

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202290299 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.06.07(22) Дата подачи заявки
2019.09.06(51) Int. Cl. B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(86) PCT/RU2019/000626

(87) WO 2021/045641 2021.03.11

(71) Заявитель:
ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (RU)

(72) Изобретатель:

Аркатов Олег Леонидович, Ленев
Денис Алексеевич, Богомолова
Мария Николаевна, Липских
Максим Владимирович, Миневицкая
Александра Юрьевна (RU)(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к области олигомеризации олефинов с целью получения альфа-олефинов, в частности гексена-1, используемого для производства линейного полиэтилена низкой и высокой плотности, полигексена и т.д. Предлагается способ получения каталитической системы для олигомеризации, в частности тримеризации олефинов, включающий стадии А) предварительного смешения источника хрома и азотсодержащего лиганда в углеводородном растворителе с образованием предварительно смешанной композиции; и Б) смешения указанной предварительно смешанной композиции с по меньшей мере одним активатором, причем смешение на стадии Б) осуществляют в условиях ламинарного течения или переходного между ламинарным и турбулентным течения. Раскрываются различные варианты реализации указанного способа. Получаемая каталитическая система может быть предварительно подвергнута микроволновому (СВЧ) облучению в углеводородном растворителе. Изобретение позволяет повысить стабильность получаемой каталитической системы, а также снизить расходные нормы исходных компонентов каталитической системы.

A1

202290299

202290299

A1

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области олигомеризации олефинов с целью получения альфа-олефинов, и в частности гексена-1, используемого для производства линейного полиэтилена низкой и высокой плотности, полигексена и т.д.

Уровень техники

Изобретение относится к области получения хромсодержащих каталитических систем и их использованию для получения углеводородов, в частности для получения олефиновых олигомеров.

Существующие каталитические системы для процессов олигомеризации олефинов, в частности для селективной тримеризации этилена в гексен-1, широко описаны в литературе. Обычно они содержат источник хрома, лиганд, и активатор, которые смешивают вместе в углеводородном растворителе перед использованием в процессе олигомеризации олефинов.

Из литературы известны различные способы модификации таких каталитических систем и способов их получения, направленные на улучшение активности и селективности этих систем в процессах олигомеризации, и, в том числе, на минимизацию образования побочных олигомерных и полимерных продуктов.

Например, известно, что ускорение реакции олигомеризации и повышение активности соответствующей каталитической системы может быть достигнуто за счет введения в реактор олигомеризации водорода, при этом посредством добавления водорода можно регулировать процесс олигомеризации, уменьшая за счет такого добавления количество образующегося побочного полимера (см. документ WO2016105227).

Изменения рабочих характеристик каталитической системы достигают, например, за счет варьирования соотношения ее компонентов или путем минимизации содержания воды в исходном сырье, в том числе, как в сырье для каталитической системы, так и в сырье для самого процесса олигомеризации.

Так, из документа US7157612 известно, что посредством варьирования соотношения хром: триэтилалюминий можно достичь почти пятикратного увеличения активности каталитической системы.

В документах WO2016105227 и WO2013089963 отмечено, что реакционная способность каталитической системы для олигомеризации олефинов снижается в присутствии воды, поэтому предпочтительно в качестве компонентов каталитической системы использовать негидролизированные соединения, например, соединения алкилалюминия или его производные. В этом случае повышается реакционная способность каталитической системы и/или ее производительность по целевому продукту. Применение гидролизированных алкилметаллов приводит к снижению выхода целевых олефинов.

Авторами настоящей заявки ранее было показано, что значительное улучшение характеристик каталитической системы олигомеризации олефинов, может быть достигнуто за счет использования облученного микроволновым излучением активатора, в частности, соединений алкилалюминия или их смеси (см. документ WO2011093748). Также авторами настоящей заявки было показано, что использование цинксодержащих соединений для каталитической системы, содержащей облученный микроволновым излучением активатор, позволяет улучшить ее каталитические характеристики (см. документ WO2016105227).

Наиболее близким аналогом настоящего изобретения, известным из уровня техники, является способ улучшения рабочих характеристик катализатора тримеризации этилена в гексен-1, описанный в документе WO2015101959, который предусматривает: предварительное смешение, лиганда и источника хрома в углеводородном растворителе с образованием предварительно смешанной композиции; активацию предварительно смешанной композиции при помощи активатора с образованием предварительно активированной композиции, с последующим перемешиванием предварительно активированной композиции в течение времени от 1 минуты до 18 часов. В документе WO2015101959 указывается на то, что такое перемешивание предварительно активированной композиции в течение указанного промежутка времени позволяет увеличить активность каталитической системы в два раза. Следует отметить, что достижение заявленного эффекта повышения каталитической активности подтверждено только для систем, в которых в качестве лиганда используют ((фенил)2PN(изопропил)P(фенил)NH(изопропил)) (так называемой RHPNH группе).

