

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491469** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.09.09

(22) Дата подачи заявки
2022.12.22

(51) Int. Cl. *C07C 7/04* (2006.01)
C07C 7/148 (2006.01)
C07C 5/22 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)
C07C 11/113 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ**

(31) **21217782.8**

(32) **2021.12.27**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/087666**

(87) **WO 2023/126331 2023.07.06**

(71) Заявитель:

**САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Азам Шахид, Гхош Ашим Кумар,
Висванат Вину, Баварет Бандер,
Лю Чжэн, Кола Аспи Керсасп,
Чакраборти Дебашис, Меренов
Андрей (IN)**

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) В настоящем изобретении предложен способ очистки линейного альфа-олефинового продукта, включающий подачу входного линейного альфа-олефинового потока, содержащего линейный альфа-олефиновый продукт и по меньшей мере одну примесь, в дистилляционную колонну, причем указанная дистилляционная колонна содержит множество расположенных друг над другом ступеней, выведение бокового потока из по меньшей мере одной из указанного множества расположенных друг над другом ступеней, подачу бокового потока в реактор, содержащий катализатор изомеризации, с целью конверсии по меньшей мере части по меньшей мере одной примеси из ее первого изомера в ее второй изомер с получением выходящего из реактора потока продукта, содержащего пониженное количество первого изомера, возвращение выходящего из реактора потока продукта в ступень дистилляционной колонны и выведение из дистилляционной колонны верхнего потока, содержащего линейный альфа-олефиновый продукт с пониженным содержанием по меньшей мере одной примеси.

A1

202491469

202491469

A1

СПОСОБ ОЧИСТКИ ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Настоящее изобретение относится к способам очистки линейных альфа-олефинов в потоке продуктов реакции олигомеризации.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Линейные олефины представляют собой класс углеводородов, применяемых в качестве исходных материалов в нефтехимической промышленности, и среди них линейные альфа-олефины, т.е. 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 можно применять для получения альдегидов, которые в свою очередь могут быть окислены с получением синтетических жирных кислот, особенно жирных кислот с нечетным углеродным числом, подходящих для производства смазочных материалов. Линейные альфа-олефины также применяют в производстве детергентов, таких как линейные алкилбензолсульфонаты, которые получают путем реакции Фиделя-Крафтса бензола с линейными олефинами и последующего сульфирования. Другое важное применение линейных альфа-олефинов относится к производству линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) путем каталитической сополимеризации с этиленом.

[0003] Получение альфа-олефинов основывается большей частью на олигомеризации этилена, вследствие чего полученные альфа-олефины имеют четное количество атомов углерода. В способах олигомеризации этилена в качестве катализаторов применяют в основном алюминийорганические соединения или переходные металлы. Способы олигомеризации обычно осуществляют в присутствии катализатора, содержащего циркониевый компонент, такой как тетраизобутират циркония, и алюминиевый компонент в качестве активатора, такой как этилалюминийсесквихлорид. Обычно поток, выходящий из реактора, применяемого для получения линейных альфа-олефинов, направляют в одну или более дистиляционных колонн для разделения различных фракций линейных альфа-олефинов.

5 [0004] Альфа-олефиновые продукты реакции олигомеризации желателно очищать до очень высокого уровня чистоты, такого как уровень чистоты свыше 99,5 мол. %. При применении традиционных способов разделения достижение такой высокой степени чистоты может быть проблематичным ввиду наличия примесей с температурой кипения, очень близкой к температуре кипения целевых альфа-олефиновых продуктов. Соответственно, в данной области техники остается потребность в совершенствовании способов разделения для таких продуктов.

10 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0005] Примерные варианты реализации настоящего изобретения относятся к способам очистки линейных альфа-олефинов, содержащихся в потоке продукта. В частности, способы согласно настоящему изобретению включают применение по меньшей мере одного бокового реактора, расположенного так, чтобы принимать по меньшей мере часть потока, проходящего через дистилляционную колонну, при этом указанный боковой реактор содержит катализатор изомеризации, способный преобразовывать по меньшей мере одну примесь из состояния первого изомера в состояние второго изомера, при этом указанный второй изомер легче отделяется от целевого линейного альфа-олефина. Таким образом, указанный боковой реактор может повышать сепарационную эффективность дистилляционной колонны и обеспечивать очистку целевого линейного альфа-олефина до очень высоких уровней чистоты.

[0006] Настоящее изобретение включает в себя, без ограничений, следующие варианты реализации:

25 [0007] Вариант реализации 1: Способ очистки линейного альфа-олефинового продукта, включающий подачу входного линейного альфа-олефинового потока, содержащего линейный альфа-олефиновый продукт и по меньшей мере одну примесь, в дистилляционную колонну, причем указанная дистилляционная колонна содержит совокупность расположенных друг над другом ступеней, выведение бокового потока из по меньшей мере одной из 30 указанной расположенных друг над другом ступеней, подачу бокового потока в реактор, содержащий катализатор изомеризации, с целью преобразования (конверсии) по меньшей мере части по меньшей мере одной примеси из ее первого изомера в ее второй изомер с получением выходящего из реактора

- потока продукта, содержащего пониженное количество первого изомера, возвращение выходящего из реактора потока продукта в ступень дистиляционной колонны и выведение из дистиляционной колонны верхнего потока, содержащего линейный альфа-олефиновый продукт с пониженным содержанием по меньшей мере одной примеси.
- 5 [0008] Вариант реализации 2: Способ согласно Варианту реализации 1, отличающийся тем, что указанная по меньшей мере одна примесь представляет собой разветвленный олефин.
- [0009] Вариант реализации 3: Способ согласно Варианту реализации 1 или 10 2, отличающийся тем, что указанный линейный альфа-олефиновый продукт представляет собой 1-гексен, а по меньшей мере одна примесь представляет собой 2-этил-1-бутен или его изомер.
- [0010] Вариант реализации 4: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-3, отличающийся тем, что указанный первый изомер представляет 15 собой 2-этил-1-бутен, а указанный второй изомер представляет собой цис- или транс-3-метил-2-пентен.
- [0011] Вариант реализации 5: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-4, отличающийся тем, что указанный головной выходной поток содержит примерно 99,5 мол. % или более 1-гексена.
- 20 [0012] Вариант реализации 6: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-5, отличающийся тем, что указанный головной выходной поток содержит примерно 200 ppm или менее n-гексана.
- [0013] Вариант реализации 7: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-6, отличающийся тем, что указанный головной выходной поток 25 содержит примерно 0,15 мол. % или менее 2-этил-1-бутена или его изомера.
- [0014] Вариант реализации 8: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-7, отличающийся тем, что указанный катализатор изомеризации способен конвертировать примерно 80 мол. % или более 2-этил-1-бутена во 30 второй изомер в течение примерно 1 часа при давлении примерно 1 - 10 бар, температуре примерно 45 - 100°C и часовой объемной скорости жидкости примерно 0,5 - 8,5 ч⁻¹.
- [0015] Вариант реализации 9: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-8, отличающийся тем, что примерно 3 мол. % или менее 1-гексена преобразуется в другой изомер в тех же реакционных условиях.

5 [0016] Вариант реализации 10: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-9, отличающийся тем, что указанный катализатор изомеризации содержит глиноземный материал, цеолитный материал или ионообменную смолу, например, цеолитный материал с мольным соотношением кремнезема к глинозему в диапазоне от 5 до 1000 или в диапазоне от 25 до 300.

[0017] Вариант реализации 11: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-10, отличающийся тем, что указанная дистилляционная колонна по существу не содержит каталитического материала.

10 [0018] Вариант реализации 12: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-11, отличающийся тем, что указанная дистилляционная колонна содержит примерно 150 ступеней или менее.

[0019] Вариант реализации 13: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-12, отличающийся тем, что рабочая температура реактора составляет от примерно 45°C до примерно 100°C.

15 [0020] Вариант реализации 14: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-13, отличающийся тем, что указанная дистилляционная колонна содержит головной конденсатор, который производит поток флегмы, возвращаемый в дистилляционную колонну, и при этом флегмовое число составляет от примерно 4 до примерно 20, например, от примерно 7 до
20 примерно 15.

