 0,5 % до 10 %, или быть меньше любого из следующих значений, быть равной любому из них или находиться между любыми двумя из них: 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 %. В некоторых аспектах i) конверсия 2-этил-1-бутена в реакции изомеризации может составлять более 70 %, может составлять более 80 %, или более 90 %, или более 95 %, или более 97 %, или более 97,6 %, или более 98 %, или более 99%, и ii) конверсия 1-гексена в реакции изомеризации может составлять менее 10 %, или менее 5 %, или менее 3 %, или менее 2,5 %, или менее 2 %, или менее 1,5 %, или менее 1 %, или менее 0,5 %.

[0031] Катализатор изомеризации может содержать оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, цеолит и/или ионообменную смолу. Катализатор изомеризации может содержать по меньшей мере одно, любую комбинацию или все указанные вещества: оксид алюминия, оксид кремния, оксид кремния-оксид алюминия, цеолит и ионообменную смолу. В некоторых конкретных аспектах катализатор изомеризации может представлять собой оксид алюминия с модификатором, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, Н-форму или протонную (Н⁺) форму цеолита и/или ионообменную смолу, содержащую кислотную группу сульфоновой кислоты. В некоторых аспектах катализатор изомеризации может быть высушен на воздухе и/или в инертной (например, N₂) атмосфере и/или потоке при температуре от 120 °С до 300 °С.

[0032] В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать оксид алюминия. В некоторых аспектах оксид алюминия может представлять собой активированный оксид алюминия. В некоторых аспектах оксид алюминия, например, активированный оксид алюминия может иметь i) площадь поверхности от 200 м²/г до 550 м²/г или по меньшей мере равную любому из следующих значений или находящуюся между любыми двумя из них: 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470,

480, 490, 500, 510, 520, 530, 540 и 550 м²/г, ii) средний размер частиц, формованного оксида алюминия от 1 мм до 8 мм или по меньшей мере равный любому из следующих значений или находящийся между любыми двумя из них: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 мм или iii) среднюю прочность на раздавливание от 0,5 до 40 кг или по меньшей мере равную любому из следующих значений или находящуюся между любыми двумя из них: 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 кг, или любую комбинацию указанных свойств. В некоторых аспектах оксид алюминия может содержать аморфный оксид алюминия. В некоторых аспектах оксид алюминия может содержать аморфный хи и/или гамма-оксид алюминия. В некоторых аспектах оксид алюминия может содержать аморфный гамма-оксид алюминия и/или смешаннофазный оксид алюминия с модификатором. Неограничивающие примеры коммерчески доступного активированного оксида алюминия могут включать SELEXSORB CD, доступный от BASF, SELEXSORB CDL, доступный от BASF, и/или серии ACTISORB 100, доступные от Clariant.

[0033] В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать цеолит. В некоторых аспектах цеолит может представлять собой ZSM-23, ZSM-11, ZSM-5, цеолит Y, цеолит бета, феррьерит или любую их комбинацию. В некоторых аспектах цеолит может находиться в H-форме, например, в кислой форме. В некоторых аспектах цеолит может представлять собой формованный катализатор, например, связанный с оксидом алюминия с получением экструдатов цилиндрической формы. В некоторых аспектах цеолит может иметь i) структуру, имеющую двух- или трехмерные каналы с порами из 10- или 12-членного кольца, ii) молярное соотношение SiO₂/Al₂O₃ от 2 до 1000, от 5 до 1000 или от 2 до 5, или от 30 до 500, или от 45 до 280, или по меньшей мере равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 2, 5, 20, 30, 45, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 280, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000, включая конечные точки, iii) поры среднего и/или большого размера и/или iv) площадь поверхности от 300 м²/г до 900 м²/г или по меньшей мере равную любому из следующих значений или находящуюся между любыми двумя из них: 300, 350, 400, 425, 450, 475, 500, 550, 600, 650, 700, 720, 740, 760, 780, 800, 850 и 900 м²/г. В некоторых аспектах цеолит может содержать от 10 масс. % до 90 масс. % или от 10 масс. % до 80 масс. %, или количество, по меньшей мере равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 и 90 масс. % оксида алюминия в качестве связующего, такого как оксид алюминия, модифицированный оксид алюминия, глина, диоксид кремния-оксид