При этом авторами настоящего изобретения в процессе исследования способов получения различных каталитических систем олигомеризации олефинов, в частности, тримеризации этилена, ранее было замечено образование осадка, причем его количество в отдельных экспериментах являлось различным.

При исследовании применения способа получения, описанного в документе WO2015101959, непосредственно для каталитических систем на основе пиррольного лиганда, а также для разработанной нами ранее каталитической системы, представляющей собой композицию источника хрома, лиганда и активатора, предварительно подвергнутого микроволновому (СВЧ) облучению в углеводородном растворителе, авторы обнаружили, что указанное перемешивание в течение времени от 1 минуты до 18 часов приводит к выпадению значительного количества осадка. При этом более детальное изучение показало, что количество выпадающего осадка существенно увеличивается при увеличении времени и/или интенсивности перемешивания.

Таким образом, недостатком известного из документа WO2015101959 способа является значительное снижение концентрации каталитически активного соединения в получаемом растворе катализатора, что приводит к увеличению расходных норм получаемого раствора катализатора, необходимого для осуществления реакции олигомеризации и, как следствие, повышению расходных норм исходных компонентов каталитической системы.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что минимизация и даже полное исключение образования описанного выше осадка могут быть достигнуты за счет использования эффективного способа смешения компонентов каталитической системы олигомеризации олефинов. Предлагаемый способ позволяет минимизировать, а в некоторых случаях даже полностью исключить, образование нежелательного осадка.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка эффективного способа получения каталитической системы олигомеризации олефинов, позволяющего минимизировать количество выпадающего нежелательного осадка.

Технический результат заключается в минимизации образования побочного осадка, и как следствие, в увеличении концентрации каталитически активного соединения в получаемом растворе катализатора, уменьшении расходных норм получаемого раствора катализатора, необходимого для осуществления реакции олигомеризации, и, соответственно, понижении расходных норм исходных компонентов каталитической системы.

Дополнительный технический результат заключается в значительном повышении стабильности каталитической системы, выражающейся в отсутствии выпадения побочного осадка в течение длительного времени, например, в течение, по меньшей мере, 180 дней.

Еще один дополнительный технический результат заключается в уменьшении нагрузки на фильтрующее оборудование и минимизации риска снижения проходной способности расходомеров и насосов, перекачивающих раствор катализатора, в том числе, в реактор олигомеризации.

Данная техническая задача решается и достижение технического результата обеспечивается за счет реализации способа получения каталитической системы олигомеризации олефинов, включающего следующие стадии:

А) предварительное смешение, по меньшей мере, одного источника хрома и, по меньшей мере, одного азотсодержащего лиганда, в, по меньшей мере, одном углеводородном растворителе с образованием предварительно смешанной композиции; и

Б) смешение указанной предварительно смешанной композиции с, по меньшей мере, одним активатором,

отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют в условиях ламинарного течения или переходного между ламинарным и турбулентным течения.

Описание фигур

Для пояснения технических решений, раскрывающих суть настоящего изобретения, представлены Фиг. 1-6.

На Фиг. 1 представлена блок-схема, показывающая последовательность осуществления способа по примеру 1.

На Фиг. 2 представлена блок-схема, показывающая последовательность осуществления способа по примеру 2.

На Фиг. 3 представлена блок-схема, показывающая последовательность осуществления способа по примеру 5.

На Фиг. 4 представлена блок-схема, показывающая последовательность осуществления способа по примеру 7.

На Фиг. 5 представлено фото, демонстрирующее оборудование, засоренное осадком.

На Фиг. 6 представлено фото, демонстрирующее оборудование, засоренное осадком.

Подробное описание изобретения

Далее приводится описание различных аспектов реализации настоящего изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением процесс олигомеризации олефинов включает взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего исходный олефин, с каталитической системой, которая содержит, по меньшей мере: 1) источник хрома, 2) азотсодержащий лиганд и 3) активатор.

