

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490595 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.07.17

(22) Дата подачи заявки
2022.09.28

(51) Int. Cl. C07C 2/36 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

(54) СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

(31) 21199661.6

(32) 2021.09.29

(33) EP

(86) PCT/EP2022/077038

(87) WO 2023/052464 2023.04.06

(71) Заявитель:

САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:

Ашри Абдурахман, Хаззаа Заид Бин
(IN)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Раскрыты система и способ получения олигомеров. Олигомеры получают в петлевом реакторе путем приведения в контакт моноолефина с катализатором. Побочный продукт, полученный в процессе, собирают в одной или более отстойных колоннах петлевого реактора.

A1

202490595

202490595

A1

СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

5

[0001] Отсутствуют.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

10

[0002] Настоящее изобретение в целом относится к системам и способам получения олигомеров. Более конкретно, настоящее изобретение относится к системам и способам получения линейных альфа-олефинов в петлевых реакторах.

15

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Линейные альфа-олефины используются в широком спектре применений, включая упаковку, промышленные масла, воски, двигатели и другие специальные химические вещества. Линейные альфа-олефины также могут быть использованы в качестве исходных материалов для разработки новых химических веществ, таких как поверхностно-активные вещества.

[0004] В настоящее время линейные альфа-олефины получают путем синтеза Фишера-Тропша или олигомеризации этилена. Для синтеза Фишера-Тропша скорость реакции, как правило, низкая, что приводит к высоким производственным затратам. Кроме того, конструкция реактора для синтеза Фишера-Тропша обычно является сложной, а процесс очистки продукта для синтеза Фишера-Тропша является длительным, что требует высоких капитальных затрат. Для

процесса олигомеризации этилена загрязнение реактора и мертвые зоны являются основными проблемами, которые ограничивают эффективность и стоимость производства линейных альфа-олефинов.

5 **[0005]** В целом, хотя существуют системы и способы получения линейных альфа-олефинов, необходимость в усовершенствованиях в этой области сохраняется в свете по меньшей мере вышеупомянутых недостатков для обычных систем и способов.

10 **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0006] Раскрыто решение для по меньшей мере некоторых из вышеупомянутых проблем, связанных с системами и способами получения линейных альфа-олефинов. Решение заключается в системе и способе получения олигомеров, в котором используется петлевой реактор. Это может быть полезным для по меньшей мере улучшения однородности реакционной смеси для олигомеризации олефинов. Кроме того, все реакционные материалы в петлевом реакторе могут находиться в жидкой фазе, тем самым улучшая распределение температуры и контроль температуры в реакторе. Кроме того, петлевой реактор способен уменьшить образование мертвых зон (то есть накопленных материалов) и загрязнение, что приводит к повышению эффективности производства. Кроме того, петлевой реактор может включать в себя отстойные колонны, выполненные с возможностью осаждения и сбора полимеров побочного продукта из реакционных материалов во время реакционного процесса, тем самым уменьшая нагрузку на последующую очистку. Отстойные колонны могут быть съемными для очистки без нарушения или остановки реакции олигомеризации в петлевом реакторе, тем самым дополнительно повышая эффективность производства. Таким образом, системы и способы настоящего изобретения обеспечивают

техническое решение проблемы, связанной с обычными системами и способами получения линейных альфа-олефинов.

[0007] Варианты осуществления изобретения включают в себя способ получения олигомеров. Способ включает приведение в контакт в петлевом реакторе моноолефина с катализатором в условиях реакции, достаточных для олигомеризации моноолефина, с получением потока продукта, содержащего (1) один или более олигомеров и (2) побочный продукт, содержащий один или более восков/полимеров. Петлевой реактор содержит петлеобразную трубчатую емкость, выполненную с возможностью приема в ней моноолефина и катализатора, и одну или более отстойных колонн, выполненных с возможностью осаждения и/или сбора побочного продукта.

[0008] Варианты осуществления изобретения включают в себя способ получения одного или более линейных альфа-олефинов. Способ включает приведение в контакт в петлевом реакторе моноолефина с катализатором в условиях реакции, достаточных для олигомеризации моноолефина, с получением потока продукта, содержащего (1) один или более олигомеров и (2) побочный продукт, содержащий один или более полимеров. Петлевой реактор содержит (а) петлеобразную трубчатую емкость, выполненную с возможностью приема в ней моноолефина и катализатор, и (b) одну или более отстойных колонн, сообщающихся по текучей среде с петлеобразной трубчатой емкостью. Способ включает сбор по меньшей мере части побочного продукта из потока продукта в одной или более отстойных колонн.

[0009] Варианты осуществления изобретения включают в себя способ получения 1-гексена и/или 1-октена. Способ включает приведение в контакт в петлевом реакторе этилена с катализатором в

условиях реакции, достаточных для олигомеризации этилена с
получением потока продукта, содержащего (1) 1-гексен и/или 1-октен и
(2) побочный продукт, содержащий один или более полимеров этилена.
Петлевой реактор содержит (а) петлеобразную трубчатую емкость,
5 выполненную с возможностью приема в ней этилена и катализатора, и
(б) одну или более отстойных колонн, сообщающихся по текучей среде с
петлеобразной трубчатой емкостью. Способ включает сбор по меньшей
мере части побочного продукта из потока продукта в одной или более
отстойных колонн. В любом варианте осуществления, указанном в
10 настоящем документе, петлевой реактор может содержать одно или
более сопел и/или один или более фильтров, выполненных с
возможностью ограничения загрязнения в нем. В любом варианте
осуществления, указанном в настоящем документе, условия реакции
могут включать в себя температуру реакции в диапазоне от 20 до 80 °C
15 и/или давление реакции от 15 до 35 бар.

[0010] Настоящее изобретение включает в себя, без
ограничения, следующие приведенные для примера варианты
осуществления:

20

[0011] Вариант осуществления 1: Способ получения
олигомеров, включающий:

приведение в контакт в петлевом реакторе моноолефина с
катализатором в условиях реакции, достаточных для олигомеризации
25 моноолефина, с получением потока продукта, содержащего (1) один или
более олигомеров и (2) побочный продукт, содержащий один или более
восков и/или полимеров,

при этом петлевой реактор содержит петлеобразную трубчатую
емкость, выполненную с возможностью приема в ней моноолефина и

катализатора, и одну или более отстойных колонн, выполненных с возможностью осаждения и/или сбора побочного продукта; и прием необработанного побочного продукта в одну или более отстойных колонн непосредственно из петлеобразной трубчатой емкости.