алюминия, оксид металла или любые их комбинации. В некоторых конкретных аспектах цеолит может содержать от 10 масс. % до 90 масс. % или от 10 масс. % до 80 масс. % модифицированного оксида алюминия в качестве связующего. В некоторых конкретных аспектах цеолит может представлять собой ZSM-5. В некоторых конкретных аспектах цеолит может представлять собой экструдат H-формы ZSM-5, имеющий молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 45 до 280 и содержащий от 15 масс. % до 25 масс. % модифицированного оксида алюминия в качестве связующего. Неограничивающие примеры коммерчески доступного цеолита, который можно применять, включают CBV2314 от Zeolyst, CBV5524G от Zeolyst, CBV8014 от Zeolyst, CBV28014G от Zeolyst, CP914C от Zeolyst, CBV720 от Zeolyst, CBV760 от Zeolyst или любую их комбинацию.

[0034] В некоторых аспектах ионообменная смола может содержать кислотную группу сульфоновой кислоты. В некоторых конкретных аспектах ионообменная смола может представлять собой ионообменную смолу на основе полистирола, содержащую кислотную сульфоновую группу. В некоторых конкретных аспектах ионообменная смола может представлять собой кислотные катионные ионообменные смолы с макропористой полистирольной матрицей и функциональными группами сульфоновой кислоты. В некоторых конкретных аспектах ионообменная смола может представлять собой кислотные катионные ионообменные смолы с макропористой стирол-дивинилбензольной матрицей и функциональными группами сульфоновой кислоты. В некоторых аспектах ионообменная смола может находиться в водородной форме. В некоторых аспектах ионообменная смола может иметь i) площадь поверхности от 10 до 100 м²/г или по меньшей мере равную любому из следующих значений или находящуюся между любыми двумя из них: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 м²/г, ii) средний диаметр пор от 200 Å до 500 Å или по меньшей мере равный любому из следующих значений или находящийся между любыми двумя из них: 200, 250, 300, 350, 400, 450 и 500 Å, или iii) средний объем пор от 0,1 мл/г до 1 мл/г или по меньшей мере равный любому из следующих значений или находящийся между любыми двумя из них: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 и 1 мл/г, или любые комбинации указанных свойств. Площадь поверхности, средний диаметр пор, объем пор можно измерить с помощью азотного БЭТ. Неограничивающие примеры коммерчески доступной ионообменной смолы, которую можно применять, включают DOW AMBERLYST 15, доступную от DowDuPont, DOW AMBERLYST 35, доступную от DowDuPont, DOW CSP-3, доступную от DowDuPont, PUROLITE CT-175, доступную от Purolite, PUROLITE CT-275,

доступную от Purolite, LANXESS K-2620, доступную от Lenntech, LANXESS K-2629, доступную от Lenntech или SINOCATA S-600, доступную от Sino Catalyst Co Limited, или любую их комбинацию.

[0035] В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать цеолитный катализатор и катализатор на основе оксида алюминия. Цеолитный катализатор может содержать цеолит, описанный в настоящем документе. Катализатор на основе оксида алюминия может содержать оксид алюминия, описанный в настоящем документе. В некоторых конкретных аспектах катализатор изомеризации может содержать смесь, содержащую цеолитный катализатор и катализатор на основе оксида алюминия в соотношении по массе от 10:1 до 1:10 или по меньшей мере равном любому из следующих значений или находящимся между любыми двумя из них: 10:1, 9:2, 8:3, 7:4, 6:5, 5:5, 5:6, 4:7, 8:3, 9:2 и 10:1. В некоторых конкретных аспектах катализатор на основе оксида алюминия может содержать оксид алюминия, содержащий модификатор. В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать катализатор на основе ионообменной смолы и катализатор на основе оксида алюминия. Катализатор на основе ионообменной смолы может содержать ионообменную смолу, описанную в настоящем документе. В некоторых конкретных аспектах катализатор изомеризации может содержать смесь, содержащую катализатор на основе ионообменной смолы и катализатор на основе оксида алюминия в соотношении по массе от 10:1 до 1:10 или по меньшей мере равном любому из следующих значений или находящимся между любыми двумя из них: 10:1, 9:2, 8:3, 7:4, 6:5, 5:5, 5:6, 4:7, 8:3, 9:2 и 10:1. В некоторых конкретных аспектах катализатор на основе оксида алюминия может содержать оксид алюминия, содержащий модификатор. В некоторых аспектах катализатор изомеризации может содержать катализатор на основе ионообменной смолы и цеолитный катализатор. В некоторых конкретных аспектах катализатор изомеризации может содержать смесь, содержащую катализатор на основе ионообменной смолы и цеолитный катализатор в соотношении по массе от 10:1 до 1:10 или по меньшей мере равном любому из следующих значений или находящимся между любыми двумя из них: 10:1, 9: 2, 8: 3, 7: 4, 6:5, 5: 5, 5:6, 4:7, 8:3, 9:2 и 10:1. Неограничивающий список катализаторов, которые можно применять, представлен в Таблице 1