Согласно настоящему изобретению, указанную каталитическую систему получают путем смешения в углеводородном растворителе источника хрома и азотсодержащего лиганда, с образованием предварительно смешанной композиции (стадия А), с последующим смешением данной предварительно смешанной композиции с активатором (стадия Б).

При этом является обязательным осуществлять смешение, по меньшей мере на стадии Б), в условиях ламинарного течения или течения, являющегося переходным между ламинарным и турбулентным течением.

Как он понимается в настоящей заявке, термин «ламинарное течение» означает упорядоченное течение жидкости, при котором жидкость перемещается как бы слоями, параллельными направлению течения, и которое характеризуется критерием Рейнольдса $Re_{кр}$ не более 2300 (см., например, А.Г. Касаткин: Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Альянс, 2004. - С. 40-42, «Режимы движения жидкости»).

Как он понимается в настоящей заявке, термин «турбулентное течение» означает неупорядоченное движение жидкости, при котором отдельные частицы жидкости движутся по запутанным, хаотическим траекториям, в то время как вся масса жидкости в целом перемещается в одном направлении. Данное течение характеризуется критерием Рейнольдса $Re_{кр}$ не менее 10000 (см. там же).

Течение с критерием Рейнольдса $Re_{кр}$ от 2300 до 10000 является переходным между ламинарным и турбулентным течением.

Смешение на стадии А, может осуществляться в любом режиме, в том числе и турбулентном, однако, предпочтительно осуществлять смешение на стадии А в условиях ламинарного течения или течения, переходного между ламинарным и турбулентным течением, хотя на данной стадии это условие не является строго обязательным.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что смешение активатора с другими компонентами каталитической системы должно осуществляться в спокойном режиме (без активного перемешивания) т.е. без пульсаций в изменении скорости и

давления. Это позволяет получить каталитическую систему с высокой активностью и селективностью без потери активного компонента, который может в значительном количестве выпадать в виде осадка. Не связывая себя какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что режим смешения должен выбираться с учетом активности используемого активатора. В частности, предполагается, что чем выше активность используемого активатора, тем в менее активном режиме должно осуществляться смешение компонентов каталитической системы.

Под активностью активатора в данном аспекте следует понимать способность активатора увеличивать активность каталитической системы и влиять на селективность каталитического процесса

Для достижения заявленного технического результата смешение на стадии Б необходимо осуществлять при значении критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ не более 8 000, предпочтительно, при значении не более 4 000, более предпочтительно, при значении не более 3 500, более предпочтительно, при значении не более 2 500, в частности при значении не более 2 300, наиболее предпочтительно в диапазоне значений критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ от 1 500 до 3 000.

С целью минимизации или полного исключения выпадающего осадка, наиболее эффективный диапазон значений критерия Рейнольдса для смешения на стадии Б (в рамках приведенных выше диапазонов) может быть выбран с учетом активности используемого активатора и времени смешения компонентов. Так, авторы настоящего изобретения полагают, что чем выше активность используемого активатора, тем предпочтительнее смешение осуществлять при меньших значениях критерия Рейнольдса. При этом является желательным при увеличении значения критерия Рейнольдса (в рамках приведенных диапазонов) сократить время смешения компонентов.

Время смешения компонентов каталитической системы на стадии А может быть любым.

Смешение компонентов каталитической системы на стадии Б осуществляют не более 30 минут, предпочтительно не более 10 минут, более предпочтительно не более 8 мин. В случае использования активатора, обработанного микроволновым излучением, предпочтительно смешение на стадии Б осуществлять не более 6 минут, более предпочтительно менее 1 минуты, еще более предпочтительно менее 30 секунд.

Также авторами данного изобретения было обнаружено, что технический результат, выражающийся в минимизации и даже полном исключении образования побочного осадка, может быть достигнут путем регулирования скоростей подачи компонентов каталитической системы на стадию смешения Б.

Было обнаружено, что при одинаковых скоростях потоков смешиваемых компонентов каталитической системы либо при более высокой скорости подачи активатора, по сравнению со скоростью подачи предварительно смешанной композиции, удается в значительной степени минимизировать образовавшийся побочный осадок.

При этом предпочтительно, чтобы скорости подачи всех компонентов каталитической системы были одинаковы либо соотношение скорости подачи активатора к скорости подачи предварительно смешанной композиции, полученной со стадии А, составляло от 1:1 до 17:1, более предпочтительно от 3:1 до 15:1, наиболее предпочтительно от 4:1 до 10:1.