5

[0012] Вариант осуществления 2: Способ по варианту осуществления 1, при котором клапан, расположенный между петлеобразной трубчатой емкостью и одной или более отстойных колонн, предотвращает обратный поток в петлеобразную трубчатую емкость.

10

[0013] Вариант осуществления 3: Способ по варианту осуществления 1 или 2, при котором необработанный побочный продукт не контактирует с обрабатывающей текучей средой перед входом в одну или более отстойных колонн.

15

[0014] Вариант осуществления 4: Способ по любому из вариантов осуществления 1-3, при котором также содержится насос, выполненный с возможностью перекачивания моноолефина и катализатора через петлеобразную трубчатую емкость, при этом расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку стороной насоса составляет не более чем около 5 процентов от общей линейной длины петлеобразной трубчатой емкости.

20

[0015] Вариант осуществления 5: Способ по любому из вариантов осуществления 1-4, при котором расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку стороной насоса составляет не более чем около 5 метров от общей линейной длины петлеобразной трубчатой емкости.

25

30

[0016] Вариант осуществления 6: Способ по любому из вариантов осуществления 1-5, при котором петлевой реактор содержит кожухотрубчатую конфигурацию с трубкой, содержащей петлеобразную трубчатую емкость, выполненную с возможностью приема в ней моноолефина и катализатора, и кожухом, выполненным с возможностью приема нагревающей и/или охлаждающей среды.

[0017] Вариант осуществления 7: Способ по любому из вариантов осуществления 1-6, при котором петлевой реактор имеет по существу постоянный температурный профиль.

[0018] Вариант осуществления 8: Способ по любому из вариантов осуществления 1-7, при котором условия реакции включают в себя температуру реакции в диапазоне от 20 до 80 °C.

[0019] Вариант осуществления 9: Способ по любому из вариантов осуществления 1-8, при котором условия реакции включают в себя температуру реакции в диапазоне от 65 до 75 °C.

[0020] Вариант осуществления 10: Способ по любому из вариантов осуществления 1-9, при котором один или более олигомеров включают в себя один или более линейных альфа-олефинов.

[0021] Вариант осуществления 11: Способ по любому из вариантов осуществления 1-10, при котором один или более олигомеров включают в себя 1-гексен и/или 1-октен.

[0022] Вариант осуществления 12: Способ по любому из вариантов осуществления 1-11, при котором условия реакции включают в себя давление реакции от 15 до 35 бар.

[0023] Вариант осуществления 13: Способ по любому из вариантов осуществления 1-12, при котором поток продукта содержит более 0 вес.%, но не более 60 вес.% 1-гексена и/или 1-октена.

5

[0024] Вариант осуществления 14: Способ по любому из вариантов осуществления 1-13, при котором одна или более отстойных колонн выполнены с возможностью снятия для очистки без вмешательства в работу петлевого реактора.

10

[0025] Вариант осуществления 15: Способ по любому из вариантов осуществления 1-14, при котором катализатор включает в себя $\text{Cr}(\text{асас})_3$, PNPН, триэтилалюминий или их комбинации.

15

[0026] Вариант осуществления 16: Способ по любому из вариантов осуществления 1-15, при котором моноолефин подают в петлевой реактор с растворителем и/или разбавителем, содержащим ксилол, толуол, гептан, модифицированный метилалюмоксан (ММАО), н-гексан, циклогексан или их комбинации.

20

[0027] Вариант осуществления 17: Способ по любому из вариантов осуществления 1-16, при котором катализатор имеет концентрацию в петлевом реакторе не более 10 вес. %.

25

[0028] Вариант осуществления 18: Способ по любому из вариантов осуществления 1-17, при котором петлевой реактор выполнен с возможностью уменьшения мертвой зоны в нем по сравнению с непетлевыми реакторами.

[0029] Вариант осуществления 19: Способ по любому из вариантов осуществления 1-18, при котором петлевой реактор работает со временем пребывания менее 1000 минут.

5 **[0030]** Вариант осуществления 20: Система для получения олигомеров, содержащая:
источник моноолефина и источник катализатора;
петлевой реактор, содержащий петлеобразную трубчатую емкость, сообщающуюся по текучей среде с источником моноолефина и
10 источником катализатора, причем петлевой реактор выполнен с возможностью олигомеризации моноолефина для получения продукта, содержащего один или более олигомеров, и побочного продукта, содержащего один или более восков и/или полимеров; и
одну или более отстойных колонн, сообщающихся по текучей среде
15 с петлеобразной трубчатой емкостью и выполненных с возможностью приема необработанного потока побочного продукта непосредственно из петлеобразной трубчатой емкости.

[0031] Вариант осуществления 21: Система по варианту
20 осуществления 20, также содержащая клапан, расположенный между петлеобразной трубчатой емкостью и одной или более отстойными колоннами, выполненный с возможностью предотвращения обратного потока в петлеобразную трубчатую емкость.

25 **[0032]** Вариант осуществления 22: Система по варианту осуществления 20 или 21, также содержащая насос, выполненный с возможностью перекачивания моноолефина и катализатора через петлеобразную трубчатую емкость, при этом расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку

стороной насоса составляет не более чем около 5 процентов от общей линейной длины петлеобразной трубчатой емкости.

5 **[0033]** Вариант осуществления 23: Система по любому из вариантов осуществления 20-22, в которой расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку стороной насоса составляет не более чем около 5 метров от общей линейной длины петлеобразной трубчатой емкости.

10 **[0034]** Вариант осуществления 24: Система по любому из вариантов осуществления 20-23, в которой петлевой реактор содержит кожухотрубчатую конфигурацию с трубкой, содержащей петлеобразную трубчатую емкость, выполненную с возможностью приема в ней моноолефина и катализатора, и кожухом, выполненным с возможностью
15 приема нагревающей и/или охлаждающей среды.

