

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490453 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.06.26

(22) Дата подачи заявки  
2022.09.06

(51) Int. Cl. *B01J 8/00* (2006.01)  
*B01J 3/00* (2006.01)  
*B01J 19/00* (2006.01)  
*B01J 31/02* (2006.01)  
*B01J 8/08* (2006.01)  
*B01J 8/18* (2006.01)  
*C07C 2/08* (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРОМЫВКИ РЕАКТОРА

(31) 21195447.4

(32) 2021.09.08

(33) EP

(86) PCT/EP2022/074712

(87) WO 2023/036767 2023.03.16

(71) Заявитель:

САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ  
Б.В. (NL); ЛИНДЕ АГ (DE)

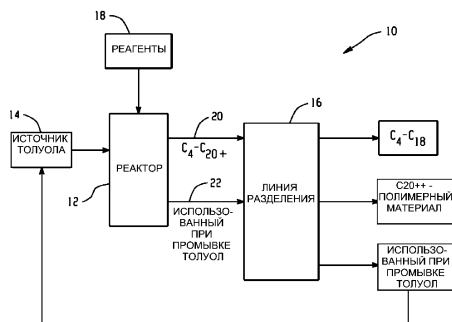
(72) Изобретатель:

Кадир Супрауди С, Мугаири-Аль  
Яссер Батгал, Зайди-Аль Абдулла Х  
(IN)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к способу промывки для удаления загрязнения полимером из реактора, содержащего газораспределитель его нижней части и внутренний конденсатор вблизи его верхней части, причем способ включает в себя в течение первого периода времени промывки нагнетание промывочного растворителя в реактор и извлечение промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора вблизи внутреннего конденсатора для индуцирования восходящего перемещения промывочного растворителя, при этом извлеченный промывочный растворитель содержит первое полимерное содержимое. После завершения первого периода времени промывки в течение второго периода времени промывки способ включает в себя нагнетание промывочного растворителя в реактор и извлечение промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора вблизи газораспределителя для индуцирования перемещения промывочного растворителя вниз, причем извлеченный промывочный растворитель содержит второе полимерное содержимое.



A1

202490453

202490453

A1

## СПОСОБ ПРОМЫВКИ РЕАКТОРА

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5           **[0001]** Настоящее раскрытие относится к способам промывки от загрязнений полимером реактора, такого как реактор, выполненный с возможностью получения линейных альфа-олефиновых продуктов.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

10

**[0002]** Линейные олефины представляют собой класс углеводородов, используемых в качестве сырья в нефтехимической промышленности, и среди них линейные альфа-олефины, неразветвленные олефины, двойная связь которых расположена на конце цепи, образуют важный подкласс. Линейные альфа-олефины могут быть преобразованы в линейные первичные спирты путем гидроформилирования. Гидроформилирование также может быть использовано для получения альдегидов, которые, в свою очередь, могут быть окислены с получением синтетических жирных кислот, особенно с нечетным углеродным числом, пригодных для изготовления смазочных материалов. Линейные альфа-олефины также используются при изготовлении моющих средств, таких как линейные алкилбензолсульфонаты, которые получают реакцией Фиделя-Крафтса, в которой бензол реагирует с линейными олефинами с последующим сульфированием.

25           **[0003]** Получение альфа-олефинов основано преимущественно на олигомеризации этилена, в результате чего полученные альфа-олефины имеют четное количество атомов углерода. В процессах олигомеризации этилена в качестве катализаторов в основном используют алюминийорганические соединения или переходные металлы. Способы олигомеризации обычно осуществляют в присутствии катализатора, который включает в себя циркониевый компонент, такой как тетраизобутират циркония, и алюминиевый компонент в качестве активатора,

30

такой как сесквихлорид этилалюминия. Обычно выходящий поток из реактора, используемого для получения линейных альфа-олефинов, направляют в одну или более дистилляционных колонн для разделения различных фракций линейных альфа-олефинов.

5

[0004] Некоторые типы реакторов олигомеризации этилена оборудованы газораспределителем, расположенным вблизи нижней части реактора, и внутренним конденсатором, расположенным вблизи верхней части реактора. Одной из проблем, связанных с реакцией олигомеризации, является загрязнение полимером как в области внутреннего конденсатора, так и в области газораспределителя. Такое загрязнение может привести к нежелательным остановкам реактора и создать проблемы с удалением. В данной области техники остается потребность в улучшенных методах промывки реактора для решения проблемы загрязнения полимером в таких реакторах.

15

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0005] Примеры осуществлений раскрытия настоящего изобретения относятся к способам промывки из реактора загрязнения полимером. В частности, способы согласно изобретению, включают в себя технологию многоступенчатой промывки, при которой на первой стадии в реакторе образуется восходящий поток промывочного растворителя, за которым следует нисходящий поток промывочного растворителя в реакторе на второй стадии. Описанные способы имеют преимущество, поскольку они обеспечивают индикацию загрязнения полимером в реакторе с использованием датчиков, которые показывают увеличение значений перепада давления выше определенного порогового значения. Это позволяет перевести реактор из нормального режима в режим промывки без открытия реактора в атмосферу, что сокращает время простоя реактора и повышает эффективность. Кроме того, гибкость системы может быть увеличена за счет потенциального включения дополнительных датчиков, обеспечивающих улучшенную проверку загрязнения полимером в реакторе. Описанные способы

обеспечивают дополнительные преимущества в отслеживании уровня внутри реактора на каждой стадии промывки и при регулировании потока промывочного растворителя в реактор для достижения определенного уровня. Таким образом, было обнаружено, что многоступенчатый способ промывки может обеспечить  
5 улучшенную очистку от загрязнения полимером внутри реактора по сравнению с другими способами промывки. Было замечено, что использование способа промывки согласно настоящему изобретению сокращает время простоя реактора, снижает затраты на механическую очистку реактора, снижает затраты на потребление химических веществ и минимизирует скорость загрязнения во время  
10 изготовления.

[0006] Настоящее изобретение включает в себя без ограничения следующие варианты реализаций.