[0021] Вариант реализации 15: Способ согласно любому из Вариантов реализации 1-14, отличающийся тем, что подача бокового потока в реактор включает подачу бокового потока в первый реактор из комплекта, включающего первый реактор и второй реактор, расположенные параллельно, так что второй
25 реактор может быть использован для регенерации катализатора изомеризации, в то время как первый реактор находится в работе.

[0022] Эти и другие признаки, аспекты и преимущества настоящего изобретения станут более понятными после прочтения последующего
30 подробного описания вкуче с сопроводительными чертежами, которые вкратце описаны ниже. Настоящее изобретение включает в себя любую комбинацию из двух, трёх, четырёх или более признаков или элементов, раскрытых в настоящем изобретении, независимо от того, объединены ли такие признаки или элементы в явном виде или изложены иным образом в конкретном примере реализации, описанном в настоящем документе. Данное изобретение предназначено для

целостного прочтения, так что любые отдельные признаки или элементы изобретения в любых его аспектах и примерах реализации должны рассматриваться как комбинируемые, если контекст изобретения явно не предписывает иное.

- 5 **[0023]** Таким образом, следует понимать, что данное раскрытие сущности изобретения приведено только для целей резюмирования некоторых примеров реализации, так чтобы обеспечить базовое понимание некоторых аспектов настоящего изобретения. Соответственно, следует понимать, что описанные выше примеры реализаций являются только примерами и не должны
- 10 истолковываться как каким-либо образом сужающие объём или сущность изобретения. Другие примерные варианты реализации, аспекты и преимущества будут понятны из приведённого ниже подробного описания, рассматриваемого вкуче с сопроводительными чертежами, иллюстрирующими в качестве примера принципы некоторых описанных примерных вариантов реализации.

15

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- [0024]** После описания аспектов данного изобретения в приведенных выше основных положениях, обратимся к сопроводительным чертежам, которые необязательно выполнены в масштабе, и где:
- 20 **[0025]** На Фиг. 1 представлена блок-схема системы для олигомеризации этилена согласно примерному варианту реализации настоящего изобретения;
- [0026]** На Фиг. 2 показано схематическое представление примерного варианта реализации дистилляционной колонны с двумя боковыми реакторами согласно настоящему изобретению;
- 25 **[0027]** На Фиг. 3 показано схематическое представление примерного варианта реализации дистилляционной колонны с одним боковым реактором согласно настоящему изобретению;
- [0028]** На Фиг. 4 показано схематическое представление примерного варианта реализации дистилляционной колонны с двумя боковыми реакторами
- 30 согласно настоящему изобретению, расположенными параллельно;
- [0029]** На Фиг. 5 показано схематическое представление примерного варианта реализации дистилляционной колонны с одним боковым реактором согласно настоящему изобретению, применительно к моделированию в программной среде Aspen Plus;

- [0030] На Фиг. 6 графически проиллюстрированы результаты компьютерного моделирования компоновки системы согласно Фиг. 5 для определения оптимального расположения бокового реактора согласно одному варианту реализации изобретения; и
- 5 [0031] На Фиг. 7 графически проиллюстрированы результаты компьютерного моделирования компоновки системы согласно Фиг. 5 для определения влияния величины флегмового числа на чистоту продукта.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 10 [0032] Далее будет приведено более подробное описание некоторых вариантов реализации настоящего изобретения с привязкой к сопроводительным чертежам, при этом будут показаны некоторые, но не все, варианты реализации настоящего изобретения. В действительности разные варианты реализации настоящего изобретения могут быть воплощены во многих различных формах, и
- 15 не следует рассматривать настоящее изобретение как ограниченное лишь вариантами реализации, приведёнными в настоящем описании, напротив, эти примерные варианты реализации приведены для наиболее всестороннего и исчерпывающего раскрытия изобретения, чтобы во всей полноте донести объём изобретения специалистам в данной области техники. По всему тексту
- 20 настоящего описания одинаковые ссылочные позиции относятся к одинаковым элементам.

- [0033] Если иное не указано прямо или не явствует из контекста, ссылки на первый, второй или тому подобное не должны толковаться как подразумевающие определенный порядок. Признак, описанный как
- 25 находящийся выше другого признака (если иное не указано прямо или не очевидно из контекста), может на самом деле быть ниже и наоборот, и, аналогичным образом, признаки, описанные как находящиеся слева от другого признака, могут на самом деле быть справа и наоборот. Кроме того, в настоящем описании могут приводиться ссылки на количественные результаты измерений,
- 30 значения, геометрические соотношения или тому подобное, и, если не указано иное, любая одна или более, если не все, из них, могут быть абсолютными или приближительными, учитывающими допустимые вариации, которые могут иметь место, например, согласно техническим допускам или тому подобному.

[0034] Все диапазоны, раскрытые в настоящем описании, включают конечные точки, и конечные точки могут независимо объединяться друг с другом (например, диапазоны «вплоть до 25 масс. % или, в частности, от 5 масс. % до 20 масс. %» включают конечные точки и все промежуточные значения диапазонов в пределах «от 5 масс. % до 25 масс. %» и т.д.). Термин «комбинация» включает смеси, микстуры, сплавы, продукты реакции и тому подобное.

[0035] В контексте настоящего описания, если не указано иное или не очевидно из контекста, понятие «ИЛИ» из набора операндов представляет собой «включающее ИЛИ» и, таким образом, является истинным, если и только если один или более операндов являются истинными, в отличие от «исключающее ИЛИ», которое является ложным, когда все операнды являются истинными. Таким образом, например, понятие «[A] или [B]» является истинным, если [A] является истинным, или если [B] является истинным, или если оба [A] и [B] являются истинными. Кроме того, единственное число означает «один или более», если не указано иное или из контекста не очевидно, что речь идет строго о единственном числе.

Способ и система для олигомеризации этилена

[0036] Линейные альфа-олефины (LAO) представляют собой олефины с химической формулой C_xH_{2x} , отличающиеся от других моноолефинов с аналогичной молекулярной формулой тем, что они имеют линейную углеводородную цепь и двойную связь в первичном или «альфа» положении. Линейные альфа-олефины включают класс промышленно важных альфа-олефинов, в том числе 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и смеси высших C_{20} - C_{24} , C_{24} - C_{30} и C_{20} - C_{30} олефинов. Линейные альфа-олефины являются подходящими промежуточными продуктами для производства моющих средств, синтетических смазочных материалов, сополимеров, пластификаторов и многих других важных продуктов.

[0037] Существующие способы производства линейных альфа-олефинов обычно исходят из олигомеризации этилена. Например, линейные альфа-олефины могут быть получены путем каталитической олигомеризации этилена в присутствии катализатора типа Циглера-Натта или катализатора, не относящегося к типу Циглера-Натта.

[0038] Олигомеризация может происходить при температурах от 10 до 200°C, например, от 20 до 100°C, например, от 50 до 90°C, например, от 55 до 80°C, например, от 60 до 70°C. Рабочее давление может составлять от 1 до 5 мегапаскалей (МПа), например, от 2 до 4 МПа. Способ может осуществляться непрерывно, и среднее время пребывания в реакторе может составлять от 10 минут до 20 часов, например, от 30 минут до 4 часов, например, от 1 до 2 часов. Время пребывания в реакторе может быть выбрано так, чтобы достигать желаемой степени конверсии при высокой селективности.

[0039] Указанный способ можно осуществлять в растворе с применением инертного растворителя, который преимущественно не реагирует с каталитической композицией. Примеры желательных органических растворителей могут включать, но не ограничиваются ими, ароматические углеводородные растворители, которые могут иметь или не иметь замещения галогенами, например, толуол, бензол, ксилол, моноклорбензол, дихлорбензол, хлортолуол, алифатические парафиновые углеводороды, например, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, алициклические углеводородные соединения, например, циклогексан, декагидронафталин, и галогенированные алканы, например, дихлорэтан и дихлорбутан.