Таблица 1: Неограничивающий перечень катализаторов

Катализатор	ZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	ZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	ZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	ZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)
-------------	--	--	--	--

	молярное соотношение 23) экструдат	молярное соотношение 50) экструдат	молярное соотношение 80) экструдат	молярное соотношение 280) экструдат
Состав	80 масс. % H- ZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % H- ZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % H- ZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % H- ZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃
Площадь поверхности (м ² /г)	425	425	425	400
Коммерческое наименование и источник	CBV 2314, от Zeolyst	CBV 5524G, от Zeolyst	CBV 8014, от Zeolyst	CBV 28014G, от Zeolyst

Продолжение таблицы 1: Неограничивающий перечень катализаторов

Катализатор	Цеолит-У Экструдат (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Молярное соотношение 30)	Цеолит-У Экструдат (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Молярное соотношение 60)	Феррьерит, Экструдат (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Молярное соотношение 20)	Оксид алюминия
Состав	80 масс. % цеолита-НУ, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % цеолита-НУ, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % Н- феррьерита, 20 масс. % Al ₂ O ₃	Оксид алюминия + модификатор
Площадь поверхности (м ² /гм)	780	720	400	390-410
Коммерческое наименование и	CBV 720 от Zeolyst	CBV 760 от Zeolyst	CP914C от Zeolyst	Selexsorb CD от BASF

источник				
----------	--	--	--	--

Продолжение таблицы 1: Неограничивающий перечень катализаторов

Катализатор	Оксид алюминия	Оксид алюминия	Ионообменная смола
Состав	Оксид алюминия + модификатор		Стирол-дивинилбензол с функциональной группой сульфоновой кислоты
Площадь поверхности (м ² /г)	450-460		53
Коммерческое наименование и источник	SELEXSORB CDL от BASF	ACTISORB 100-1 от Clariant	AMBERLYST -15 от Dupont

[0036] В некоторых аспектах активный центр катализатора может быть недоступен для молекулы реагента из-за осаждения C-соединений или закупорки пор, что приводит к снижению активности с течением времени; и такой катализатор в реакторе известен как отработанный или дезактивированный катализатор. В некоторых аспектах отработанный катализатор изомеризации может быть регенерирован из отработанного катализатора путем приведения в контакт с азотом (N₂) или разбавленным кислородом (O₂) при 150 °C - 500 °C для регенерации катализатора. В некоторых аспектах отработанный катализатор можно приводить в контакт с потоком азота (N₂) при 150 °C - 350 °C, предпочтительно при 270 - 290 °C, в течение от 15 до 30 часов. Условия регенерации могут зависеть от типа катализатора (например, состава).

[0037] Блок разделения 112 может включать перегонную колонну. Второй поток 102 может быть разделен перегонкой в перегонной колонне с образованием третьего потока 103, содержащего 1-гексен, и четвертого потока 104, содержащего 3-метил-2-пентен. Условия работы перегонной колонны для разделения второго потока 102 могут включать i) температуру от 50 °C до 100 °C, или от 55 °C до 75 °C, или по меньшей мере

равную любому из следующих значений или находящуюся между любыми двумя из них: 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 и 100 °С, ii) давление от 0 бар до 3 бар, или по меньшей мере равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 0, 0,01, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 и 3 бар. Точки кипения цис- и транс-3-метил-2-пентена достаточно отличаются от 1-гексена, так что путем перегонки второго потока 3-метил-2-пентен может быть отделен от 1-гексана. В некоторых аспектах третий поток 103 может быть образован в виде верхнего дистиллята перегонной колонны, а четвертый поток 104 может быть образован в виде нижнего дистиллята перегонной колонны.