[0035] Эти и другие признаки, аспекты и преимущества раскрытия настоящего изобретения станут очевидными по прочтении приведённого ниже подробного описания совместно с
20 сопроводительными чертежами, которые кратко описаны ниже. Изобретение включает в себя любую комбинацию двух, трех, четырех или более указанных выше вариантов осуществления, а также комбинации любых двух, трех, четырех или более признаков или элементов, сформулированных в настоящем описании, независимо от
25 того, скомбинированы ли такие признаки или элементы в явной форме в конкретном описании варианта осуществления, представленного в настоящем документе. Данное описание предназначено для создания целостной картины изобретения, так что любые отдельные признаки или элементы описанного изобретения в любом из его различных аспектов и

вариантов осуществления следует рассматривать как комбинируемые, если контекст явно не указывает на иное.

5 **[0036]** Ниже приведены определения различных терминов и выражений, используемых в настоящем описании.

10 **[0037]** Термины «около» или «приблизительно» определены как близкие к тому, что понимается специалистом в данной области. В одном неограничивающем варианте осуществления термины определены как находящиеся в пределах 10%, предпочтительно в пределах 5%, более предпочтительно в пределах 1% и наиболее предпочтительно в пределах 0,5%.

15 **[0038]** Термины «вес.%», «об.%» или «мол.%» относятся к массовому, объемному проценту или молярной концентрации компонента, соответственно, в расчете на общую массу, общий объем или общие молярные доли материала, который включает в себя компонент. В неограничивающем примере 10 молей компонента в 100 молях материала составляет 10 мол.% компонента.

20 **[0039]** Термин «по существу» и его вариации определены как включающие в себя диапазоны в пределах 10%, в пределах 5%, в пределах 1% или в пределах 0,5%.

25 **[0040]** Термины «ингибирование» или «уменьшение», или «предотвращение», или «избегание», или любая вариация этих терминов, при использовании в формуле изобретения и/или описании, включают в себя любое измеримое уменьшение или полное ингибирование для достижения желаемого результата.

30

[0041] Термин «эффективный», как этот термин используется в описании и/или формуле изобретения, означает достаточный для достижения желаемого, ожидаемого или предполагаемого результата.

5 **[0042]** Термин «петлевой реактор», как этот термин используется в описании и/или формуле изобретения, означает непрерывный трубчатый или трубообразный реактор, в котором реакционная смесь циркулирует по замкнутому контуру.

10 **[0043]** Термин «реакционные материалы», как этот термин используется в описании и/или формуле изобретения, означает материалы, которые содержатся в реакторе. В вариантах осуществления изобретения реакционные материалы включают в себя все материалы, содержащиеся в трубке петлевого реактора. В вариантах осуществления изобретения реакционные материалы включают один или более
15 моноолефинов, один или более олигомеров, один или более растворителей и/или разбавителей и один или более побочных продуктов.

20 **[0044]** Использование слов в единственном числе при использовании в сочетании с термином «содержащий», «включающий в себя», «вмещающий» или «имеющий» в формуле изобретения или описании может означать «один», но это также согласуется со значением «один или более», «по меньшей мере один» и «один или более чем
25 один».

[0045] Слова «содержащий» (и любая форма «содержащий», относящаяся к единственному или множественному числу), «имеющий» (и любая форма «имеющий», относящаяся к единственному или множественному числу), «включающий в себя» (и любая форма
30

«включающий», относящаяся к единственному или множественному числу) или «вмещающий» (и любая форма «вмещающий», относящаяся к единственному или множественному числу) являются инклюзивными или открытыми и не исключают дополнительные не указанные элементы или этапы способа.

5
[0046] Процесс настоящего изобретения может «включать», «состоять по существу из» или «состоять из» конкретных ингредиентов, компонентов, композиций и т.д., раскрытых в настоящем описании.

10
[0047] Термин «в основном», как этот термин используется в описании и/или формуле изобретения, означает более чем любой из 50 вес.%, 50 мол.% и 50 об.%. Например, «в основном» может включать в себя от 50,1 вес.% до 100 вес.%, и все значения и диапазоны от 50,1 мол.% до 100 мол.% и все значения и диапазоны от 50,1 об.% до 100 об.% и все значения и диапазоны от 50,1 об.% до 100 об.%.

15
[0048] Другие объекты, признаки и преимущества настоящего изобретения станут очевидными из приведенных ниже фигур и подробного описания. Однако следует понимать, что фигуры и подробное описание, хотя и указывают на конкретные варианты осуществления изобретения, приведены только в качестве иллюстрации и не предназначены для ограничения. Кроме того, предполагается, что изменения и модификации в рамках сущности и объема изобретения станут очевидными для специалиста в данной области техники из этого подробного описания. В дополнительных вариантах осуществления признаки из конкретных вариантов осуществления могут быть объединены с признаками из других вариантов осуществления. Например, признаки из одного варианта осуществления могут быть объединены с признаками из любого из других вариантов

осуществления. В дополнительных вариантах осуществления дополнительные признаки могут быть добавлены к конкретным вариантам осуществления, описанным в настоящем документе.

5 **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

[0049] Для более полного понимания ниже приведены ссылки на следующие описания в сочетании с сопроводительными чертежами, на которых:

10

[0050] на фиг. 1 показано схематическое изображение системы для получения олигомеров в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения; и

15

[0051] на фиг. 2 показано блок-схема для получения олигомеров в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

20

[0052] В настоящее время линейные альфа-олефины получают путем синтеза Фишера-Тропша или олигомеризации этилена. Синтез Фишера-Тропша часто страдает от проблем, включая низкую скорость реакции и сложную конструкцию реактора. Олигомеризация этилена для

25 получения линейных альфа-олефинов, с другой стороны, часто имеет дело с недостатками загрязнения реактора и мертвых зон в реакторах. Настоящее изобретение обеспечивает решение по меньшей мере некоторых из этих проблем. Решение основано на способе получения олигомеров в петлевом реакторе, который способствует повышению

30 однородности реакционных материалов в реакторе, что приводит к

улучшению распределения температуры и контроля температуры в реакторе. Следовательно, петлевой реактор, используемый в раскрытом способе, выполнен с возможностью ограничения образования мертвых зон (т.е. накопленных материалов) и загрязнения в реакторе, тем самым
5 повышая эффективность производства линейных альфа-олефинов. Эти и другие неограничивающие аспекты настоящего изобретения более подробно обсуждаются в следующих разделах.