Согласно настоящему изобретению, источник хрома может представлять собой органические и/или неорганические соединения хрома. Степень окисления хрома в соединениях может варьироваться и составлять +1, +2, +3, +4, +5 или +6. В общем случае источник хрома представляет собой соединение с общей формулой CrX_n , где группы X могут быть одинаковыми или различными, а n представляет собой целое число от 1 до 6. Группы X могут быть органическими или неорганическими заместителями.

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

Подходящими неорганическими заместителями X являются галогениды, сульфаты, и др.

Примеры источников хрома включают: хлорид хрома (III), ацетат хрома (III), 2-этилгексаноат хрома (III), ацетилацетонат хрома (III), пирролид хрома (III), ацетат хрома (II), диоксид дихлорид хрома (VI) (CrO_2Cl_2) и др.

Азотсодержащий лиганд, входящий в состав каталитической системы, представляет собой органическое соединение, включающее в себя фрагмент пиррольного кольца, то есть пятичленного ароматического кольца с одним атомом азота. Подходящими азотсодержащими лигандами являются, но без ограничения указанными, пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития $\text{C}_4\text{H}_4\text{NLi}$, 2-этилпиррол, 2-аллилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол. Наиболее предпочтительно использование пиррола или 2,5-диметилпиррола.

Алкилалюминий может представлять собой алкилалюминиевое соединение, а также галогенированное алкилалюминиевое соединение, алкоксиалкилалюминиевое соединение и их смеси. Для повышения селективности каталитической системы предпочтительно использование не контактировавших с водой (не гидролизovaných) указанных соединений, представленных общими формулами AlR_3 , AlR_2Hal , AlRHal_2 , AlR_2OR , AlRHalOR и/или $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Hal}_3$, где R - алкильная группа, Hal - атом галогена. Подходящими алкилалюминиевыми соединениями являются, но без ограничения ими: триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид и/или этилалюминийсесквихлорид или их смеси. Наиболее предпочтительным является использование триэтилалюминия или смеси триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида.

Наибольший технический эффект, выражающийся в минимизации и даже полном исключении образования побочного осадка, наблюдается при получении заявленным способом каталитической системы, в которой в качестве активатора используют активатор,

обработанный (микроволновым облучением (например, СВЧ-излучением). При этом, предпочтительно, когда в качестве активатора используют алкилалюминиевое соединение или смесь алкилалюминиевых соединений, обработанных микроволновым облучением, более предпочтительно триэтилалюминий, обработанный микроволновым облучением, еще более предпочтительно смесь триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида, обработанную микроволновым излучением.

Алкилалюминиевое соединение может быть подвергнуто обработке микроволновым излучением как в виде соединения как такового, преимущественно в жидком агрегатном состоянии, так и в виде раствора в углеводородном растворителе, например, в гексане, циклогексане, C10-C12 углеводородных фракциях.

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

Используемое микроволновое излучение может иметь частоту в диапазоне от 0,3 до 20 ГГц. Особенно предпочтительно использование микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц, которое не создает радиопомех и широко используется в бытовых и промышленных источниках микроволнового излучения.

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

При этом под мощностью микроволнового излучения в настоящей заявке понимают полную энергию электромагнитных волн, переносимых в единицу времени через заданную поверхность (Большая советская энциклопедия, 3-е изд., том 20. - М.: Сов. энциклопедия, 1975. - стр. 435, столбец 1293, строки 18-34, «Поток излучения»), а под частотой микроволнового излучения - количество колебаний электрического и магнитного поля электромагнитных волн в единицу времени (Большая советская энциклопедия, 3-е изд., том 30. - М.: Сов. энциклопедия, 1978. - стр. 67 столбец 189 - стр. 68 столбец 192, «Электромагнитные волны»).

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

Смешение активированного с помощью микроволнового облучения (СВЧ-излучения) алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом предпочтительно осуществлять спустя не более 5 минут после окончания облучения, предпочтительно не более 3 минут, более предпочтительно не более 1 минуты после окончания облучения.

Согласно настоящему изобретению, указанная каталитическая система дополнительно может содержать соединение цинка.

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

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

Соединение цинка используют в качестве дополнительного активатора каталитического центра, в частности хрома. Предпочтительно соединение цинка используют при отсутствии видимого и УФ-излучения с целью увеличения его стабильности.

Соединение цинка может представлять собой металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности, диметил-, диэтил- и дибутилцинк, арилцинковые соединения, такие как дифенил- и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка (включая формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат и другие карбоксилаты цинка), галогениды цинка, в частности, безводный хлорид цинка, или их комбинации. Предпочтительно использование соединений цинка, которые растворимы в растворителях, используемых в процессе олигомеризации.