[0038] Первый поток 101 может быть получен с помощью альфа-олефинового способа. Альфа-олефиновый способ представляет собой линейный альфа-олефиновый способ полного диапазона и/или целевой 1-гексеновый способ. Альфа-олефиновый способ может включать тримеризацию этилена с образованием 1-гексена. Этилен может быть тримеризован с использованием подходящего способа и катализатора, известных в данной области техники. В некоторых аспектах 1-гексен, полученный тримеризацией этилена, может быть очищен с помощью одной или более стадий для получения первого потока. Первый поток может содержать i) от 90 масс. % до 99,5 масс. % или от 95 масс. % до 99,5 масс. % или по меньшей мере количество, равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 90, 90,5, 91, 91,5, 92, 92,5, 93, 93,5, 94, 94,5, 95, 95,5, 96, 96,5, 97, 97,5, 98, 98,5, 99 и 99,5 масс. % 1-гексена и от 0,3 масс. % до 1,5 масс. % или по меньшей мере количество, равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 и 1,5 масс. % 2-этил-1-бутена. Первый поток 101 может необязательно содержать от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена. В некоторых аспектах один или более других изомеров 1-гексена могут содержать цис-2-гексен, транс-2-гексен, цис-3-гексен и/или транс-3-гексен. 2-этил-1-бутен, гексан и другой изомер(ы) в первом потоке 101 могут быть получены в качестве побочных продуктов в альфа-олефиновом способе.

[0039] Второй поток 102 может содержать i) от 90 масс. % до 99,5 масс. % или от 95 масс. % до 99,5 масс. %, или по меньшей мере количество, равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 90, 90,5, 91, 91,5, 92, 92,5, 93, 93,5, 94, 94,5, 95, 95,5, 96, 96,5, 97, 97,5, 98, 98,5, 99 и 99,5 масс. % 1-гексена, ii) от 0,05 масс. % до 0,5 масс. %, или по меньшей мере количество, равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3,

0,35, 0,4, 0,45 и 0,5 масс. % 2-этил-1-бутена и iii) от 0,3 масс. % до 1,5 масс. %, или по меньшей мере количество, равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 и 1,5 масс. % 3-метил-2-пентена. По меньшей мере часть 2-этил-1-бутена из первого потока может изомеризоваться в реакторе 110 с образованием по меньшей мере части 3-метил-2-пентена во втором потоке 102. Второй поток 102 может необязательно содержать от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена.

[0040] Третий поток 103 может содержать от по меньшей мере 99,5 масс. %, или от 99,5 масс. % до 99,9 масс. %, или от 99,5 масс. % до 99,8 масс. %, или по меньшей мере количество, равное любому из следующих значений или находящееся между любыми двумя из них: 99,5, 99,6, 99,7, 99,8 и 99,9 масс. % 1-гексена. Примеси в третьем потоке 103 могут составлять менее 0,5 масс. %, или менее 0,4 масс. %, или менее 0,3 масс. %, или менее 0,2 масс. %, или менее 0,1 масс. %, или от 0 до 0,5 масс. %, или от 0,1 масс. % до 0,5 масс. %. Примеси в третьем потоке 103 могут включать 2-этил-1-бутен, гексан, 3-метил-2-пентен и один или более других изомеров. В некоторых аспектах третий поток может дополнительно содержать от 0 до 0,3 масс. % 2-этил-1-бутена, от 0 до 0,3 масс. % 3-метил-2-пентена, от 0 до 0,3 масс. % другого изомера(ов) и от 0 до 0,1 масс. % гексана. В некоторых аспектах 1-гексен из третьего потока 103 можно применять для получения ПЭВП и ЛПЭНП.

[0041] Четвертый поток 104 может содержать по меньшей мере часть другого изомера(ов) и гексан, если он присутствует, из второго потока 102. В некоторых аспектах четвертый поток 104 может также содержать часть 1-гексена из второго потока.