15 [0007] Вариант 1 осуществления: Способ промывки для удаления загрязнения полимером из реактора, содержащего газораспределитель, расположенный вблизи нижней части реактора, и внутренний конденсатор, расположенный вблизи верхней части реактора, включающий:

(a) нагнетание промывочного растворителя в реактор в местоположении  
20 между газораспределителем и внутренним конденсатором;

(b) извлечение промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора, расположенного вблизи внутреннего конденсатора, для индуцирования перемещения промывочного растворителя вверх внутри реактора, причем извлеченный промывочный растворитель содержит первое полимерное  
25 содержимое;

(c) продолжение (a) нагнетания и (b) извлечения в течение первого периода времени промывки;

(d) после завершения первого периода времени промывки, нагнетание промывочного растворителя в реактор в местоположении между  
30 газораспределителем и внутренним конденсатором;

(e) извлечение промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора, расположенного вблизи газораспределителя, для индуцирования нисходящего перемещения промывочного растворителя внутри реактора, причем извлеченный промывочный растворитель содержит второе полимерное  
5 содержимое; и

(f) продолжение (d) нагнетания и (e) извлечения в течение второго периода времени промывки.

**[0008]** Вариант 2 осуществления: Способ промывки по варианту 1  
10 осуществления, согласно которому промывочный растворитель, нагнетаемый в реактор, имеет температуру около 150°C или выше и находится под давлением выше атмосферного.

**[0009]** Вариант 3 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов  
15 1-2 осуществления, согласно которому реактор работает в нормальном производственном режиме и режиме промывки, при этом способ промывки осуществляют во время режима промывки.

**[0010]** Вариант 4 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов  
20 1-3 осуществления, согласно которому одно или оба из перепада давления вблизи конденсатора и перепада давления вблизи газораспределителя отслеживают во время нормального производственного режима, и при этом режим промывки инициируют на основании любого повышения перепада давления до заданного порогового значения во время нормального производственного режима.

25

**[0011]** Вариант 5 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов  
1-4 осуществления, согласно которому заданное пороговое значение для перепада давления вблизи конденсатора составляет около 50 мбар или выше.

[0012] Вариант 6 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-5 осуществления, согласно которому заданное пороговое значение для перепада давления вблизи газораспределителя составляет около 10 мбар или выше.

5 [0013] Вариант 7 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-6 осуществления, согласно которому реактор представляет собой барботажный колонный реактор для олигомеризации этилена, а нормальный производственный режим включает барботирование газообразного этилена через газораспределитель в жидкую смесь, содержащую растворитель и катализатор, с получением продукта  
10 реакции, содержащего по меньшей мере один линейный альфа-олефин, и извлечение потока продукта, содержащего линейный альфа-олефин, из реактора.

[0014] Вариант 8 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-7 осуществления, согласно которому промывочный растворитель, нагнетаемый в  
15 реактор, нагнетают из резервуара для промывочного растворителя.

[0015] Вариант 9 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-8 осуществления, согласно которому промывочный растворитель в резервуаре для промывочного растворителя поддерживают при одном или обоих из давления от  
20 около 5,0 бар изб. до около 6,0 бар изб. и температуры от примерно 150°C до около 160°C в процессе промывки.

[0016] Вариант 10 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-9 осуществления, согласно которому начальная концентрация  
25 полимера в промывочном растворителе в резервуаре для промывочного растворителя составляет не более чем около 200 ppm (частей на миллион) в начале осуществления способа промывки.

[0017] Вариант 11 осуществления: Способ промывки по любому из  
30 вариантов 1-10 осуществления, также включающий обработку извлеченного промывочного растворителя, содержащего первое полимерное содержимое, и

извлеченного промывочного растворителя, содержащего второе полимерное содержимое, для отделения промывочного растворителя от по меньшей мере части полимерного содержимого и рециркуляцию промывочного растворителя в резервуар для промывочного растворителя после указанной обработки.

5

**[0018]** Вариант 12 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-11 осуществления, согласно которому указанная обработка включает пропускание извлеченного промывочного растворителя через одну или более дистилляционных колонн.

10

**[0019]** Вариант 13 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-12 осуществления, также включающий отслеживание концентрации полимера в резервуаре для промывочного растворителя во время осуществления способа промывки и введение свежего промывочного растворителя в резервуар для промывочного растворителя для поддержания концентрации полимера в резервуаре для промывочного растворителя на уровне не более чем около 200 ppm (частей на миллион).

15

**[0020]** Вариант 14 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-13 осуществления, согласно которому каждый из первого периода времени промывки и второго периода времени промывки независимо составляет от около 12 часов до около 85 часов.

20

**[0021]** Вариант 15 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-14 осуществления, согласно которому каждый из первого периода времени промывки и второго периода времени промывки независимо составляет от около 24 часов до около 60 часов.

25

**[0022]** Вариант 16 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-15 осуществления, согласно которому загрязнение полимером содержит полиэтилен.

30

5 [0023] Вариант 17 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-16 осуществления, также включающий по истечении первого периода времени промывки по меньшей мере частичный слив промывочного растворителя, оставшегося в реакторе, до начала второго периода времени промывки.

10 [0024] Вариант 18 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-17 осуществления, согласно которому газораспределитель содержит одно или оба из газорассеивающей пластины и барботера для газа.

15 [0025] Вариант 19 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-18 осуществления, согласно которому промывочный растворитель выбран из группы, состоящей из ароматических углеводородов, алифатических углеводородов, алициклических углеводородов и их сочетаний.

20 [0026] Вариант 20 осуществления: Способ промывки по любому из вариантов 1-19 осуществления, согласно которому промывочный растворитель выбран из группы, состоящей из толуола, ксилола, мезитилена, этилбензола, н-пентана, н-гексана, циклогексана и их сочетаний.

25 [0027] Признаки, аспекты и преимущества раскрытия настоящего изобретения станут очевидными по прочтении приведенного ниже подробного описания с сопроводительными чертежами, которые кратко описаны ниже. Настоящее изобретение включает в себя любое сочетание из двух, трёх, четырёх  
30 или более признаков или элементов, изложенных в данном раскрытии, независимо от того, объединены или не объединены или иным образом изложены такие признаки или элементы в конкретном варианте осуществления, описанном в данном документе. Это изобретение предназначено для целостного прочтения, так что любые отдельные признаки или элементы изобретения в любых его аспектах и вариантах осуществления должны рассматриваться как сочетаемые, если контекст изобретения явно не предписывает иное.