А. Система для получения олигомеров

10

[0053] В вариантах осуществления изобретения система для получения олигомеров, включая линейные альфа-олефины, включает в себя петлевой реактор, выполненный с возможностью уменьшения мертвой зоны и ограничения загрязнения по сравнению с непетлевыми
15 реакторами. Со ссылкой на фиг. 1 показано схематическое изображение реактора 100 для получения олигомеров.

[0054] В соответствии с вариантами осуществления изобретения реактор 100 представляет собой петлевой реактор,
20 выполненный с возможностью получения олигомеров из одного или более олефинов. В вариантах осуществления изобретения олигомеры могут включать в себя один или более линейных альфа-олефинов. Один или более олефинов могут включать в себя этилен. Приведенные в качестве примера линейные альфа-олефины могут включать в себя 1-
25 гексен и/или 1-октен.

[0055] В соответствии с вариантами осуществления изобретения реактор 100 может включать в себя корпус 101 реактора, выполненный с возможностью вмещения в нем реакционных материалов.
30 В вариантах осуществления изобретения корпус 101 реактора включает

в себя петлеобразную трубчатую емкость. Корпус 101 реактора может иметь кожухотрубчатую конфигурацию с реакционными материалами (технологической текучей средой), содержащимися в трубке (т.е. трубчатой емкости), и нагревательной и/или охлаждающей средой, содержащейся в кожухе корпуса 101 реактора. В вариантах осуществления изобретения корпус 101 реактора может быть изготовлен из нержавеющей стали, углеродистой стали или их комбинаций. В вариантах осуществления изобретения корпус 101 реактора имеет отношение общей длины к внутреннему диаметру (диаметру трубки) в диапазоне от 20 до 2000. Корпус 101 реактора может иметь отношение диаметра кожуха к диаметру трубки в диапазоне от 2 до 20 и все диапазоны и значения между ними, включая диапазоны от 2 до 4, от 4 до 6, от 6 до 8, от 8 до 10, от 10 до 12, от 12 до 14, от 14 до 16, от 16 до 18 и от 18 до 20.

15

[0056] В соответствии с вариантами осуществления изобретения реактор 100 включает в себя впускное отверстие 102 для сырья, выполненное с возможностью приема сырьевого потока 11 в корпус 101 реактора. В вариантах осуществления изобретения сырьевой поток 11 включает в себя сырьевой газ и/или катализатор для олигомеризации. Сырьевой поток 11 может также включать в себя растворитель и/или разбавитель. Приведенный в качестве примера сырьевой газ может включать в себя этилен, водород, азот, изопентан и их комбинации. Катализатор может включать в себя $\text{Cr}(\text{acac})_3$, PNPNH, триэтилалюминий (TEAL) или их комбинации. Растворитель и/или разбавитель может включать в себя ксилол, толуол, гептан, модифицированный метилалюминооксид (MMAO), н-гексан, циклогексан или их комбинации.

25

[0057] В соответствии с вариантами осуществления изобретения реактор 100 содержит по меньшей мере одну отстойную колонну 103, сообщающуюся по текучей среде с трубкой корпуса 101 реактора таким образом, что по меньшей мере некоторый побочный продукт, образующийся в трубке корпуса 101 реактора, собирается в отстойной колонне 103. В вариантах осуществления изобретения выпускное отверстие отстойной колонны 103 сообщается по текучей среде с коллекторным барабаном 104 таким образом, что побочный продукт, собранный в отстойной колонне 103, также подается в коллекторный барабан 104. В вариантах осуществления изобретения реактор 100 содержит одну или более отстойных колонн 103, и одна или более отстойных колонн 103 могут совместно использовать один коллекторный барабан 104, или, в качестве альтернативы, каждая отстойная колонна 103 соединена с отдельным коллекторным барабаном 104.

[0058] В вариантах осуществления изобретения одна или более отстойных колонн 103 выполнены с возможностью снятия для очистки без вмешательства в работу реактора 100. Как показано на фиг. 1, в конкретных вариантах осуществления множество отстойных колонн 103 расположены параллельно каждой отстойной колонне, сообщающейся по текучей среде с трубкой корпуса 101 реактора. Таким образом, одна из множества отстойных колонн 103 может быть снята/отделена от системы для очистки без нарушения работы реактора 100.

[0059] Как показано на фиг. 1, в качестве преимущества, отстойные колонны 103 имеют прямое сообщение по текучей среде с трубкой корпуса 101 реактора без промежуточной конструкции или обработки между ними. Таким образом, побочный продукт из корпуса

101 реактора может быть собран в отстойных колоннах 103 без промежуточной обработки, которая может привести к обратному потоку в корпус 101 реактора. Например, если побочный продукт, выходящий из корпуса 101 реактора, контактирует с растворителем перед подачей в отстойную колонну, существует возможность загрязнения реакционных материалов внутри реактора 101. Такое загрязнение может привести к дополнительному нежелательному образованию и/или кристаллизации полимерного побочного продукта. Соответственно, используемое здесь понятие «необработанный побочный продукт» относится к побочному продукту, поступающему в отстойные колонны 103 непосредственно из корпуса 101 реактора без контакта с какой-либо обрабатывающей текучей средой, предназначенной для изменения характеристик побочного продукта и/или предназначенной для обратного потока в корпус 101 реактора.