[0042] На Фиг. 1 реакторы, блоки и/или зоны могут содержать одно или более нагревательных и/или охлаждающих устройств (*например*, изоляцию, электрические нагреватели, теплообменники с рубашкой в стенке) и/или контроллеров (*например*, компьютеры, проточные клапаны, автоматические клапаны *и т.д.*), которые можно применять для управления температурой реакции и давлением реакционной смеси. Хотя показан только один блок или зона, следует отметить, что несколько реакторов или зон могут быть размещены в одном блоке или множество реакторов размещены в одном блоке теплопередачи.

ПРИМЕРЫ

[0043] Настоящее изобретение будет описано более подробно в виде конкретных примеров. Следующие примеры представлены только в иллюстративных целях и не ограничивают изобретение каким-либо образом. Специалистам в данной области техники будет легко распознать множество некритических параметров, которые могут быть изменены или модифицированы для получения по существу одинаковых результатов.

Пример 1 Способ очистки 1-гексена

[0044] 1-гексен, полученный в результате альфа-олефинового способа (например, способа тримеризации этилена), очищали в соответствии с одним из примеров настоящего изобретения. Поток 1 из способа тримеризации этилена, содержащий 1-гексен и 2-этил-1-бутен, подавали в реактор. Реактор содержал катализатор изомеризации, содержащий SELEXSORB CD, H-форму ZSM-5 (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50) и AMBERLYST 15. Поток 1 приводили в контакт с катализатором изомеризации в реакторе при 60°C для селективной изомеризации 2-этил-1-бутена с образованием цис- и транс-3-метил-2-пентена. Поток 2, содержащий 1-гексен и цис- и транс-3-метил-2-пентен, образованный в реакторе, подавали в перегонную колонну. Поток 2 перегоняли в перегонной колонне. Поток 3, содержащий высокочистый 1-гексен, 99,6 масс. %, получали в виде верхнего дистиллята из перегонной колонны. Поток 4, содержащий цис- и транс 3-метил-2-пентен, получали в виде кубового дистиллята из перегонной колонны. Составы потоков 1, 2, 3 и 4 представлены в Таблице 2.

Таблица 2

	Ед. изм.	Поток 1	Поток 2	Поток 3	Поток 4
2-этил-1-бутен	масс. %	0,94	0,16	0,15	0,3
Цис-3-метил-2-пентен	масс. %	0,00	0,45	0,15	6,07
Транс-3-метил-2-пентен	масс. %	0,00	0,30	0,01	5,72
Цис-2-гексен	масс. %	0,36	0,36	0,04	6,38
Цис-3-гексен	масс. %	0,02	0,02	0,01	0,18
Транс-2-гексен	масс. %	0,30	0,30	0,07	4,58
Транс-3-гексен	масс. %	0,04	0,04	0,02	0,53
Гексан	масс. %	0,13	0,13	0,01	2,3
1-Гексен	масс. %	98,21	98,21	99,6	73,94

Пример 2

Изомеризация 2-этил-1-бутена

[0045] Катализаторы, применяемые в Примере 2, испытывали с использованием 1-гексенового сырья, содержащего 2-этил-1-бутен (см. состав сырья в Таблице 3), с использованием трубчатого проточного реактора из нержавеющей стали. Для каждого испытания 7,00 мл катализатора (размером 20-40 меш) загружали в реактор и сушили при 150 °С в течение ночи в потоке N₂. Подачу 1-гексена вводили со скоростью 1,0 мл/мин, а отходящий поток реактора анализировали для определения конверсии 2-этил-1-бутена и 1-гексена. Данные испытаний, полученные примерно через 3 часа протекания, приведены в Таблице 3. 2-этил-1-бутен из сырьевых потоков, содержащих

1-гексен и 2-этил-1-бутен, изомеризовали с образованием цис- и транс-3-метил-2-пентена, с применением катализаторов, как описано в Таблице 3. Условия реакции и результаты экспериментов описаны в Таблице 3. Как видно из Таблицы 3, конверсия 2-этил-1-бутена выше 97 % может быть получена при применении катализаторов из цеолита и ионообменной смолы. Кроме того, катализаторы на основе оксида алюминия (эксперимент 8) могут давать конверсию 2-этил-1-бутена 94,55 %.