5 [0028] Таким образом, следует понимать, что данное раскрытие сущности изобретения приведено только для целей обобщения некоторых примеров осуществления, чтобы обеспечить базовое понимание некоторых аспектов раскрытия настоящего изобретения. Соответственно, следует понимать, что описанные выше примеры осуществления являются только примерами и не должны истолковываться как каким-либо образом сужающие объем или сущность изобретения. Другие примеры осуществления, аспекты и преимущества будут очевидными из приведенного ниже подробного описания, рассматриваемого вместе с сопроводительными чертежами, на которых показаны, в качестве примера, 10 принципы некоторых описанных примеров осуществления.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

15 [0029] Таким образом, после описания настоящего изобретения в вышеизложенных общих терминах, ниже приведены ссылки на сопроводительные чертежи, которые необязательно выполнены в масштабе, и на которых:

20 [0030] ФИГ. 1 - функциональная схема системы олигомеризации этилена согласно приведенному для примера варианту осуществления настоящего изобретения;

25 [0031] ФИГ. 2 - упрощенная схема приведенного для примера реактора олигомеризации этилена в соответствии с настоящим изобретением; и

[0032] ФИГ. 3 - блок-схема приведенного для примера варианта осуществления способа промывки реактора согласно настоящему изобретению.

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

30

[0033] Далее будут более подробно описаны некоторые варианты осуществления настоящего изобретения со ссылками на сопроводительные чертежи, на которых показаны некоторые, но не все варианты осуществления изобретения. Действительно, различные варианты осуществления изобретения могут быть реализованы во множестве различных форм и не должны рассматриваться как ограниченные вариантами осуществления, приведенными в настоящем документе; напротив, эти приведенные для примера варианты осуществления описаны для того, чтобы данное раскрытие основательно, полно и всецело передавало объём изобретения специалисту в данной области техники. На всех чертежах одинаковые ссылочные обозначения относятся к одинаковым элементам.

[0034] Если не указано иное или не вытекает из контекста, ссылки на первый, второй или тому подобное не должны толковаться как подразумевающие конкретный порядок. Элемент, описанный как находящийся выше другого элемента (если не указано иное или не вытекает из контекста), вместо этого может быть ниже, и наоборот; и аналогично, элементы, описанные как находящиеся слева от другого элемента, вместо этого могут находиться справа от него, и наоборот. Кроме того, в настоящем документе может сбыть приведена ссылка на количественные результаты измерения, значения, геометрические отношения или тому подобное, и если не указано иное, любое одно или более, если не все из них, могут быть абсолютными или приблизительными, чтобы учесть допустимые варианты, которые могут иметь место, например, из-за технических допусков или тому подобного.

[0035] Все диапазоны, описанные в настоящем документе, включают в себя конечные точки, а конечные точки независимо сочетаются друг с другом (например, диапазоны «до 25 вес. % или, более конкретно, от 5 вес. % до 20 вес. %» включают в себя конечные точки и все промежуточные значения диапазонов от «5 вес. % до 25 вес. %» и т.п.). «Сочетание» включает в себя компаунды, смеси, сплавы, продукты реакции и тому подобное.

5 [0036] В данном контексте, если не указано иное или не вытекает из  
контекста, союз «или» в наборе операндов представляет собой «включающее или»  
и, таким образом, является истинным, если и только если один или более операндов  
являются истинными, в отличие от «исключающего или», которое является  
ложным, когда все операнды являются истинными. Таким образом, например,  
выражение «[A] или [B]» является истинным, если [A] является истинным, или  
если [B] является истинным, или если оба [A] и [B] являются истинными. Кроме  
того, средства выражения единственного числа означают «один или более», если не  
10 указано иное или не вытекает из контекста, что они относятся к форме  
единственного числа.

#### Процесс олигомеризации этилена и система для его осуществления

15 [0037] Линейные альфа-олефины (LAO) представляют собой олефины с  
химической формулой  $C_xH_{2x}$ , отличающиеся от других моноолефинов с  
аналогичной молекулярной формулой линейностью углеводородной цепи и  
положением двойной связи в первичном или альфа-положении. Линейные альфа-  
олефины включают в себя класс промышленно важных альфа-олефинов, в том  
20 числе 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-  
октадецен и более высокие смеси  $C_{20}$ - $C_{24}$ ,  $C_{24}$ - $C_{30}$  и  $C_{20}$ - $C_{30}$  олефинов. Линейные  
альфа-олефины являются полезными промежуточными продуктами для  
изготовления моющих средств, синтетических смазочных материалов,  
сополимеров, пластификаторов и многих других важных продуктов.

25

[0038] Существующие способы получения линейных альфа-олефинов  
обычно основаны на олигомеризации этилена. Например, линейные альфа-  
олефины могут быть получены путем каталитической олигомеризации этилена в  
присутствии катализатора типа Циглера-Натта или катализатора не типа Циглера-  
30 Натта.

[0039] Олигомеризация может происходить при температурах от 10°C до 200°C, например от 20°C до 100°C, например от 50°C до 90°C, например от 55°C до 80°C, например от 60°C до 70°C. Рабочие давления могут составлять от 1 мегапаскаля (МПа) до 5 МПа, например от 2 МПа до 4 МПа. Процесс может быть непрерывным, а среднее время пребывания может составлять от 10 минут до 20 часов, например от 30 минут до 4 часов, например от 1 часа до 2 часов. Время пребывания может быть выбрано таким образом, чтобы достичь желаемого преобразования при высокой селективности.

10 [0040] Процесс можно проводить в растворе с использованием инертного растворителя, который не реагирует с каталитической композицией. Примеры желательных органических растворителей могут включать в себя, но не ограничиваются ими, ароматические углеводородные растворители, которые могут быть незамещены или замещены: галогенами, например, толуолом, бензолом, 15 ксилолом, моноклорбензолом, дихлорбензолом, хлортолуолом; алифатическими парафиновыми углеводородами, например, пентаном, гексаном, гептаном, октаном, нонаном, деканом; алициклическими углеводородными соединениями, например, циклогексаном, декагидронафталином; и галогенированными алканами, например, дихлорэтаном и дихлорбутаном.