[0040] Способ можно осуществлять в любом реакторе, таком как петлевой реактор, реактор с пульсирующим потоком или барботажный колоночный реактор. Олигомеризация этилена представляет собой экзотермическую реакцию, а охлаждение реакционной среды можно производить подачей избыточного потока этилена. Газы, выходящие из верхней части реактора, можно охлаждать, применяя последовательность внешних охладителей и конденсаторов. Газовую фазу после дополнительного охлаждения можно использовать повторно (рециркулировать).

[0041] Нижний поток, выходящий из нижней (донной) части реактора олигомеризации, может содержать активный катализатор и непрореагировавший этилен. Реакция может быть прекращена во избежание нежелательных побочных реакций путем удаления компонентов катализатора из органической фазы путем экстракции щелочной водной фазой. Контакт со щелочной водной фазой может привести к образованию неактивных минералов, соответствующих компонентам катализатора.

[0042] Органическую фазу после прохождения через систему удаления катализатора можно пропускать через поглотительный слой молекулярного сита, а затем подавать в дистилляционную колонну для извлечения растворенного этилена. Извлеченный этилен можно использовать повторно через цикл рециркуляции этилена, тогда как продукт подается в промежуточный сосуд, из которого продукт можно направлять в секцию сепарации (разделения). В определенных вариантах реализации изобретения линейные альфа-олефины, полученные из реактора, могут быть непосредственно направлены в линию сепарации.

[0043] Как показано на Фиг. 1, система 10 может содержать реактор 12, источник толуола (или другого растворителя) 14 и линию сепарации 16. В нормальном режиме производства реагенты 18, такие как этилен, растворитель и катализатор, могут подаваться в реактор 12, в результате чего получают линейные альфа-олефины с различными примесями, такими как разветвленные олефины, и полимерный материал. Выходящий из реактора поток 20 может быть направлен в линию сепарации 16, при этом указанный выходящий поток может содержать непрореагировавшие реагенты, полученные линейные альфа-олефины, такие как C₄-C₂₀₊ олефины, растворитель, катализатор и различные примеси. Линия сепарации 16 может быть выполнена таким образом, чтобы

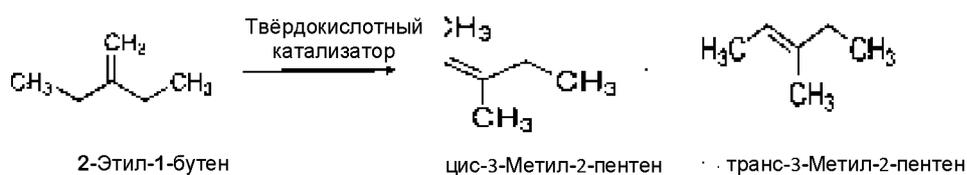
- отделять линейные альфа-олефины от растворителя, катализатора, различных примесей и какого бы то ни было непрореагировавшего этилена. Линия сепарации 16 может отделять каждый линейный альфа-олефин с получением, например, потока C₄, потока C₆, потока C₈ и так далее. Линия сепарации 16
- 5 также может разделять линейные альфа-олефины на определенные фракции, такие как фракция C₄-C₁₀, фракция C₁₁-C₁₇, фракция C₁₈-C₂₀, фракции C₂₀₊ или любая другая желаемая фракция.
- [0044]** Линейный альфа-олефиновый продукт может быть выделен с помощью методик, включающих гашение катализатора водным раствором
- 10 щелочи с последующей промывкой водой и извлечением конечного продукта путем дистилляции. Например, в линию сепарации 16 может быть подан жидкий продукт, содержащий растворитель (например, толуол) с растворенным в нем этиленом, как сказано выше. В первой колонне неизрасходованный этилен может быть отделен от линейного альфа-олефинового продукта и растворителя.
- 15 Полученный этилен может быть возвращен обратно в реактор. Более тяжелые фракции могут быть направлены в последующую секцию сепарации, где эти более тяжелые фракции могут быть разделены на различные фракции линейных альфа-олефинов (например, C₈, C₁₀, >C₁₂). Растворитель может быть извлечен и также возвращен обратно в реактор.
- 20 **[0045]** В ходе реакции олигомеризации может происходить загрязнение реактора полимером. Такое загрязнение обычно обнаруживается, например, по снижению скорости выходящих потоков, снижению рабочих характеристик внутреннего конденсатора, повышенному перепаду давления в различных местах внутри реактора и т.п. Подобное загрязнение может быть устранено
- 25 путем промывки реактора толуолом или другим растворителем, позволяющим удалить побочный продукт полимерного материала. Промывочный толуол, содержащий полимерный материал, может быть направлен в линию сепарации, содержащую линейные альфа-олефиновые продукты реакции. Полимерный материал растворим по меньшей мере в одном из линейных альфа-олефинов,
- 30 так что промывочный толуол может выходить из разделительной линии по существу свободным от растворенного полимерного материала, и может быть возвращен обратно в бак-накопитель толуола для применения в последующих промывках реактора.

Интегрированная дистилляционная колонна и боковой реактор

[0046] Согласно настоящему изобретению линия сепарации 16 будет содержать по меньшей мере одну дистилляционную колонну, имеющую по меньшей мере один соединенный с ней боковой реактор. Тип дистилляционной колонны может варьироваться, включая, например, варианты колонн с колпачковыми тарелками, клапанными тарелками или ситчатыми тарелками.

[0047] Боковой реактор будет содержать катализатор изомеризации, рассчитанный на конверсию по меньшей мере одной примеси, поступающей в дистилляционную колонну, например, разветвленного олефина, из его первого изомера во второй изомер. Предпочтительно, чтобы температура кипения второго изомера была более отдалена от температуры кипения желаемого альфа-олефинового продукта по сравнению с первым изомером. Таким образом, второй изомер будет легче отделять от желаемого альфа-олефинового продукта с помощью дистилляционной колонны по сравнению с первым изомером.

[0048] Если желаемый альфа-олефиновый продукт представляет собой 1-гексен с температурой кипения 63,48°C, одним из примеров проблемной примеси (а именно первого изомера) будет 2-этил-1-бутен, имеющий температуру кипения 64,67°C. Однако 2-этил-1-бутен с помощью катализатора изомеризации может быть конвертирован в изомер с более высокой температурой кипения (а именно во второй изомер), такой как цис-/транс-3-метил-2-пентен. Эта ограниченная равновесная реакция имеет следующий вид:



[0049] Примеры катализаторов изомеризации включают глиноземный материал, цеолитный материал или ионообменную смолу. Подходящие катализаторы обычно содержат кислотные функциональные группы. Катализаторы на основе глинозема представлены на рынке, например, под торговой маркой SELEXSORB® (например, SELEXSORB® CD или CDL) от BASF Corporation или сторонних поставщиков. Катализаторы на основе ионообменной смолы представлены на рынке, например, под торговой маркой

AMBERLYST® (например, AMBERLYST® 15) от Dow Chemical Company или сторонних поставщиков.

[0050] Материал цеолитного катализатора может варьироваться. В некоторых вариантах реализации изобретения цеолит имеет тип каркасной

5 структуры, выбранный из группы, состоящей из ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, APC, APD, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DON, EAB, EDI, EEI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR,

10 EUO, EZT, FAU, FER, GIS, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IFY, IHW, IMF, IRN, ISV, ITE, ITG, ITH, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, JBW, JRY, JSR, JST, KFI, LAU, LEV, LOV, LTA, LTF, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MRE, MSE, MTF, MTT, MVY, MTW, MWF, MWW, NAB, NAT, NES, NPO, NPT, NSI, OBW, OFF, OKO, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PCR, PHI, PON, PUN,

15 RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RWR, RWY, SAF, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SCO, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SFW, SGF, SIV, SOF, SOS, SSF, SSY, STF, STI, STO, STT, STW, SVR, SZR, TER, THO, TON, TSC, TUN, UEI, UFI, UOS, USI, UTL, UWY, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON и их смесей или сростков. В некоторых вариантах реализации изобретения

20 цеолит содержит тип каркасной структуры, выбранный из группы, состоящей из AEI, BEA (бета-цеолиты), CHA (шабазит), FAU (цеолит Y), FER (феррьерит), MFI (ZSM-5) и MOR (морденит). Неограничивающие примеры цеолитов, имеющих эти структуры, включают шабазит, фюзит, цеолит Y, ультрастабильный цеолит Y, бета-цеолит, морденит, силикалит, цеолит X и ZSM-

25 5.