15

[0060] Клапан 112 расположен между отстойными колоннами 103 и корпусом 101 реактора. Клапан 112 обеспечивает возможность вытекания необработанного побочного продукта из корпуса 101 реактора в отстойные колонны 103 и, как правило, выполнен с возможностью предотвращения обратного потока из отстойных колонн в реактор. Таким образом, загрязнение реактора полимерным побочным продуктом из отстойных колонн может быть предотвращено или уменьшено. Соответственно, конструкция клапана 112 может выполнять множество функций или состоять из узла компонентов, которые выполняют различные функции, включая открытие и закрытие соединения по текучей среде между корпусом 101 реактора и отстойниками 103, и предотвращение обратного потока из отстойников в корпус реактора. Примеры клапанных конструкций и конструкций обратного потока, которые могут использоваться в качестве части клапана 112, включают двойные обратные клапаны, вакуумные

30

выключатели давления, поворотные обратные клапаны, двойные дисковые клапаны, подъемные обратные клапаны и шаровые обратные клапаны. Клапан 112 может приводиться в действие механическим или электронным способом или управляться иным образом.

5

[0061] В соответствии с вариантами осуществления изобретения выход продукта из трубки корпуса 101 реактора сообщается по текучей среде с барабаном 105 для продукта таким образом, что поток 12 продукта, содержащий олигомеры, протекает из трубки в барабан 105 для продукта. В вариантах осуществления изобретения реактор 100 содержит отверстие 106 для отбора пробы, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием для продукта корпуса 101 реактора и барабаном 105 для продукта таким образом, что по меньшей мере проба продукта из трубки корпуса 101 реактора вытекает из отверстия 106 для отбора пробы.

[0062] В соответствии с вариантами осуществления изобретения реактор 100 содержит вход 107 для теплоносителя, выполненный с возможностью приема теплоносителя в кожух корпуса 101 реактора. Приведенный в качестве примера теплоноситель может включать в себя воду. В вариантах осуществления изобретения реактор 100 может содержать выход 108 для теплоносителя, выполненный с возможностью выпуска теплоносителя из кожуха корпуса 101 реактора. В вариантах осуществления изобретения реактор 100 может включать в себя насос 109, выполненный с возможностью перемещения материалов в трубке корпуса 101 реактора по трубке. Насос 109 может включать в себя осевой насос, центробежный насос или объемный насос. В соответствии с вариантами осуществления изобретения реактор 100 содержит вентиляционное отверстие 110, сообщающееся по текучей среде с трубкой корпуса 101 реактора таким образом, что

непрореагировавшие сырьевые газы, азот, кислород или любая их комбинация выпускаются из реактора 100.

[0063] В соответствии с вариантами осуществления изобретения отстойные колонны 103 расположены перед насосом 109 таким образом, что побочный продукт удаляется из корпуса 101 реактора, тем самым уменьшая и/или предотвращая загрязнение насоса 109 побочным продуктом. Размещение отстойных колонн 103 выше по потоку и ближе к насосу 109 обеспечивает преимущество для уменьшения загрязнения насоса побочным продуктом полимера, а также служит для повышения степени извлечения продукта ниже по потоку от насоса. В некоторых вариантах осуществления соединение по текучей среде между корпусом 101 реактора и отстойными колоннами 103 расположено в пределах примерно 5 метров (например, в пределах примерно 4 метров или в пределах примерно 3 метров или в пределах примерно 2 метров) от стороны насоса 109 выше по потоку, рассчитывается в единицах линейной длины корпуса 101 реактора между соединением по текучей среде с отстойными колоннами и стороной (то есть, входной стороной) насоса выше по потоку. В другом варианте осуществления расстояние между соединением по текучей среде с отстойными колоннами 103 и стороной насоса выше по потоку может быть определено количественно в процентах от общей линейной длины корпуса 101 реактора между отстойными колоннами и насосом. Например, в конкретных вариантах осуществления процент от общей линейной длины реактора между отстойными колоннами и насосом составляет не более чем около 5 процентов, или не более чем около 4 процентов, или не более чем около 3 процентов, или не более чем около 2 процентов. Другими словами, если общая линейная длина корпуса 101 реактора составляет 200 метров, расстояние между отстойными колоннами и насосом составляет не более примерно 10 метров.

[0064] В вариантах осуществления изобретения реактор 100 содержит одно или более сопел и/или один или более фильтров в отстойных колоннах 103, выполненных с возможностью ограничения загрязнения в насосе 109 побочным продуктом. Например, сетчатый фильтр может быть размещен выше по потоку от отстойных колонн 103 и либо выше по потоку, либо ниже по потоку от клапана 112, чтобы предотвратить попадание твердых частиц в отстойные колонны.

10 **В. Способ получения олигомеров**

[0065] Продемонстрированы способы получения олигомеров, в том числе линейных альфа-олефинов. Как показано на фиг. 2, варианты осуществления изобретения включают в себя способ 200 получения олигомеров с улучшенной эффективностью получения и уменьшенным образованием загрязнений и мертвых точек в реакторах по сравнению с обычными способами. Способ 200 может быть реализован реактором 100, как показано на фиг. 1 и описано выше.

[0066] В соответствии с вариантами осуществления изобретения, как показано в блоке 201, способ 200 включает приведение в контакт в реакторе 100 моноолефина с катализатором в условиях реакции, достаточных для олигомеризации моноолефина, с получением потока 12 продукта, содержащего один или более олигомеров, и побочного продукта, содержащего один или более полимеров. В вариантах осуществления изобретения олигомеры содержат один или более линейных альфа-олефинов. Приведенные в качестве примера линейные альфа-олефины включают в себя 1-гексен, 1-октен, 1-бутен, 1-децен и их комбинации. В вариантах осуществления изобретения моноолефин включает в себя этилен. Приведенный в

качестве примера катализатор содержит $\text{Cr}(\text{асас})_3$, PNPН, TEAL и их комбинации.

5 **[0067]** В вариантах осуществления изобретения в блоке 201 моноолефин и катализатор смешивают с растворителем и/или разбавителем. Приведенные в качестве примера растворители и/или разбавители включают в себя ксилол, гептан, ММАО, толуол, н-гексан, циклогексан и их комбинации. В вариантах осуществления изобретения перед этапом приведения в контакт в блоке 201 сырьевой поток 11
10 направляют в трубку корпуса 101 реактора. Сырьевой поток 11 может включать в себя от 1 до 100 вес.% моноолефинов, от 0 до 50 вес.% катализатора и от 0 до 100 вес. % растворителя. Побочный продукт в вариантах осуществления изобретения содержит полиэтилен.