20 [0041] Способ может быть осуществлен в любом реакторе, таком как петлевой реактор, реактор с пробковым потоком или барботажный колонный реактор. Олигомеризация этилена представляет собой экзотермическую реакцию, которая может охлаждаться избыточным потоком этилена. Газы, выходящие из 25 верхней части реактора, могут охлаждаться с использованием последовательности внешних охладителей и/или конденсаторов. Газовая фаза после дальнейшего охлаждения может быть рециркулирована.

30 [0042] Нижний поток, выходящий из реактора олигомеризации из нижней части, может содержать активный катализатор и непрореагировавший этилен. Реакция может быть прекращена, чтобы избежать нежелательных побочных

реакций путем удаления компонентов катализатора из органической фазы путем экстракции каустической водной фазой. Контакт с каустической водной фазой может привести к образованию нереакционноспособных минералов, соответствующих компонентам катализатора.

5

[0043] Органическая фаза после прохождения через систему удаления катализатора может проходить через абсорбционный слой молекулярного сита, а затем может быть подана в дистилляционную колонну для восстановления растворенного этилена. Восстановленный этилен может быть рециркулирован  
10 через цикл рециркуляции этилена, в то время как продукт подается в промежуточную емкость, после чего продукт может быть подан в секцию разделения. В конкретных вариантах осуществления линейные альфа-олефины, полученные из реактора, могут быть направлены в линию разделения.

[0044] Как проиллюстрировано на ФИГ. 1, система 10 может включать в себя реактор 12, источник 14 толуола (или другого растворителя) и линию 16  
15 разделения. В нормальном производственном режиме реагенты 18, такие как этилен, растворитель и катализатор, могут быть поданы в реактор 12 для получения линейных альфа-олефинов и полимерного побочного продукта. После реакции  
20 выходной поток 20 может быть направлен в линию 16 разделения, при этом выходной поток может включать в себя непрореагировавшие реагенты, полученные линейные альфа-олефины, такие как C<sub>4</sub>-C<sub>20+</sub>, растворитель и катализатор. Линия 16 разделения может быть выполнена с возможностью отделения линейных альфа-олефинов от растворителя, катализатора и любого непрореагировавшего этилена.  
25 Линия 16 разделения может разделять каждый линейный альфа-олефин, например, с получением потока C<sub>4</sub>, потока C<sub>5</sub>, потока C<sub>6</sub> и так далее. Линия 16 разделения также может разделять линейные альфа-олефины на определенные фракции, такие как фракция C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, фракция C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub>, фракция C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub>, фракции C<sub>20+</sub> или любая другая требуемая фракция.

30

[0045] Линейный альфа-олефиновый продукт может быть выделен с использованием процедур, включающих гашение водного каустического катализатора с последующей промывкой водой и извлечением конечного продукта путем дистилляции. Например, жидкий продукт, включающий в себя растворитель (например, толуол) с растворенным этиленом, может быть подан в линию 16 5 разделения, как указано выше. В первой колонне неиспользованный этилен может быть отделен от линейного альфа-олефинового продукта и растворителя. Этилен может быть возвращен назад в реактор. Более тяжелые фракции могут быть направлены в последующую секцию разделения, где более тяжелые фракции могут 10 быть разделены на различные линейные альфа-олефиновые фракции (например, C8, C10, >C12). Растворитель может быть извлечен и также возвращен назад в реактор.

[0046] Во время процесса реакции олигомеризации внутри реактора может 15 происходить загрязнение полимером. Такое загрязнение обычно обнаруживается, например, по уменьшению расхода выходящего потока, снижению производительности внутреннего конденсатора, увеличению перепада давления в различных местоположениях внутри реактора и т.п. Такое загрязнение может быть устранено промывкой реактора толуолом или другим растворителем для удаления 20 побочного продукта полимерного материала. Использованный при промывке толуол, содержащий полимерный материал, может быть направлен в линию разделения, содержащую продукты реакции линейных альфа-олефинов. Полимерный материал может быть растворен по меньшей мере в одном из линейных альфа-олефинов, так что использованный при промывке толуол может 25 выходить из линии разделения, по существу, без полимерного материала и может быть возвращен назад в источник толуола для последующей промывки реактора. Использованный при промывке толуол, выходящий из линии разделения, может содержать полимерный материал в количестве 150 ppm или меньше, например, в количестве 100 ppm или меньше, например, в количестве 80 ppm или меньше, 30 например, в количестве 60 ppm или меньше, например, в количестве 50 ppm или меньше.

[0047] Соответственно, в режиме промывки реактор 12 может быть промыт толуолом или другим растворителем из источника 14 для удаления наростов полимерного побочного продукта в оборудовании реактора. Используемый при промывке толуол, содержащий полимерный материал, может быть направлен в линию 16 разделения по линии 22. Поскольку полимерный материал является более растворимым в линейных альфа-олефинах C<sub>20+</sub>, чем толуол, этот полимерный материал может быть отделен от использованного при промывке толуола и фракций C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> путем растворения в линейных альфа-олефинах C<sub>20+</sub>. В результате в определенных вариантах осуществления использованный при промывке толуол, отделенный в линии 16 разделения, может быть возвращен назад в источник толуола для дальнейшей промывки без необходимости дополнительной очистки. Ниже изложен конкретный способ промывки согласно настоящему изобретению.

#### 15 Барботажный колонный реактор

[0048] В одном варианте осуществления процесс олигомеризации может быть осуществлен в барботажном колонном реакторе. ФИГ. 2 изображает приведенный для примера барботажный колонный реактор 24 для применения в настоящем изобретении. Этилен может быть введен с использованием потока 26 сырья в реактор 24 через газораспределительную систему, прикрепленную к нижней секции барботажного колонного реактора, которая может включать в себя одно или оба из газорассеивающей пластины 30 и барботера 32 для газа. Газораспределительная система равномерно распределяет газообразный этилен по всему реактору 24. Газообразный этилен поднимается вверх через жидкую композицию 40 в реакторе 24, которая обычно включает в себя линейные альфа-олефины, растворитель, такой как толуол, и катализатор. Например, катализатор может поступать в реактор 24 через поток 42 для впрыска катализатора. Толуол или другой растворитель может поступать в реактор 24 через поток 44 для впрыска растворителя. Реакция олигомеризации может происходить, когда газообразный

этилен взаимодействует с жидкой композицией с образованием продуктов реакции, которые могут содержать капли полимера и капли линейного альфа-олефина.