[0051] Мольное соотношение кремнезема и глинозема («SAR») в цеолите может варьировать в широком диапазоне. Например, цеолит может иметь величину SAR от примерно 1 до примерно 1000. В одном или более вариантах реализации изобретения мольное соотношение SAR в цеолите составляет от

30 примерно 1, примерно 2, примерно 5, примерно 8, примерно 10, примерно 15, примерно 20 или примерно 25 до примерно 30, примерно 35, примерно 40, примерно 45, примерно 50, примерно 60, примерно 70, примерно 80, примерно 90, примерно 100, примерно 150, примерно 200, примерно 260, примерно 300, примерно 400, примерно 500, примерно 750 или примерно 1000 (например, от

примерно 10 до примерно 150 или от примерно 20 до примерно 80). В определенных вариантах реализации изобретения цеолитный материал имеет мольное соотношение кремнезема и глинозема в диапазоне от 5 до 1000 или в диапазоне от 25 до 300.

5 [0052] В определенных вариантах реализации изобретения катализатор изомеризации может быть охарактеризован, исходя из того, какое количество
нежелательного первого изомера превращается во второй изомер. Например, в
определенных вариантах реализации катализатор изомеризации способен
конвертировать примерно 80 мол. % или более 2-этил-1-бутена (например,
10 примерно 85 мол. % или более, или примерно 90 мол. % или более, или
примерно 95 мол. % или более) во второй изомер в течение примерно 1 часа при
давлении примерно 1-10 бар, температуре примерно 45 - 100°C и часовой
объемной скорости жидкости примерно 0,5 - 8,5 ч⁻¹. В некоторых вариантах
реализации изобретения примерно 3 мол. % или менее 1-гексена (например,
15 примерно 2 мол. % или менее или примерно 1 мол. % или менее) преобразуется
в другой изомер в тех же реакционных условиях, что и указанные выше.

[0053] Один или более боковых реакторов могут работать, например, как
реакторы с пульсирующим потоком (также известные как трубчатые реакторы)
или как смесительные реакторы непрерывного действия (CSTR), и могут
20 функционировать при температурах и давлениях, не зависящих от рабочей
температуры и давления дистилляционной колонны. Подаваемый продукт 1-
гексена, содержащий примеси, может быть направлен в трубчатый реактор в
режиме восходящего или нисходящего потока. В некоторых вариантах
реализации изобретения подаваемый в реактор продукт направляют в режиме
25 восходящего потока.

[0054] Внешние боковые реакторы чрезвычайно полезны, если условия
реакции (например, температура и давление) для данного катализатора не
согласуются с условиями, желательными для дистилляции. Такая конфигурация
технологического процесса также чрезвычайно полезна, когда требуется
30 проводить медленно протекающие реакции, требующие большого количества
катализатора. Традиционные реакционные дистилляционные колонны обычно
могут вмещать объем катализатора вплоть до 20 - 40% от объема колонны.
Помещение катализатора в боковой реактор позволяет избежать таких
ограничений, обусловленных процессами реакционной дистилляции. Типичная

рабочая температура бокового реактора составляет от примерно 40 до примерно 100°C, например, от примерно 50 до примерно 70°C. Количество катализатора в боковом реакторе может варьироваться. В определенных вариантах реализации изобретения загрузка катализатора составляет от примерно 3000 до примерно 5
6000 кг катализатора на боковой реактор, например, от примерно 4000 до примерно 5000 кг.

[0055] Поскольку катализатор размещается за пределами дистилляционной колонны, регенерацию катализатора можно осуществлять легче по сравнению с реакционными дистилляционными колоннами. Может оказаться выгодным
10 применять два внешних боковых реактора, установленных параллельно, так чтобы один реактор мог находиться в работе, в то время как другой реактор находится в процессе регенерации. Примерный процесс регенерации включает пропускание через слой катализатора газообразного азота при повышенной температуре, такого как азот при температуре от примерно 200°C или выше, или
15 от примерно 250°C или выше, или от примерно 280°C или выше (например, от примерно 250 до примерно 300°C).

[0056] Учитывая преимущества размещения катализатора изомеризации за пределами дистилляционной колонны, в определенных вариантах реализации изобретения дистилляционная колонна, применяемая в настоящем изобретении,
20 может быть описана как по существу или полностью не содержащая каталитического материала, что означает, что дистилляционная колонна содержит менее 1% по объему катализатора или менее 0,5% по объему катализатора, или 0% по объему катализатора внутри колонны.

[0057] Примерное исполнение дистилляционной колонны со встроенным
25 боковым реактором показано на Фиг. 2. Как показано на фигуре, линия сепарации может содержать дистилляционную колонну 30, которая обычно содержит конденсатор 32 в качестве верхней ступени и ребойлер (кипятильник) 34 в качестве нижней ступени. Поток дистиллята 36 выходит из верхней (головной) части колонны в виде потока продукта. Из колонны также выходит
30 нижний (донный) поток 38. Входящий поток 40 поступает в колонну на желаемой вводной ступени, которую можно варьировать. Входящий поток 40 обычно содержит альфа-олефиновый продукт, нуждающийся в дополнительной очистке, а также одну или более примесей, таких как разветвленные олефины. Флегмовое число дистилляционной колонны можно варьировать в примерном

диапазоне, составляющем от примерно 4 до примерно 20, например, от примерно 7 до примерно 15.

[0058] Количество боковых реакторов, сообщающихся по текучей среде с дистиляционной колонной 30, может варьироваться. В различных вариантах реализации изобретения будут представлены от одного до десяти боковых реакторов. На Фиг. 2 показаны два боковых реактора, 44 и 46. Как видно из фигуры, каждый из боковых реакторов 44 и 46 установлен так, чтобы отводить жидкость из желаемой ступени дистиляционной колонны 30 с помощью соответствующих насосов 48 и 50, которыми можно управлять с помощью соответствующих контроллеров 52 и 54, таких как контроллер индикатора уровня.

[0059] На Фиг. 3 представлен более подробный вид одного примерного варианта реализации бокового реактора 60, интегрированного с дистиляционной колонной 62, показанной в частичном разрезе. Как видно из фигуры, для сбора жидкости, выходящей из дистиляционной колонны, можно применять жидкостной резервуар-накопитель 64, расположенный перед насосом 66, применяемым для прокачивания жидкости через боковой реактор 60. Линия уравнивания давления паров 68 может быть протянута от верхней части резервуара-накопителя 64 до парогазового пространства тарелки 70 дистиляционной колонны, которая в данном случае показана как колпачковая тарелка только в качестве примера. Необязательно, система может содержать предварительный нагреватель 72 перед боковым реактором 60, а также охладитель 74 после бокового реактора. Хотя это не показано на фигуре, имеется возможность любого желаемого нагрева/охлаждения потоков, входящих в боковой реактор или выходящих из него, которое достигается за счет теплообмена с входящим потоком, подаваемым в колонну, что повышает тепловую эффективность данного способа.

[0060] Скорость потока, поступающего в боковой реактор, может варьироваться и в частности может составлять какую-либо долю от скорости потока жидкости в колонне. Кроме того, можно варьировать относительное положение ступени, из которой отбирается жидкость для подачи в боковой реактор, и ступени, в которую возвращается поток, исходящий из бокового реактора. Жидкость может быть отобрана и возвращена в одну и ту же ступень колонны или возвращена в смежную ступень или в ступень, более отдаленную

от ступени отбора. Таким образом, количество ступеней между ступенью отбора и ступенью возврата может составлять 0 или любое число от 1 до 100 или даже более. Жидкость можно отбирать из нескольких ступеней колонны и подавать в один и тот же реактор или в несколько реакторов.