Таблица 3

	Эксперимент т 1	Эксперимент т 2	Эксперимент 3	Эксперимент 4	Эксперимент 5
Тип катализатора	Цеолит	Цеолит	Цеолит	Цеолит	Цеолит
Коммерческий источник	Zeolyst	Zeolyst	Zeolyst	Zeolyst	Zeolyst
Коммерческое название продукта	CBV2314 экструдат	CBV5524G экструдат	CBV8014 экструдат	CBV28014G экструдат	CP914C экструдат
Описание катализатора	80 масс. % HZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % HZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % HZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % HZSM-5, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % H- феррьерит, 20 масс. % Al ₂ O ₃
Объем катализатора, мл	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Масса катализатора, г	4,60	4,45	4,80	4,79	5,20
Скорость подачи (1-гексен, 2E1B), мл/мин	1,00	1,00	1,00	0,60	1,00
Объемная скорость, ЧОСЖ (ч-1)	8,57	8,57	8,57	5,14	8,57
Температура слоя катализатора, град. С	45,00	45,00	45,00	50,00	45,00
Давление на входе в реактор, фунт/кв. дюйм изб.	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50

Время протекания, ч	2,97	3,03	3,06	2,92	3,09
Состав потока подачи в реактор, масс. %					
1-Гексен	98,15	98,20	98,36	98,19	98,15
2-этил-1-бутен	1,18	1,14	1,24	1,16	1,18
Гексан	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02
Транс-3-гексен	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Цис-3-гексен	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Транс-2-гексен	0,10	0,09	0,17	0,09	0,10
Цис-3-метил-2-пентен	0,24	0,23	0,06	0,23	0,24
Цис-2-гексен	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Транс-3-метил-2-пентен	0,22	0,21	0,01	0,21	0,22
Всего масс. %	99,97	99,96	99,90	99,96	99,97
Состав выходящего потока из реактора, масс. %					
1-Гексен	77,44	95,65	88,11	97,86	88,70
2-этил-1-бутен	0,01	0,01	0,03	0,10	0,01
Гексан	0,18	0,19	0,03	0,16	0,18
Транс-3-гексен	1,66	0,19	0,65	0,05	0,81
Цис-3-гексен	0,17	0,04	0,07	0,01	0,09
Транс-2-гексен	12,13	1,42	5,72	0,25	6,41
2-метил-2-пентен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Цис-3-метил-2-пентен	0,45	0,49	0,40	0,49	0,46
Цис-2-гексен	6,95	0,98	4,06	0,19	2,34

Транс-3-метил-2-пентен	0,92	1,01	0,81	0,87	0,94
Итого, масс. %	99,89	99,98	99,87	99,97	99,94
Конверсии					
Конверсия 1-гексена, масс. %	21,10	2,59	8,53	1,19	9,63
2-этил-1-бутен, масс. %	99,05	99,44	97,78	97,67	99,46

Продолжение таблицы 3

	Эксперимент 6	Эксперимент 7	Эксперимент 8	Эксперимент 10	Эксперимент 11
Тип катализатора	Цеолит	Цеолит	Оксид алюминия	Оксид алюминия	Ионообменная смола
Коммерческий источник	Zeolyst	Zeolyst	BASF	Criterion	
Коммерческое название продукта	CBV720, экструдат	CBV760, экструдат	Selexsorb CD	Actisorb 100-1	Amberlyst-15
Описание катализатора	80 масс. % цеолита HY, 20 масс. % Al ₂ O ₃	80 масс. % цеолита HY, 20 масс. % Al ₂ O ₃	Оксид алюминия + модификатор		Стирол-ДВБ с функциональной группой сульфоновой кислоты
Объем катализатора, мл	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Масса катализатора, г	4,51	5,20	4,60	3,66	4,13
Скорость подачи	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

(1-гексен, 2E1B), мл/мин					
Объемная скорость, ЧОСЖ (ч-1)	8,57	8,57	8,57	8,57	8,57
Температура слоя катализатора, град. С	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00
Давление на входе в реактор, фунт/кв. дюйм изб.	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Время протекания, ч	3,15	2,91	2,99	2,94	2,89
Состав потока подачи в реактор, масс. %					
1-Гексен	98,15	98,36	98,19	98,36	98,36
2-этил-1-бутен	1,18	1,24	1,16	1,24	1,24
Гексан	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
Транс-3-гексен	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Цис-3-гексен	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Транс-2-гексен	0,10	0,17	0,09	0,17	0,17
Цис-3-метил-2- пентен	0,24	0,06	0,23	0,06	0,06
Цис-2-гексен	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Транс-3-метил-2- пентен	0,22	0,01	0,21	0,01	0,01
Всего масс. %	99,97	99,90	99,96	99,90	99,90