5 [0049] Жидкие тяжелые линейные альфа-олефины вместе с растворителем и катализатором могут быть извлечены из нижней секции реактора 24 через нижний выходящий поток 34. Часть образованных линейных альфа-олефинов, которые являются газообразными в условиях реакции, может конденсироваться в верхней части реактора с использованием внутреннего конденсатора 36 и может служить в качестве орошающей фракции для целей охлаждения, используя преимущество соответствующей теплоты испарения. Газообразный этилен и легкие линейные альфа-олефины могут быть удалены в верхней части барботажного колонного реактора через верхний выходящий поток 38. Один или оба выходящих потока также могут быть обработаны с использованием дополнительных блоков обработки, расположенных позже по потоку, таких как конденсаторы, теплообменники, дистилляционные колонны и тому подобное. Например, линия 10 15 разделения, как показано на ФИГ. 1, может быть использована для очистки выходящих потоков в различные продукты и/или рециркулируемые потоки.

[0050] Реактор обычно содержит несколько датчиков перепада давления, расположенных в различных местоположениях. Например, датчик 50 перепада 20 давления может быть размещен для определения перепада давления в области внутреннего конденсатора. Для простоты этот датчик просто показан как соединенный пунктирной линией с областью конденсатора реактора 24. Точное местоположение каждого измерения давления, используемого для определения перепада давления, может изменяться до тех пор, пока местоположения каждого 25 измерения позволяют оператору определять падение давления по всему конденсатору или в его части. Таким образом, оператор может отслеживать уровень загрязнения в области конденсатора реактора 24.

30 [0051] Датчик 52 перепада давления может быть размещен для определения перепада давления в области газораспределительной системы. Для простоты этот



датчик просто показан как соединенный пунктирной линией с областью распределения газа реактора 24. Точное местоположение каждого измерения давления, используемого для определения перепада давления, может изменяться до тех пор, пока местоположения каждого измерения позволяют оператору определять падение давления по всей газораспределительной системе или в ее части. Таким образом, оператор может отслеживать уровень загрязнения в области распределения газа реактора 24.

[0052] Кроме того, реактор 24 может также включать в себя датчик 56 перепада давления, расположенный для обеспечения указания уровня внутри реактора. Опять же, точное местоположение каждого измерения давления, используемого для определения перепада давления, может изменяться до тех пор, пока местоположения обеспечивают показание перепада давления, которое коррелирует с уровнем реактора. Этот датчик 56 перепада давления обычно измеряет давление в центральной области реактора 24.

#### Способ промывки

[0053] Как отмечено выше, реактор, подлежащий промывке, обычно работает в нормальном производственном режиме и режиме промывки. Как правило, реактор будет включать в себя газораспределитель, расположенный вблизи нижней части реактора, и внутренний конденсатор, расположенный вблизи верхней части реактора, такого как барботажный колонный реактор, используемый, например, в процессе олигомеризации этилена. Нормальный производственный режим для такого способа, как правило, включает в себя барботирование этиленового газа через газораспределитель в жидкую смесь, содержащую растворитель и катализатор, для получения продукта реакции, содержащего по меньшей мере один линейный альфа-олефин, и извлечение потока продукта, содержащего данный линейный альфа-олефин, из реактора. Приведенный для примера газораспределитель для такого реактора будет включать в себя одно или оба из газораспределительной пластины и барботера для газа.

5 [0054] Режим промывки обычно инициируют на основании свидетельства загрязнения полимером, такого как загрязнение полиэтиленом, внутри реактора. В определенных вариантах осуществления наличие такого загрязнения определяют на основании отслеживания одного или обоих из перепада давления вблизи конденсатора и перепада давления вблизи газораспределителя в нормальном производственном режиме. Например, промывка реактора может быть инициирована, когда перепад давления вблизи конденсатора достигает заданного порогового значения, такого как около 50 мбар или выше, около 60 мбар или выше, 10 около 70 мбар или выше или около 80 мбар или выше. В качестве альтернативы, промывка реактора может быть инициирована, например, когда перепад давления вблизи газораспределителя достигает заданного порогового значения, такого как около 10 мбар или выше, около 15 мбар или выше, около 20 мбар или выше или около 25 мбар или выше.

15

[0055] В способе промывки согласно настоящему изобретению для промывки используют растворитель. Растворитель может быть различным и может включать в себя любой из растворителей, указанных в настоящем документе, для применения в процессе олигомеризации этилена. В определенных вариантах 20 осуществления промывочный растворитель выбирают из ароматических углеводородов, алифатических углеводородов, алициклических углеводородов и их сочетаний. Конкретные примеры включают в себя толуол, ксилол, мезитилен, этилбензол, н-пентан, н-гексан, циклогексан и их сочетания.

25

[0056] Промывочный растворитель, используемый в способе промывки, обычно размещают в резервуаре для промывочного растворителя, таком как источник 14 толуола на ФИГ. 1. Промывочный растворитель для обеспечения преимущества поддерживают при определенных минимальных давлении и температуре для облегчения удаления загрязнения из реактора. Например, 30 промывочный растворитель можно поддерживать при температуре около 150°C или выше и давлении выше атмосферного, такого как от около 5,0 бар изб. до около 6,0

бар изб. (например, от около 5,6 бар изб. до около 5,8 бар изб.) и от около 150°C до около 160°C (например, от около 155°C до около 158°C). Растворитель, используемый для промывки, должен быть относительно свободен от полимерного содержимого в начале осуществления способа промывки, например, растворитель, имеющий начальную концентрацию полимера в резервуаре для промывочного растворителя не более чем около 200 ppm (например, не более чем около 150 ppm или не более чем около 100 ppm) в начале осуществления способа промывки.

[0057] После инициирования режима промывки, на ФИГ. 3 изображен приведенный для примера вариант осуществления способа промывки согласно настоящему изобретению. Промывка для обеспечения преимущества происходит в две стадии, включая первую стадию, на которой индуцируют восходящее перемещение промывочного растворителя, и вторую стадию, на которой индуцируют нисходящее перемещение промывочного растворителя.