15 **[0068]** В вариантах осуществления изобретения продукт представляет собой 1-гексен, и условия реакции в блоке 201 включают в себя температуру реакции от 20 до 80 °С и все диапазоны и значения между ними, включая диапазоны от 20 до 25 °С, от 25 до 30 °С, от 30 до 35 °С, от 35 до 40 °С, от 40 до 45 °С, от 45 до 50 °С, от 50 до 55 °С, от 55
20 до 60 °С, от 60 до 65 °С, от 65 до 70 °С, от 70 до 75 °С и от 75 до 80 °С. В вариантах осуществления изобретения продукт представляет собой 1-гексен, и условия реакции в блоке 201 включают в себя давление реакции от 15 до 35 бар и все диапазоны и значения между ними, включая диапазоны от 15 до 17 бар, от 17 до 19 бар, от 19 до 21 бар, от
25 21 до 23 бар, от 23 до 25 бар, от 25 до 27 бар, от 27 до 29 бар, от 29 до 31 бар, от 31 до 33 бар и от 33 до 35 бар. В вариантах осуществления изобретения продукт представляет собой 1-гексен, и условия реакции в блоке 201 включают время пребывания от 10 до 1000 минут. В вариантах осуществления изобретения продукт представляет собой 1-
30 октен, и условия реакции в блоке 201 включают в себя температуру

реакции от 20 до 80 °С и все диапазоны и значения между ними, включая диапазоны от 20 до 25 °С, от 25 до 30 °С, от 30 до 35 °С, от 35 до 40 °С, от 40 до 45 °С, от 45 до 50 °С, от 50 до 55 °С, от 55 до 60 °С, от 60 до 65 °С, от 65 до 70 °С, от 70 до 75 °С и от 75 до 80 °С. В некоторых вариантах осуществления реактор поддерживает по существу постоянный температурный профиль, такой как по существу постоянный температурный профиль, который поддерживает температуру в пределах одного из вышеуказанных диапазонов. В вариантах осуществления изобретения продукт представляет собой 1-октен, и условия реакции в блоке 201 включают в себя давление реакции от 15 до 35 бар и все диапазоны и значения между ними, включая диапазоны от 15 до 17 бар, от 17 до 19 бар, от 19 до 21 бар, от 21 до 23 бар, от 23 до 25 бар, от 25 до 27 бар, от 27 до 29 бар, от 29 до 31 бар, от 31 до 33 бар и от 33 до 35 бар. В вариантах осуществления изобретения продукт представляет собой 1-октен, и условия реакции в блоке 201 включают время пребывания от 10 до 1000 минут. В вариантах осуществления изобретения кинетика реакции в реакторе 100 по существу соответствует кинетике реакции непрерывного реактора с перемешиванием (continuous stirred-tank reactor, CSTR). В соответствии с вариантами осуществления изобретения этап приведения в контакт в блоке 201 проводят в жидкой фазе. Реактор 100 может иметь в нем по существу постоянный температурный профиль (то есть по существу однородную температуру по всему петлевому реактору). В вариантах осуществления изобретения поток 12 продукта включает в себя более 0 вес.%, но не более 60 вес.% продукта и от 0 до 50 вес.% побочного продукта. В вариантах осуществления изобретения поток 12 продукта направляют в барабан 105 для продукта. В вариантах осуществления изобретения поток 12 продуктов включает в себя более 0 вес.%, но не более 60 вес.% 1-гексена и все диапазоны и значения между ними, включая диапазоны от 0,00001 вес.% до 5 вес.%, от 5 до 10 вес.%, от

10 до 15 вес.%, от 15 до 20 вес.%, от 20 до 25 вес.%, от 25 до 30 вес.%,
от 30 до 35 вес.%, от 35 до 40 вес.%, от 40 до 45 вес.%, от 45 до 50
вес.%, от 50 до 55 вес.% и от 55 до 60 вес.%. В вариантах
5 осуществления изобретения поток 12 продуктов включает в себя более 0
вес.%, но не более 60 вес.% 1-октена и все диапазоны и значения
между ними, включая диапазоны от 0,00001 вес.% до 5 вес.%, от 5 до
10 вес.%, от 10 до 15 вес.%, от 15 до 20 вес.%, от 20 до 25 вес.%, от 25
до 30 вес.%, от 30 до 35 вес.%, от 35 до 40 вес.%, от 40 до 45 вес.%, от
45 до 50 вес.%, от 50 до 55 вес.% и от 55 до 60 вес.%.

10

[0069] В соответствии с вариантами осуществления
изобретения, как показано в блоке 202, способ 200 включает сбор по
меньшей мере части побочного продукта из реакционных материалов в
одной или более отстойных колоннах 103. Побочный продукт в
15 отстойных колоннах 103 может также поступать из отстойных колонн 103
в коллекторный барабан 104. В вариантах осуществления изобретения
степень превращения этилена в способе 200 находится в диапазоне от 0
до 100 %. В соответствии с вариантами осуществления изобретения, как
показано в блоке 203, способ 200 включает разделение потока 12
20 продукта для получения одного или более олигомеров. В вариантах
осуществления изобретения разделение в блоке 203 проводят с
использованием периодической дистилляции, колонной дистилляции или
их комбинаций. В соответствии с вариантами осуществления
изобретения для способа 200 селективность для получения линейных
25 альфа-олефинов составляет от 0 до 100.

[0070] В соответствии с вариантами осуществления
изобретения при переключении целевого продукта в способе 200 трубку
корпуса 101 реактора очищают с помощью горячего кипения или
30 горячей промывки с использованием чистящей среды. В вариантах

осуществления изобретения чистящая среда может включать в себя гептан, ксилол, изопентан или их комбинации. Горячее кипение или горячая промывка могут проводиться при температуре в диапазоне от 20 до 200 °С.

5

[0071] Хотя варианты осуществления настоящего изобретения были описаны со ссылкой на блоки по фиг. 2, следует понимать, что действие настоящего изобретения не ограничено конкретными блоками и/или конкретным порядком блоков, проиллюстрированным на фиг. 2.

10 Соответственно, варианты осуществления изобретения могут обеспечивать функциональность, описанную в настоящем документе, с использованием различных блоков в последовательности, отличной от последовательности, показанной на фиг. 2.