Состав выходящего потока из реактора, масс. %					
1-Гексен	87,26	79,23	98,21	98,38	96,50
2-этил-1-бутен	0,00	0,02	0,06	1,22	0,03
Гексан	0,19	0,04	0,16	0,00	0,03
Транс-3-гексен	0,43	1,12	0,03	0,03	0,18
Цис-3-гексен	0,05	0,11	0,01	0,01	0,02
Транс-2-гексен	5,29	9,69	0,09	0,16	1,15
2-метил-2-пентен	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Цис-3-метил-2- пентен	0,36	0,34	0,52	0,06	0,39
Цис-2-гексен	5,63	8,62	0,03	0,03	0,79
Транс-3-метил-2- пентен	0,73	0,68	0,83	0,01	0,79
Итого, масс. %	99,93	99,84	99,94	99,89	99,89
Конверсии					
Конверсия 1- гексена, масс. %	11,10	19,45	0,00	0,00	1,89
2-этил-1-бутен, масс. %	99,65	98,16	94,55	1,46	97,58

[0046] Хотя варианты реализации настоящей заявки и их преимущества были подробно описаны, следует понимать, что в настоящем документе могут быть сделаны различные изменения, замены и модификации без отступления от сущности и объема вариантов реализации, определенных прилагаемой формулой изобретения. Кроме того, объем настоящей заявки не ограничивается конкретными вариантами реализации способа, машины, производства, состава вещества, средств, способов и стадий, описанных в настоящем описании. Специалисту в данной области техники будет