[0058] В одном варианте осуществления, как показано на ФИГ. 3, промывка первой стадии включает в себя нагнетание промывочного растворителя 60 в реактор, как правило, в местоположении между газораспределителем и внутренним конденсатором. Точное местоположение может изменяться до тех пор, пока местоположение ввода обеспечивает перемещение промывочного растворителя вверх внутри реактора. Растворитель, как правило, нагнетают через инъекционную форсунку, которая при необходимости расположена под углом внутри реактора, так что растворителю также придается вихревое действие. При необходимости промывочный растворитель можно нагнетать в реактор более чем из одной инъекционной форсунки.

[0059] Промывочный растворитель извлекают 62, вызывая перемещение вверх промывочного растворителя, как правило, путем извлечения промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора, расположенного вблизи внутреннего конденсатора в верхней части реактора или вблизи нее. Нагнетание 60 и извлечение 62 на первой стадии промывки могут продолжаться 64 в течение

первого периода времени промывки. Первый период времени промывки может изменяться и, как правило, будет составлять от около 12 часов до около 85 часов, например, от около 24 часов до около 60 часов.

5           **[0060]** Первый период времени промывки может быть предварительно выбран на основе уровня загрязнения полимером в реакторе во время начала режима промывки, например, предварительно выбран период времени промывки на основе измеренного уровня перепада давления в области либо газораспределителя, либо внутреннего конденсатора. В качестве альтернативы, первый период времени  
10 можно установить, продолжая отслеживать измерения перепада давления в области газораспределителя или внутреннего конденсатора во время осуществления способа промывки и заканчивая период времени промывки при достижении заданного уровня перепада давления.

15           **[0061]** После завершения первого периода времени промывки реактор при необходимости по меньшей мере частично опорожняют для удаления промывочного растворителя, оставшегося в реакторе, перед началом второй стадии промывки. После этого инициируют вторую стадию промывки, которая обычно включает в себя нагнетание промывочного растворителя 66 в реактор, обычно в  
20 местоположении между газораспределителем и внутренним конденсатором, таким же общим образом, как описано выше в отношении первой стадии промывки. Промывочный растворитель извлекают 68, одновременно вызывая нисходящее перемещение промывочного растворителя, как правило, путем извлечения промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора вблизи  
25 газораспределителя в нижней части реактора или рядом с ней. Нагнетание 66 и извлечение 68 на второй стадии промывки могут продолжаться 70 в течение второго периода времени промывки. Вторым периодом времени промывки может изменяться и, как правило, будет составлять от около 12 часов до около 85 часов, например, от около 24 часов до около 60 часов.

30

[0062] Второй период времени промывки может быть предварительно выбран на основе уровня загрязнения полимером в реакторе во время начала режима промывки, например, предварительно выбран период времени промывки на основании измеренного уровня перепада давления в области либо газораспределителя, либо внутреннего конденсатора. В качестве альтернативы, второй период времени промывки может быть установлен путем продолжения отслеживания измерений перепада давления в области газораспределителя или внутреннего конденсатора во время осуществления способа промывки и прекращения периода времени промывки при достижении заданного уровня перепада давления.

[0063] Извлеченный промывочный растворитель с обеих стадий промывки будет содержать определенное количество полимерного содержимого. Соответственно, извлеченный промывочный растворитель потребует обработки для отделения по меньшей мере части полимерного содержимого перед рециркуляцией этого промывочного растворителя в резервуар для промывочного растворителя. Как правило, этот процесс обработки будет включать в себя прохождение извлеченного промывочного растворителя через одну или более дистилляционных колонн. Например, промывочный растворитель можно обрабатывать в линии 16 разделения, как описано со ссылкой на ФИГ. 1.

[0064] По мере осуществления способа промывки для обеспечения преимущества отслеживают концентрацию полимера в резервуаре для промывочного растворителя, чтобы можно было предпринять шаги для поддержания полимерного содержимого в резервуаре для промывочного растворителя ниже предварительно выбранного максимального уровня, такого как уровень не более чем около 1000 ppm, не более чем около 750 ppm, не более чем около 500 ppm, не более чем около 250 ppm или не более чем около 200 ppm. Свежий добавочный промывочный растворитель может быть введен в резервуар для промывочного растворителя по мере необходимости для поддержания полимерного содержимого в резервуаре на требуемом уровне.

[0065] В определенных вариантах осуществления для обеспечения преимущества можно отслеживать уровень внутри реактора на каждой стадии промывки и регулировать поток промывочного растворителя в реактор для достижения определенного уровня. Например, в одном варианте осуществления датчик 56 перепада давления, показанный на ФИГ. 2, отслеживают для определения изменений уровня промывочного растворителя в реакторе. Например, во время первой стадии промывки (перемещения промывочного растворителя вверх) перепад давления может поддерживаться в диапазоне от около 330 мбар до около 365 мбар. Например, во время второй стадии промывки (перемещения промывочного растворителя вниз) перепад давления может поддерживаться в диапазоне от около 270 мбар до около 285 мбар.

[0066] В целом, настоящее изобретение может попеременно содержать любые соответствующие компоненты, описанные в настоящем документе, или состоять или по существу состоять из любых соответствующих компонентов, описанных в настоящем документе. Изобретение может быть дополнительно или альтернативно сформулировано таким образом, что оно будет лишено или по существу свободно от любых компонентов, материалов, ингредиентов, вспомогательных веществ или разновидностей, используемых в композициях предшествующего уровня техники, или которые иным образом не являются необходимыми для достижения функции и/или целей настоящего изобретения.

[0067] Множество модификаций и других вариантов реализации настоящего изобретения будут очевидны специалисту в области техники, к которой относится данное изобретение, использующему раскрытия, представленные в вышеприведённом описании и на прилагаемых чертежах. Таким образом, следует понимать, что данное изобретение не ограничено раскрытыми в настоящем документе конкретными вариантами осуществления и предусмотрено, что модификации и другие варианты осуществления включены в объем прилагаемой формулы изобретения. Несмотря на то, что в настоящей заявке используются

конкретные термины, они использованы только в родовом и описательном смысле, а не в целях ограничения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ промывки для удаления загрязнения полимером из реактора, содержащего газораспределитель, расположенный вблизи нижней части реактора, и внутренний конденсатор, расположенный вблизи верхней части реактора, причем способ включает:

(a) нагнетание промывочного растворителя в реактор в местоположении между газораспределителем и внутренним конденсатором;

(b) извлечение промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора вблизи внутреннего конденсатора для индуцирования восходящего перемещения промывочного растворителя внутри реактора, причем извлеченный промывочный растворитель содержит первое полимерное содержимое;

(c) продолжение (a) нагнетания и (b) извлечения в течение первого периода времени промывки;

(d) после завершения первого периода времени промывки нагнетание промывочного растворителя в реактор в местоположении между газораспределителем и внутренним конденсатором;

(e) извлечение промывочного растворителя из выпускного отверстия реактора вблизи газораспределителя для индуцирования нисходящего перемещения промывочного растворителя внутри реактора, причем извлеченный промывочный растворитель содержит второе полимерное содержимое; и

(f) продолжение (d) нагнетания и (e) извлечения в течение второго периода времени промывки.