15 **[0072]** Системы и способы, описанные в настоящем документе, также могут включать в себя различное оборудование, которое не показано и известно специалисту в области химической обработки. Например, могут быть не показаны некоторые контроллеры, трубопроводы, компьютеры, клапаны, насосы, нагреватели, термодары,
20 индикаторы давления, смесители, теплообменники и тому подобное.

[0073] Хотя варианты осуществления настоящей заявки и их преимущества были подробно описаны, следует понимать, что различные изменения, замены и модификации могут быть сделаны в
25 настоящем документе без отступления от сущности и объема вариантов осуществления, как определено в прилагаемой формуле изобретения. Кроме того, объем настоящей заявки не предназначен для ограничения конкретными вариантами осуществления процесса, машины, изготовления, состава вещества, средств, способов и этапов, описанных
30 в настоящем описании. Как будет понятно специалисту в данной

области техники из вышеприведенного раскрытия, могут быть использованы процессы, машины, изготовление, составы вещества, средства, способы или этапы, существующие в настоящее время или подлежащие разработке позднее, которые выполняют по существу ту же функцию или достигают по существу того же результата, что и соответствующие варианты осуществления, описанные в настоящем документе. Соответственно, прилагаемая формула изобретения предназначена для включения в ее объем таких процессов, машин, изготовления, составов вещества, средств, способов или этапов.

10

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения олигомеров, включающий:

приведение в контакт в петлевом реакторе моноолефина с

5 катализатором в условиях реакции, достаточных для олигомеризации моноолефина, с получением потока продукта, содержащего (1) один или более олигомеров и (2) побочный продукт, содержащий один или более восков и/или полимеров,

при этом петлевой реактор содержит петлеобразную трубчатую
10 емкость, выполненную с возможностью приема в ней моноолефина и катализатора, и одну или более отстойных колонн, выполненных с возможностью осаждения и/или сбора побочного продукта; и

прием необработанного побочного продукта в одну или более отстойных колонн непосредственно из петлеобразной трубчатой емкости.

15

2. Способ по п. 1, при котором клапан, расположенный между петлеобразной трубчатой емкостью и одной или более отстойных колонн, предотвращает обратный поток в петлеобразную трубчатую емкость.

20 3. Способ по п. 1, при котором необработанный побочный продукт не контактирует с обрабатывающей текучей средой перед входом в одну или более отстойных колонн.

4. Способ по п. 1, при котором также содержится насос,
25 выполненный с возможностью перекачивания моноолефина и катализатора через петлеобразную трубчатую емкость, при этом расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку стороной насоса составляет не более чем около 5 процентов от общей линейной длины петлеобразной
30 трубчатой емкости.

5. Способ по п. 4, при котором расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку стороной насоса составляет не более чем около 5 метров от общей линейной
5 длины петлеобразной трубчатой емкости.

6. Способ по п. 1, при котором петлевой реактор содержит кожухотрубчатую конфигурацию с трубкой, содержащей петлеобразную трубчатую емкость, выполненную с возможностью приема в ней
10 моноолефина и катализатора, и кожухом, выполненным с возможностью приема нагревающей и/или охлаждающей среды.

7. Способ по любому из пп. 1-6, при котором петлевой реактор имеет по существу постоянный температурный профиль.
15

8. Способ по п. 7, при котором условия реакции включают в себя температуру реакции в диапазоне от 20 до 80 °C.

9. Способ по п. 8, при котором условия реакции включают в себя температуру реакции в диапазоне от 65 до 75 °C.
20

10. Способ по любому из пп. 1-6, при котором один или более олигомеров включают в себя один или более линейных альфа-олефинов.

11. Способ по п. 10, при котором один или более олигомеров включают в себя 1-гексен и/или 1-октен.
25

12. Способ по любому из пп. 1-6, при котором условия реакции включают в себя давление реакции от 15 до 35 бар.
30

13. Способ по любому из пп. 1-6, при котором поток продукта содержит более 0 вес.%, но не более 60 вес.% 1-гексена и/или 1-октена.

5 14. Способ по любому из пп. 1-6, при котором одна или более отстойных колонн выполнены с возможностью снятия для очистки без вмешательства в работу петлевого реактора.

10 15. Способ по любому из пп. 1-6, при котором катализатор включает в себя $\text{Cr}(\text{асас})_3$, PNPН, триэтилалюминий или их комбинации.

15 16. Способ по любому из пп. 1-6, при котором моноолефин подают в петлевой реактор с растворителем и/или разбавителем, содержащим ксилол, толуол, гептан, модифицированный метилалюмоксан (ММАО), н-гексан, циклогексан или их комбинации.

17. Способ по любому из пп. 1-6, при котором катализатор имеет концентрацию в петлевом реакторе не более 10 вес.%.

20 18. Способ по любому из пп. 1-6, при котором петлевой реактор выполнен с возможностью уменьшения мертвой зоны в нем по сравнению с непетлевыми реакторами.

25 19. Способ по любому из пп. 1-6, при котором петлевой реактор работает со временем пребывания менее 1000 минут.

30 20. Система для получения олигомеров, содержащая:
источник моноолефина и источник катализатора;
петлевой реактор, содержащий петлеобразную трубчатую емкость,
сообщающуюся по текучей среде с источником моноолефина и

источником катализатора, причем петлевой реактор выполнен с возможностью олигомеризации моноолефина для получения продукта, содержащего один или более олигомеров, и побочного продукта, содержащего один или более восков и/или полимеров; и

5 одну или более отстойных колонн, сообщающихся по текучей среде с петлеобразной трубчатой емкостью и выполненных с возможностью приема необработанного потока побочного продукта непосредственно из петлеобразной трубчатой емкости.