- 5 **[0061]** Как отмечалось выше, с дистилляционной колонной могут быть интегрированы два боковых реактора, установленных параллельно. Пример такого варианта реализации показан на Фиг. 4, где входящий поток 1-гексена поступает в дистилляционную колонну, имеющую два боковых реактора, установленных параллельно и помеченных символами R. Применение
- 10 параллельных реакторов позволяет отключать один реактор для регенерации, когда катализатор изомеризации загрязнен или как-либо иначе деактивирован, без прерывания работы дистилляционной колонны. Очищенный 1-гексен выходит из верхней (головной) части колонны, при этом большая часть примесей выходит из колонны в составе нижнего (донного) потока.
- 15 **[0062]** Поток, подаваемый в колонну, можно варьировать по составу, но обычно он содержит по меньшей мере 96 мол. % или по меньшей мере 98 мол. % 1-гексена (например, от примерно 96 мол. % до примерно 98,5 мол. % или от примерно 98 мол. % до примерно 98,5 мол. %) и по меньшей мере 0,5 мол. % или по меньшей мере 0,8 мол. % 2-этил-1-бутена (например, от примерно 0,5
- 20 мол. % до примерно 1,5 мол. % или от примерно 0,8 мол. % до примерно 1,2 мол. %).
- [0063]** Применение бокового реактора, рассматриваемое в настоящем документе, может обеспечить очистку 1-гексена или других линейных альфа-олефинов до уровней чистоты порядка 99,5 мол. % или более в верхнем
- 25 (головном) потоке, исходящем из дистилляционной колонны. В определенных вариантах реализации изобретения головной поток продукта, исходящий из дистилляционной колонны, характеризуется очень низким содержанием примесей, например, примерно 0,3 мол. % или менее, или примерно 0,2 мол. % или менее, или примерно 0,15 мол. % или менее разветвленных олефинов, таких
- 30 как 2-этил-1-бутен. Если целевой линейный альфа-олефин представляет собой 1-гексен, в определенных вариантах реализации изобретения верхний поток продукта также характеризуется очень низким содержанием n-гексана, например, примерно 200 ppm или менее или примерно 150 ppm или менее n-гексана.

- [0064]** Применение бокового реактора, рассматриваемое в настоящем документе, может уменьшить количество ступеней, которые в противном случае могли бы потребоваться для достижения очень высоких степеней чистоты для определенных линейных альфа-олефинов, таких как 1-гексен. Например, в определенных вариантах реализации изобретения количество ступеней дистилляции, требуемых для достижения высокой степени чистоты линейного альфа-олефина (например, чистоты примерно 99,5 мол. % или более), составляет примерно 150 ступеней или менее или примерно 120 ступеней или менее (например, примерно от 80 до примерно 150 ступеней).
- [0065]** Эта технология широко применима к реакциям изомеризации соединений C₆, как это описано в настоящем документе, но также применима и к другим реакциям, которые являются ограниченно равновесными. Например, такие другие реакции включают реакции изомеризации других линейных альфа-олефинов, реакции метатезиса C₂-C₁₂ олефинов, реакции этерификации C₄ и C₅ олефинов со спиртами (например, метанолом, этанолом или изоамиловым спиртом) с получением добавок к бензину, повышающих октановое число топлива, реакции эстерификации, ацетализации и т.п.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

20 Пример 1

- [0066]** Проводили серию лабораторных реакторных испытаний на трубчатом реакторе с различными катализаторами изомеризации с целью определения обоснованности применения таких катализаторов для конверсии 2-этил-1-бутена (2E1B) в другой изомер, такой как цис- или транс-3-метил-2-пентен.
- 25 Процент конверсии (мол. %) определяли как для 2E1B, так и для 1-гексена (1H) в условиях проведения испытаний, представленных в Таблице 1 в показателях давления (P), температуры (T), часовой объемной скорости жидкости (LHSV) и времени пребывания в реакторе (TOS). Испытуемые катализаторы включали различные цеолиты, глиноземные материалы и одну ионообменную смолу.

30

Таблица 1

Катализатор	Условия испытаний				Конверсия (мол. %)	
	P, psig	T, °C	LHSV, ч ⁻¹	TOS, ч	2E1B	1H

ZSM-5 (SAR 23)	1,5	45	8,57	2,97	99,05	21,1
ZSM-5 (SAR 50)	1,5	45	8,57	3,03	99,44	2,59
ZSM-5 (SAR 50)	1,5	45	3	3,43	50,55	0,46
ZSM-5 (SAR 80)	1,5	45	8,57	3,06	97,78	8,53
ZSM-5 (SAR 280)	1,5	50	5,14	2,92	97,67	1,19
Ferrierite (SAR 20)	1,5	45	8,57	3,09	99,46	9,63
Zeolite Y (SAR 20)	1,5	45	8,57	3,15	99,65	11,1
Zeolite Y (SAR 60)	1,5	45	8,57	2,91	98,16	19,45
Selexsorb CD	1,5	45	8,57	2,99	94,55	0
Selexsorb CD	1,5	45	3	2,92	89,52	0,01
Selexsorb CD	1,5	45	8,57	2,88	67,56	0
Selexsorb CD	1,5	45	8,57	2,94	79,94	0,02
Selexsorb CDL	1,5	45	8,57	2,91	17,18	0
Actisorb 100-1 Alumina	1,5	45	8,57	2,94	1,46	0
Amberlyst-15	1,5	45	8,57	2,89	97,58	1,89

[0067] Результаты также представлены в Таблице 1. Все испытанные катализаторы были способны конвертировать по меньшей мере часть 2E1B в более желательный изомер. Однако ряд катализаторов были не особенно селективными для конверсии 2E1B и преобразовывали также значительное количество 1-гексена в другой изомер, что нежелательно. Наиболее эффективные катализаторы включают, например, цеолит ZSM-5 (особенно с более высокими значениями SAR), Selexsorb CD и ионообменную смолу Amberlyst-15.

10

Пример 2

[0068] Исследования по моделированию процесса проводили с помощью программного пакета Aspen Plus. Смоделированный процесс схематично показан на Фиг. 5, где F-SF3 представляет собой входящий поток 1-гексена, SF2-80 представляет собой дистилляционную колонну, имеющую 81 теоретическую ступень, TOP-SF3 представляет собой выходящий верхний поток продукта, BOT-SF3 представляет собой выходящий нижний поток, а RSTO-80 представляет собой боковой реактор, принимающий на входе поток SIDEOUT3 из дистилляционной колонны и возвращающий поток SIDEIN3 в

15

дистиляционную колонну. С помощью компьютерного моделирования проводили исследования по определению оптимального положения для конфигурации с одним боковым реактором, и было отмечено, что оптимальное положение точки отбора для бокового реактора находится на Ступени 47
5 колонны с точкой возврата жидкости в колонну на Ступени 48.
Смоделированный входящий поток содержал 98,15 мол. % 1-гексена и 0,99 мол. % 2Е1В. Результаты этих исследований показаны на Фиг. 6.

[0069] Дополнительные модельные исследования проводили с целью изучения влияния величины флегмового числа на чистоту 1-гексена, для чего
10 брали фиксированную величину загрузки катализатора в боковом реакторе, равную 4347 кг, и тот же состав смоделированного входящего потока, что и указанный выше. Результаты приведены на Фиг. 7, где можно видеть, что увеличение флегмового числа повышает чистоту 1-гексена в потоке продукта и одновременно снижает содержание примеси н-гексана.

15 **[0070]** В целом, предмет настоящего изобретения может альтернативно содержать, состоять или по существу состоять из любых подходящих компонентов, раскрытых в настоящем описании. Предмет настоящего изобретения может быть дополнительно или альтернативно сформулирован таким образом, чтобы не содержать или по существу не содержать какие-либо
20 компоненты, материалы, ингредиенты, адьюванты или виды соединений, применяемые в композициях предшествующего уровня техники или, так или иначе, не являющиеся необходимыми для достижения функций и/или целей настоящего изобретения.