2. Способ промывки по п. 1, согласно которому промывочный растворитель, нагнетаемый в реактор, имеет температуру около 150°C или выше и находится под давлением выше атмосферного.

3. Способ промывки по любому из пп. 1 или 2, согласно которому реактор работает в нормальном производственном режиме и режиме промывки, при этом способ промывки осуществляют во время режима промывки.



4. Способ промывки по п. 3, согласно которому одно или оба из перепада давления вблизи конденсатора и перепада давления вблизи газораспределителя отслеживают во время нормального производственного режима, и при этом режим промывки инициируют на основании любого повышения перепада давления до заданного порогового значения во время нормального производственного режима.

5. Способ промывки по п. 4, согласно которому заданное пороговое значение для перепада давления вблизи конденсатора составляет около 50 мбар или выше, и/или заданное пороговое значение для перепада давления газораспределителя составляет около 10 мбар или выше.

6. Способ промывки по п. 4, согласно которому реактор представляет собой барботажный колонный реактор для олигомеризации этилена, а нормальный производственный режим включает барботирование газообразного этилена через газораспределитель в жидкую смесь, содержащую растворитель и катализатор, с получением продукта реакции, содержащего по меньшей мере один линейный альфа-олефин, и извлечение потока продукта, содержащего линейный альфа-олефин, из реактора, и при этом загрязнение полимером содержит полиэтилен.

7. Способ промывки по любому из пп. 1-6, согласно которому промывочный растворитель, нагнетаемый в реактор, нагнетают из резервуара для промывочного растворителя, и при необходимости при этом начальная концентрация полимера в промывочном растворителе в резервуаре для промывочного растворителя составляет не более чем около 200 ppm в начале осуществления способа промывки.

8. Способ промывки по п. 7, согласно которому промывочный растворитель в баке для промывочного растворителя поддерживают при одном или

обоих из давления от около 5,0 бар изб. до около 6,0 бар изб. и температуры от около 150°C до около 160°C во время осуществления способа промывки.

5 9. Способ промывки по п. 7, также включающий обработку  
извлеченного промывочного растворителя, содержащего первое полимерное  
содержимое, и извлеченного промывочного растворителя, содержащего второе  
полимерное содержимое, для отделения промывочного растворителя от по  
меньшей мере части полимерного содержимого, и рециркуляцию промывочного  
растворителя в резервуар для промывочного растворителя после указанной  
10 обработки.

10. Способ промывки по п. 9, согласно которому указанная обработка  
включает пропускание извлеченного промывочного растворителя через одну или  
более дистилляционных колонн.

15

11. Способ промывки по п. 9, также включающий отслеживание  
концентрации полимера в резервуаре для промывочного растворителя во время  
осуществления способа промывки и введение свежего промывочного растворителя  
в резервуар для промывочного растворителя для поддержания концентрации  
20 полимера в резервуаре для промывочного растворителя на уровне не более чем  
около 200 ppm.

12. Способ промывки по любому из пп. 1-11, согласно которому каждый  
из первого периода времени промывки и второго периода времени промывки  
25 независимо составляет от около 12 часов до около 85 часов, например, независимо  
от около 24 часов до около 60 часов.

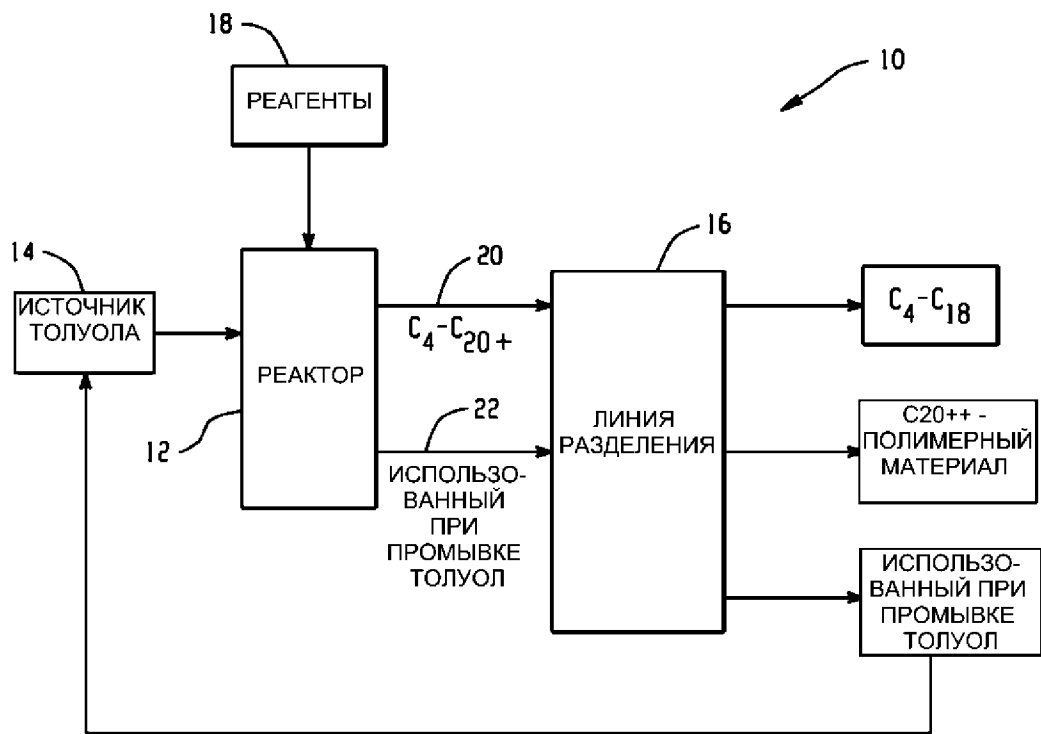
13. Способ промывки по любому из пп. 1-12, также включающий по  
истечении первого периода времени промывки по меньшей мере частичный слив  
30 промывочного растворителя, оставшегося в реакторе, перед началом второго  
периода времени промывки.