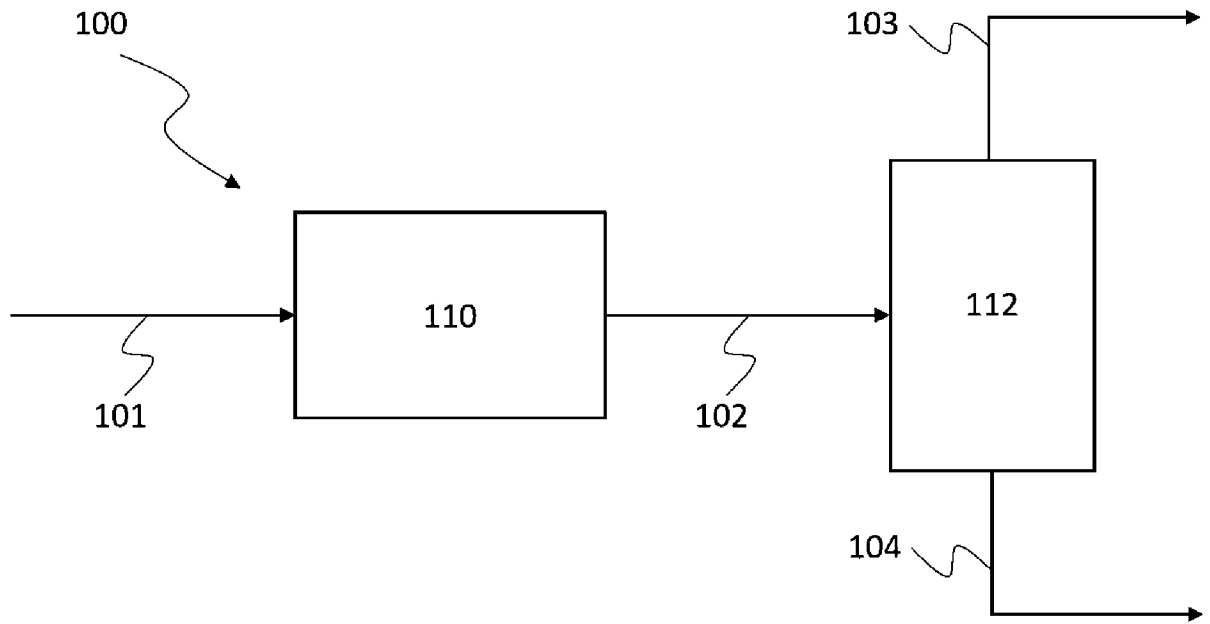
понятно из вышеприведенного описания, что можно применять способы, машины, производство, составы вещества, средства, способы или стадии, существующие в настоящее время или разрабатываемые позднее, которые выполняют по существу ту же функцию или достигают по существу того же результата, что и соответствующие варианты реализации изобретения, описанные в настоящем документе. Соответственно, прилагаемая формула изобретения включает в свой объем такие способы, машины, производство, составы вещества, средства, способы или стадии.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки 1-гексена, включающий:
приведение в контакт первого потока, содержащего 1-гексен и 2-этил-1-бутен, с катализатором изомеризации, содержащим модифицированный оксид алюминия, оксид кремния, цеолит или любые их комбинации, в условиях, достаточных для селективной изомеризации по меньшей мере части 2-этил-1-бутена в 3-метил-2-пентен и образования второго потока, содержащего 1-гексен и 3-метил-2-пентен; и
разделение второго потока на третий поток, содержащий 1-гексен, и четвертый поток, содержащий 3-метил-2-пентен,
при этом конверсия 2-этил-1-бутена в реакции изомеризации составляет более 70 %, и конверсия 1-гексена в реакции изомеризации составляет менее 10 %
при этом условия изомеризации включают температуру от 40 °С до 100 °С; давление от 1 бар до 10 бар или часовую объемную скорость жидкости от 0,5 ч⁻¹ до 10 ч⁻¹, или любые их комбинации;
при этом цеолит представляет собой ZSM-23, ZSM-11, ZSM-5, цеолит Y, цеолит бета, феррьерит или любую их комбинацию; и
при этом второй поток разделяют перегонкой при температуре от 55 °С до 75 °С и/или давлении от 0 до 3 бар.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что условия изомеризации включают температуру от 40 °С до 60 °С.
3. Способ по любому из пп. 1-2, отличающийся тем, что третий поток содержит по меньшей мере 99,5 масс. % 1-гексена, например, от 99,5 масс. % до 99,8 масс. % 1-гексена.
4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что первый поток получен из линейного альфа-олефинового способа, и/или тем, что первый поток дополнительно содержит гексан и один или более других изомеров 1-гексена.
5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что первый поток содержит от 90 масс. % до 99,5 масс. % 1-гексена, от 0,3 масс. % до 1,5 масс. % 2-этил-1-

- бутена, необязательно от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и необязательно от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена.
6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что второй поток содержит от 90 масс. % до 99,5 масс. % 1-гексена, от 0,05 масс. % до 0,5 масс. % 2-этил-1-бутена, от 0,3 масс. % до 1,5 масс. % 3-метил-2-пентена, необязательно от 0,05 масс. % до 1 масс. % гексана и необязательно от 0,1 масс. % до 1,5 масс. % одного или более других изомеров 1-гексена.
 7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что реакция изомеризации характеризуется конверсией 2-этил-1-бутена от 80 % до 99,9 %, конверсией 1-гексена менее 5 %, предпочтительно менее 2 % и/или общей селективностью по 3-метил-2-пентену от 50 % до 100 %.
 8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что модифицированный оксид алюминия представляет собой гамма-оксид алюминия и/или смешаннофазный оксид алюминия, содержащий модификатор.
 9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что цеолит представляет собой ZSM-5 или цеолит Y, или любую их комбинацию.
 10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что цеолит имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 2 до 1000, предпочтительно от 45 до 280, и/или тем, что цеолит находится в H-форме.
 11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что цеолит содержит от 10 масс. % до 90 масс. % связующего вещества.
 12. Способ по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что катализатор изомеризации содержит цеолит и модифицированный оксид алюминия в массовом соотношении от 10:1 до 1:10.
 13. Способ по любому из пп. 1-12, отличающийся тем, что молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет от 5 до 1000.
 14. Способ по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет от 20 до 1000.

15. Способ по любому из пп. 1-14, отличающийся тем, что молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет от 45 до 280.



Фиг. 1