[0071] Специалисту в области техники, к которой относится настоящее
25 изобретение, воспользовавшемуся идеями и принципами, представленными в вышеприведенном описании и на прилагаемых чертежах, будут понятны многие модификации и другие варианты реализации настоящего изобретения. Следовательно, необходимо понимать, что настоящее изобретение не ограничивается только конкретными вариантами реализации, раскрытыми в
30 данном документе, и его различные модификации и другие варианты реализации также рассматриваются как входящие в объем прилагаемой формулы изобретения. Несмотря на то, что в настоящем документе применяются конкретные термины, они применяются только в общем и описательном смысле, а не в целях какого-либо ограничения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

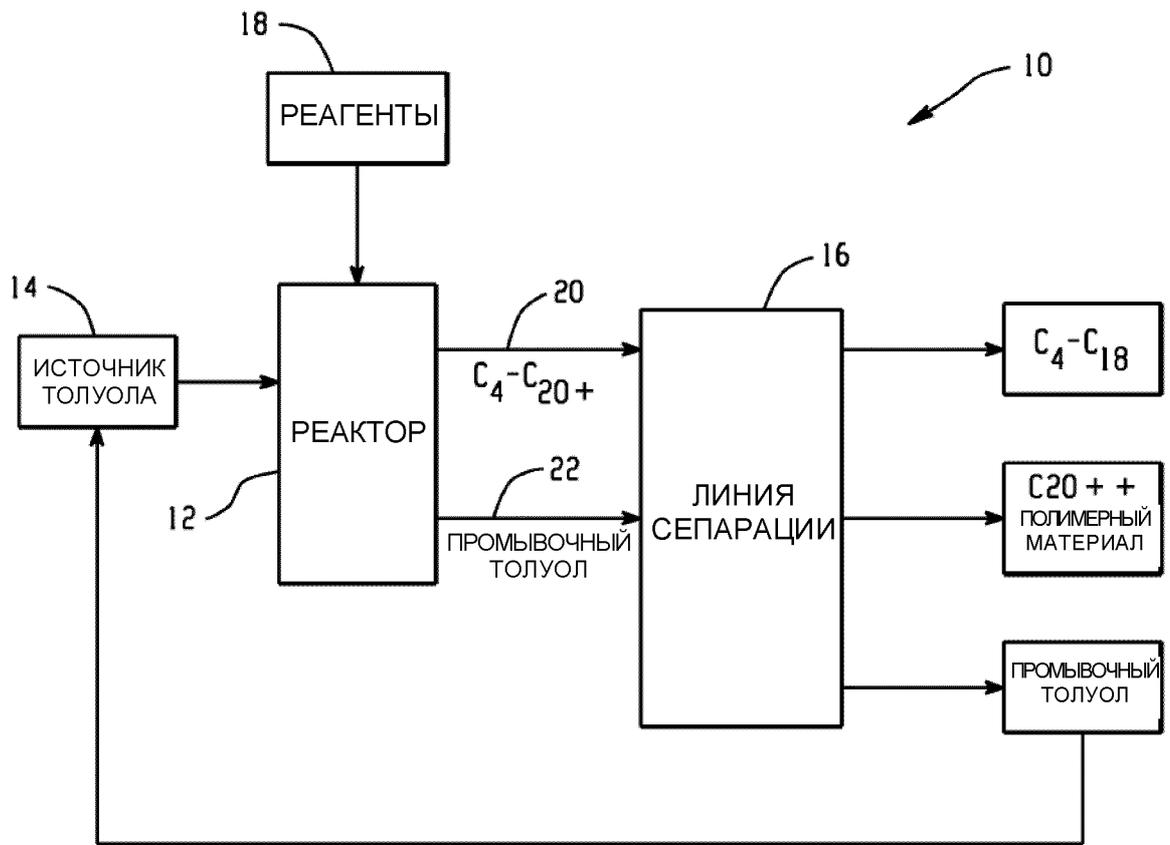
1. Способ очистки линейного альфа-олефинового продукта, включающий:
подачу линейного альфа-олефинового потока, содержащего линейный
5 альфа-олефиновый продукт и по меньшей мере одну примесь, в
дистилляционную колонну, содержащую множество расположенных друг
над другом ступеней;
отведение бокового потока от по меньшей мере одной ступени из указанного
множества расположенных друг над другом ступеней;
10 подачу бокового потока в реактор, содержащий катализатор изомеризации, с
целью конверсии по меньшей мере части указанной по меньшей мере одной
примеси из ее первого изомера в ее второй изомер и получение выходящего
из реактора потока продукта с пониженным содержанием первого изомера;
возвращение выходящего из реактора потока продукта в ступень
15 дистилляционной колонны, и
выведение из дистилляционной колонны верхнего потока, содержащего
линейный альфа-олефиновый продукт и имеющего пониженное содержание
по меньшей мере одной примеси.
- 20 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная по меньшей мере одна
примесь представляет собой разветвленный олефин.
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанный линейный альфа-
олефиновый продукт представляет собой 1-гексен, а указанная по меньшей
25 мере одна примесь представляет собой 2-этил-1-бутен или его изомер.
4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что указанный первый изомер
представляет собой 2-этил-1-бутен, а указанный второй изомер представляет
собой цис- или транс-3-метил-2-пентен.
30
5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что выходящий из колонны верхний
поток содержит примерно 99,5 мол. % или более 1-гексена.

6. Способ по п. 3, отличающийся тем, что выходящий из колонны верхний поток содержит примерно 200 ppm или менее н-гексана.
- 5 7. Способ по п. 3, отличающийся тем, что выходящий из колонны верхний поток содержит примерно 0,15 мол. % или менее 2-этил-1-бутена или его изомера.
- 10 8. Способ по п. 3, отличающийся тем, что указанный катализатор изомеризации способен конвертировать примерно 80 мол. % или более 2-этил-1-бутена во второй изомер в течение примерно 1 часа при давлении примерно 1 - 10 бар, температуре примерно 45 - 100°C и часовой объемной скорости жидкости примерно 0,5 - 8,5 ч⁻¹.
- 15 9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что примерно 3 мол. % или менее 1-гексена конвертируется в другой изомер в тех же реакционных условиях.
- 20 10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанный катализатор изомеризации содержит глиноземный материал, цеолитный материал или ионообменную смолу, например, цеолитный материал с мольным соотношением кремнезема и глинозема в диапазоне от 5 до 1000 или в диапазоне от 25 до 300.
- 25 11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная дистилляционная колонна по существу не содержит каталитического материала.
12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная дистилляционная колонна содержит примерно 150 ступеней или менее.
- 30 13. Способ по п. 1, отличающийся тем, что рабочая температура реактора составляет от примерно 45°C до примерно 100°C.
14. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная дистилляционная колонна содержит головной конденсатор, который производит поток флегмы, возвращаемый в дистилляционную колонну, и при этом флегмовое число

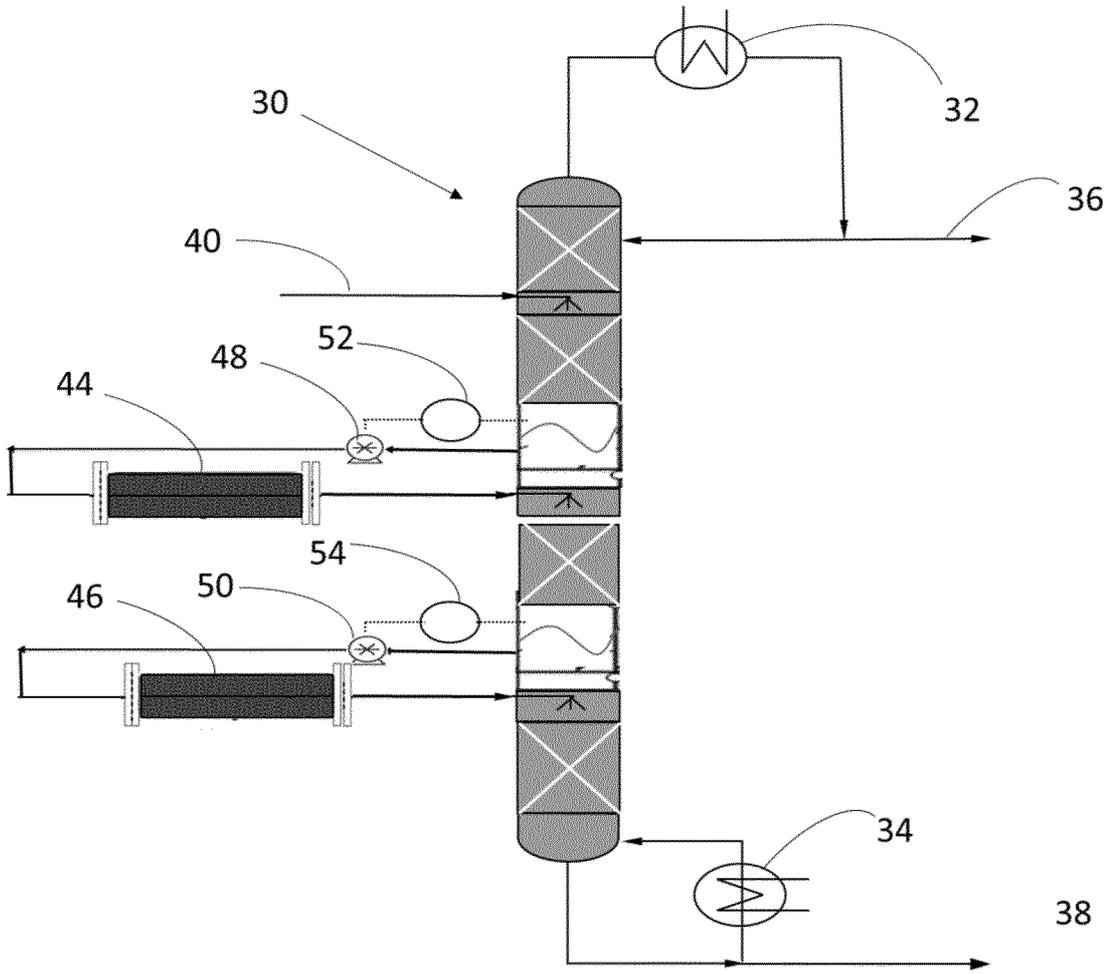
составляет от примерно 4 до примерно 20, например, от примерно 7 до примерно 15.