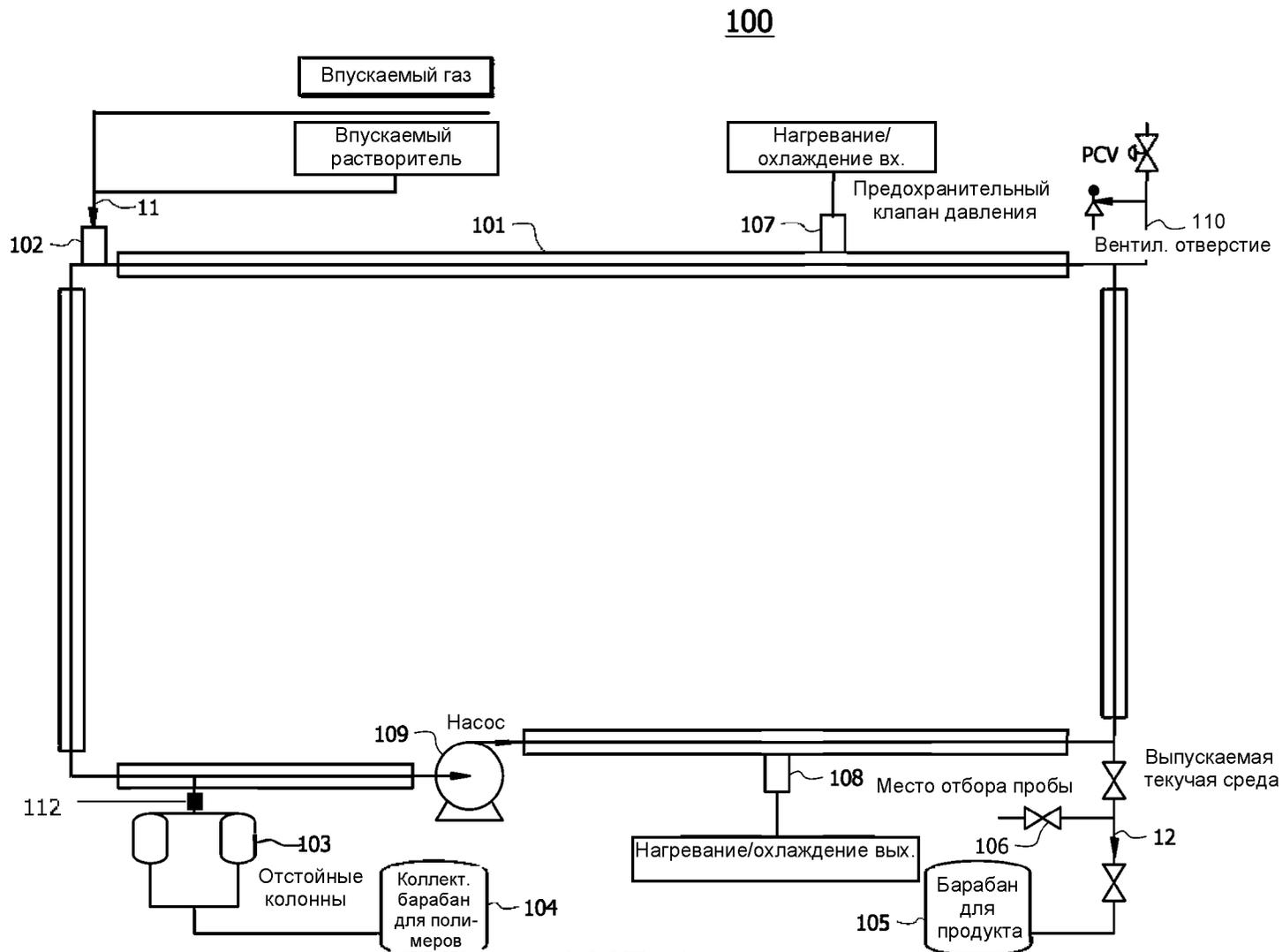
10 21. Система по п. 20, также содержащая клапан, расположенный между петлеобразной трубчатой емкостью и одной или более отстойными колоннами, выполненный с возможностью предотвращения обратного потока в петлеобразную трубчатую емкость.

15 22. Система по п. 20, также содержащая насос, выполненный с возможностью перекачивания моноолефина и катализатора через петлеобразную трубчатую емкость, при этом расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку стороной насоса составляет не более чем около 5 процентов от общей
20 линейной длины петлеобразной трубчатой емкости.

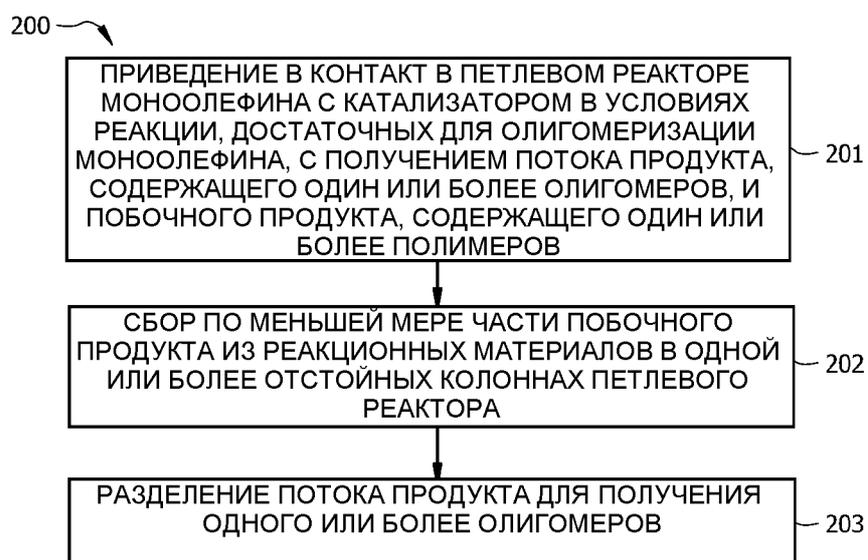
23. Система по п. 22, в которой расстояние между одной или более отстойными колоннами и расположенной выше по потоку стороной насоса составляет не более чем около 5 метров от общей линейной
25 длины петлеобразной трубчатой емкости.

24. Система по п. 20, в которой петлевой реактор содержит кожухотрубчатую конфигурацию с трубкой, содержащей петлеобразную трубчатую емкость, выполненную с возможностью приема в ней

моноолефина и катализатора, и кожухом, выполненным с возможностью приема нагревающей и/или охлаждающей среды.



ФИГ. 1



ФИГ. 2