14. Способ промывки по любому из пп. 1-13, согласно которому газораспределитель содержит одно или оба из газорассеивающей пластины и барботера для газа.

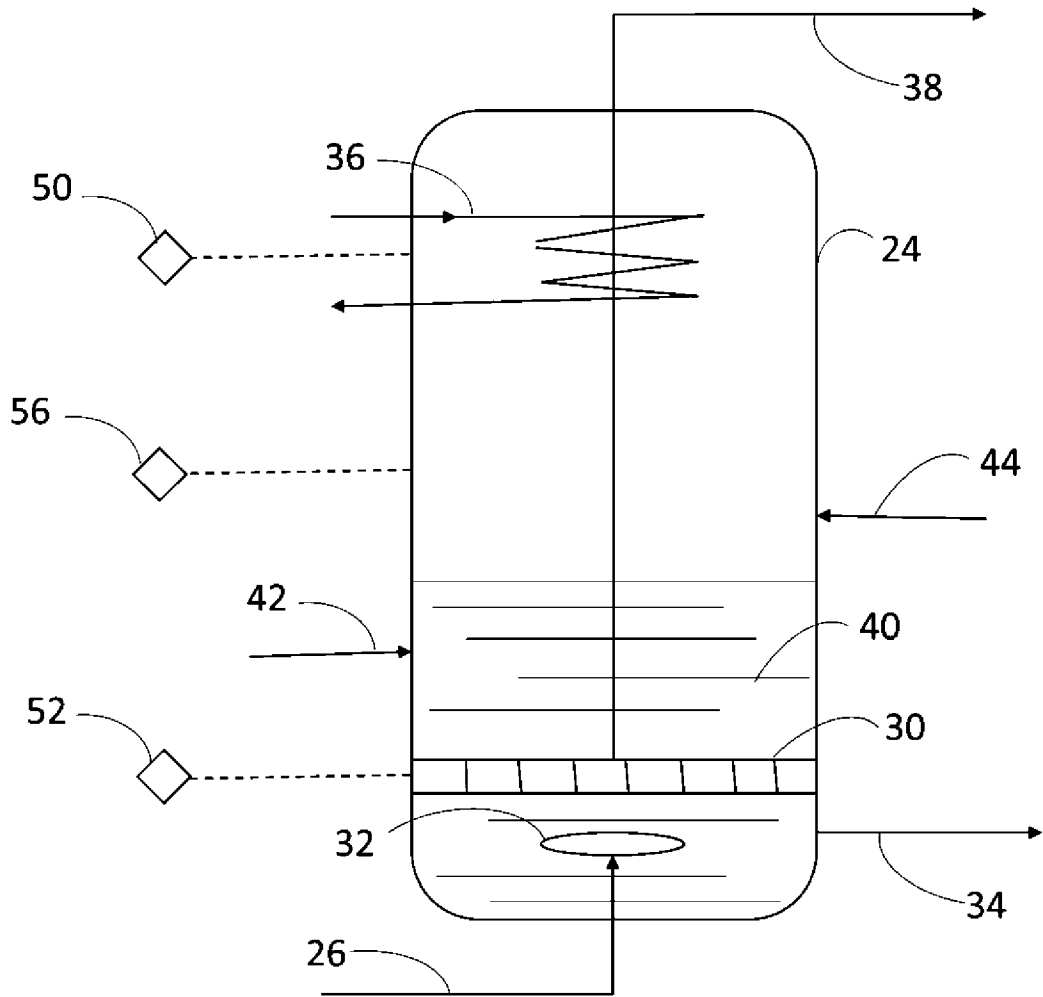
5

15. Способ промывки по любому из пп. 1-14, согласно которому промывочный растворитель выбран из группы, состоящей из ароматических углеводородов, алифатических углеводородов, алициклических углеводородов и их сочетаний, такой как промывочный растворитель, выбранный из группы, состоящей из толуола, ксилола, мезитилена, этилбензола, н-пентана, н-гексана, циклогексана и их сочетаний.

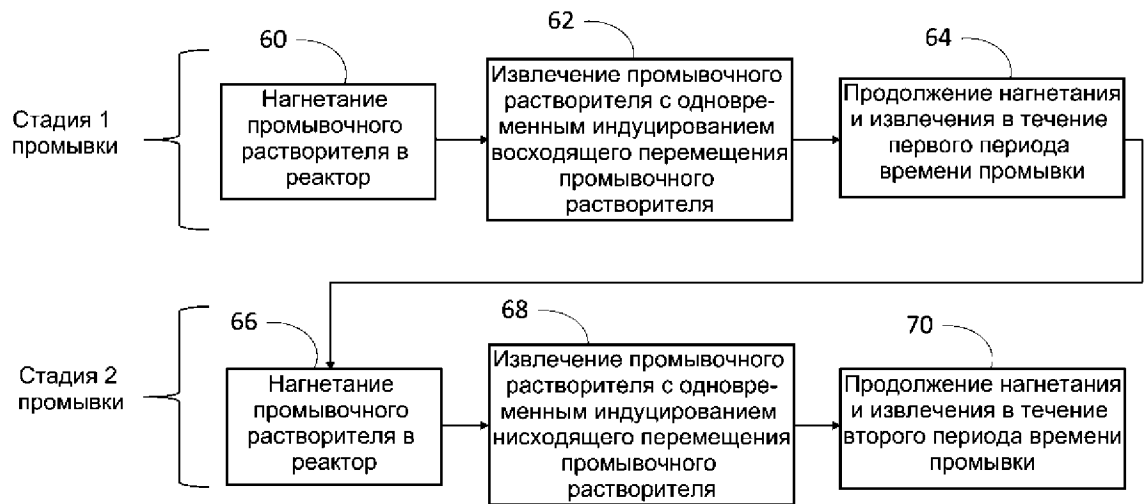
10



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3