- 5 15. Способ по п. 1, отличающийся тем, что подача бокового потока в реактор включает подачу бокового потока в первый реактор из комплекта, включающего первый реактор и второй реактор, расположенные параллельно, так что второй реактор может быть использован для регенерации катализатора изомеризации, в то время как первый реактор находится в работе.

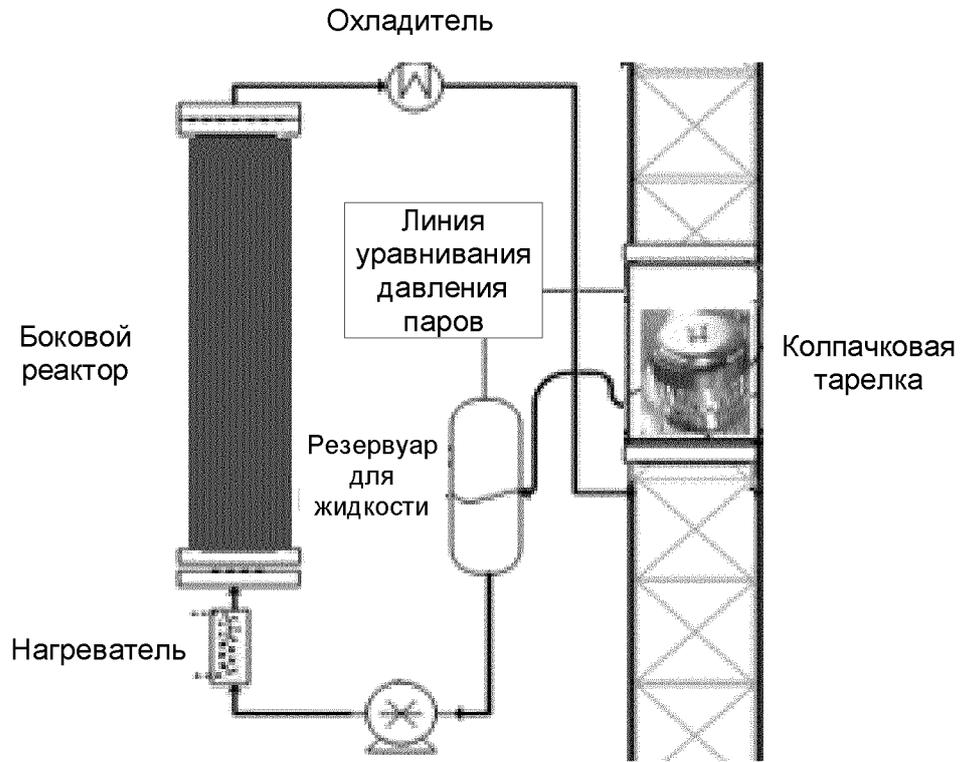
10



ФИГ. 1

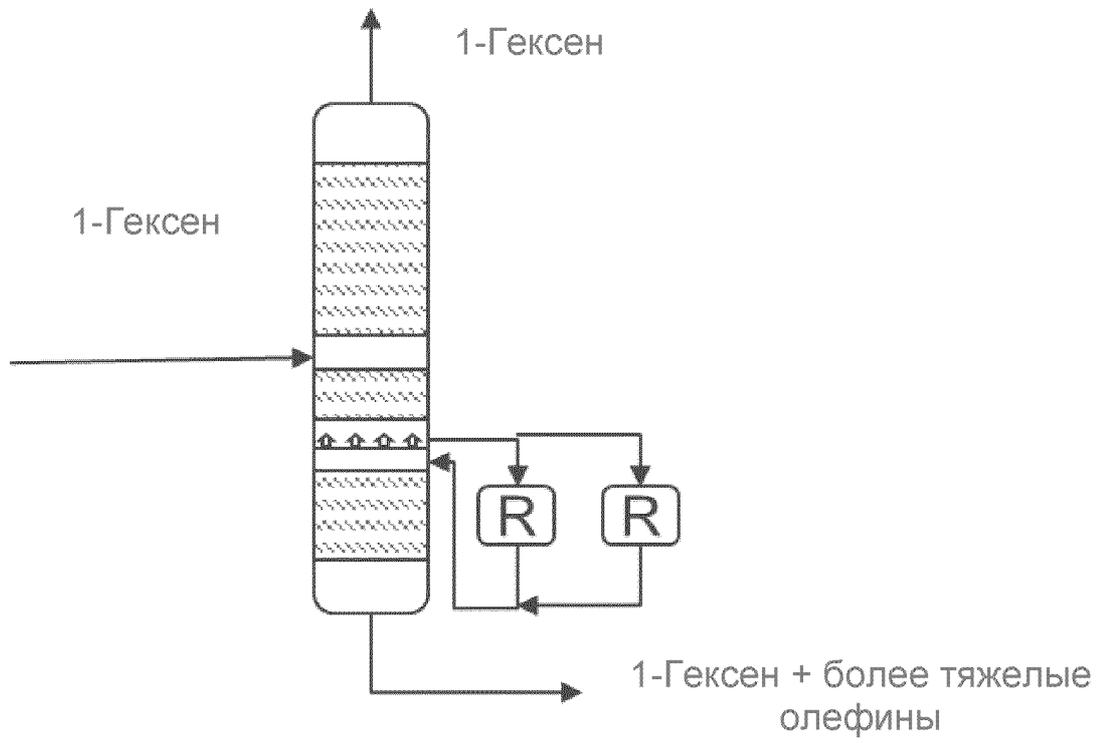


ФИГ. 2

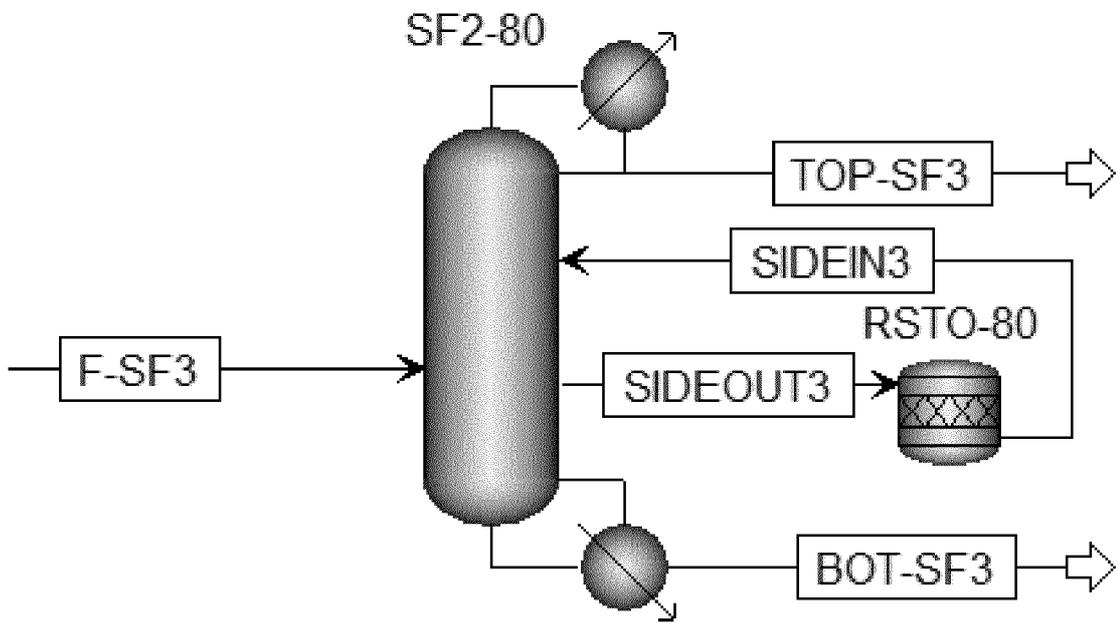


ФИГ. 3

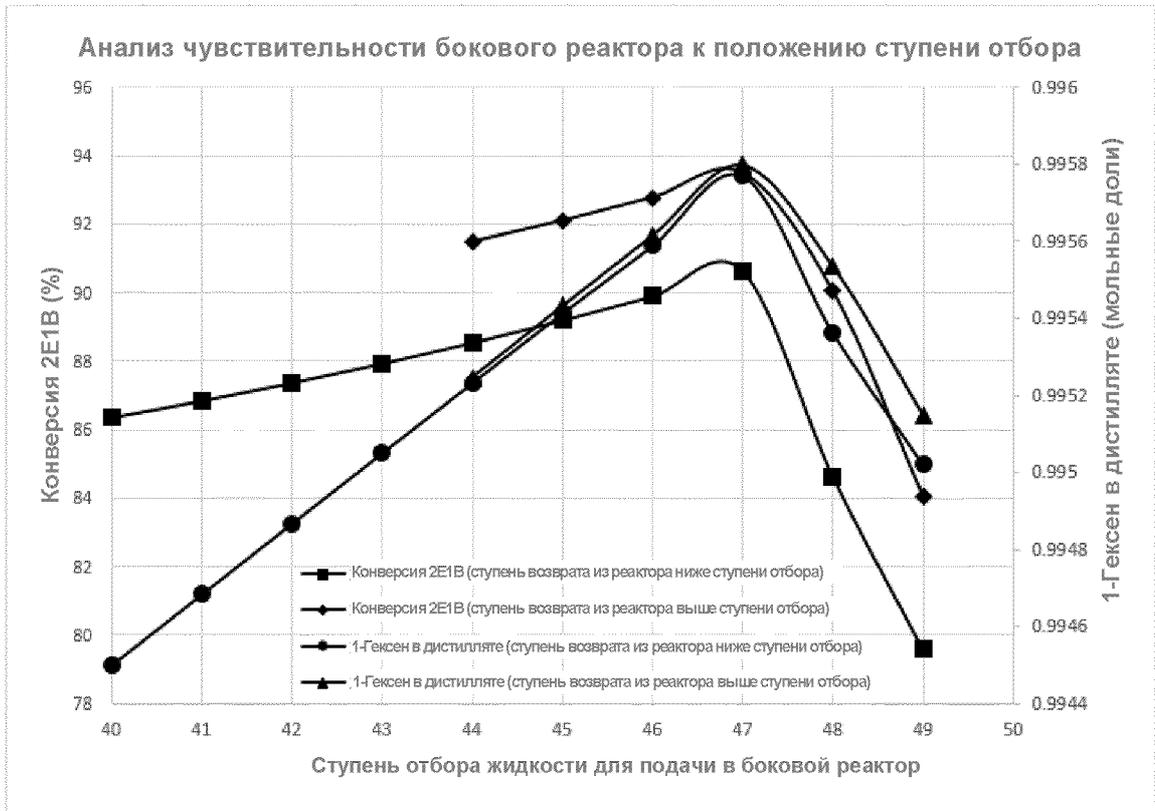
4/7



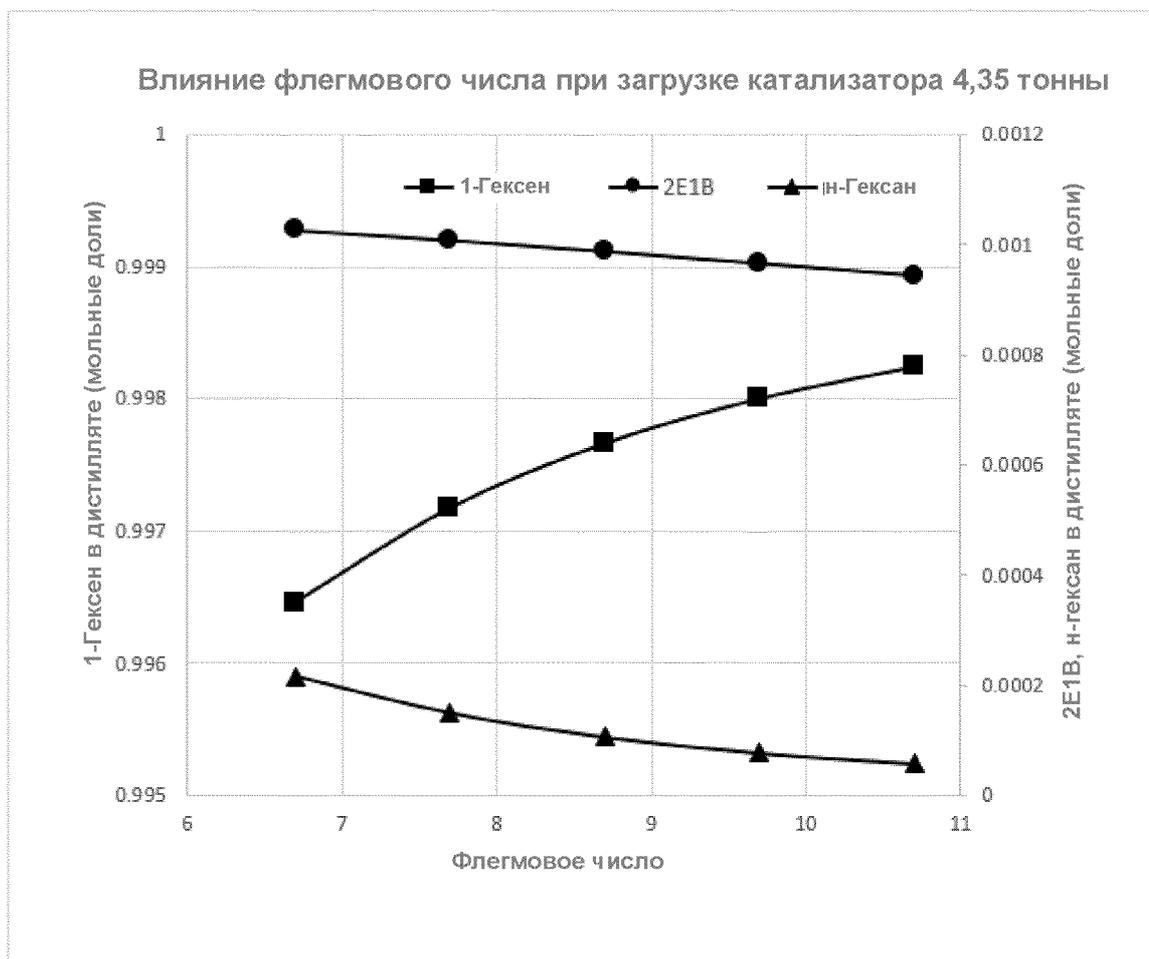
ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6



ФИГ. 7