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

Альтернативно, алкилалюминий, который подвергают активации путем обработки микроволновым излучением, может постепенно подаваться на стадию смешения Б с другими компонентами каталитической системы непосредственно из емкости, подвергающейся действию микроволнового облучения, так что время смешения может быть любым удобным временем, в продолжение которого не происходит утраты облучаемым компонентом особых свойств, приобретаемых под действием микроволнового излучения. Предпочтительно смешение на стадии Б осуществлять не более 6 минут, более предпочтительно менее 1 минуты, еще более предпочтительно менее 30 секунд.

Под временем смешения в данном аспекте следует понимать время, которого достаточно для того, чтобы все компоненты каталитической системы, первоначально находящиеся раздельно друг от друга, образовали однородную смесь.

Смешение компонентов осуществляют в трубопроводе или любом из подходящих устройств смешения, известном из уровня техники, например, в барботажном аппарате, статическом смесителе, емкости с перемешивающим устройством. Под перемешивающим устройством в данном аспекте следует понимать конструкцию для принудительного смешения потоков различных веществ под действием импульса, который передается перемешиваемой среде от любого известного из уровня техники перемешивающего устройства, например, механической мешалки.

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

После осуществления стадии смешения и получения каталитической системы углеводородный растворитель может быть удален из смеси. Как известно из уровня техники (например, документ RU2104088), присутствие ароматического углеводорода в реакционной смеси при проведении процесса олигомеризации может снижать активность каталитической системы и увеличивать количество побочных продуктов, таких как полимеры. Удаление растворителя можно проводить любым известным способом, например, созданием разрежения (вакуумированием). Однако следует отметить, что в случае проведения процесса олигомеризации олефинов при повышенных температурах присутствие ненасыщенного углеводородного растворителя, например, такого как этилбензол, может быть и предпочтительным, так как указанный растворитель повышает стабильность каталитической системы.

Соотношения компонентов каталитической системы могут варьироваться. Мольное соотношение алюминий:хром может составлять от 5:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 100:1, наиболее предпочтительно от 20:1 до 50:1. Мольное соотношение лиганд:хром может варьироваться от 2:1 до 50:1, предпочтительно, от 2,5:1 до 5:1.

Процесс олигомеризации олефинов в присутствии каталитической системы, полученной способом в соответствии с настоящим изобретением, может осуществляться путем взаимодействия сырья, содержащего исходный олефин, в присутствии каталитической системы, и, необязательно, соединения цинка, в условиях олигомеризации.

Полученная в соответствии с настоящим изобретением каталитическая система характеризуется высокой стабильностью, что выражается в отсутствии выпадения осадка в течение, по меньшей мере, 180 дней. Благодаря данному техническому эффекту каталитическая система может подаваться в реактор как в полном объеме единовременно, так и дозироваться порционно из емкости для приготовления каталитической системы в реактор олигомеризации.

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

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

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

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

α -Олефины, получаемые в процессе олигомеризации, могут включать различные C_4 - C_{40} олефины и их смеси. Например, α -олефины, полученные в процессе олигомеризации этилена, могут представлять собой бутен-1, гексен-1, октен-1, децен-1, додецен-1, высшие α -олефины, или их смеси. Предпочтительно процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации этилена с получением целевого α -олефина - гексена-1.

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

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

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

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

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

Процесс олигомеризации олефинов осуществляют при отсутствии воды и кислорода.

Исходный олефин, растворитель и каталитическая система могут быть введены в реактор олигомеризации в любой последовательности. Предпочтительно компоненты вводят в следующей последовательности: растворитель, затем каталитическая система, после чего осуществляют дозирование исходного олефина.

Варианты осуществления изобретения

Для приведенных ниже примеров получение каталитической системы и проведение процесса тримеризации этилена осуществляют следующим образом:

Общее описание проведения экспериментов по получению каталитической системы

На стадии А осуществляют смешение 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле с 2,5-диметилпирролом при мольном соотношении 2-этилгексаноат хрома (III): 2,5-диметилпиррол 1:4.

На стадии Б смешение смеси, полученной на стадии А с активатором, представляющим собой смесь триэтилалюминия и диэтилалюминия хлорида при мольном соотношении 32:15 (в расчете на 1 моль хрома), предварительно обработанной микроволновым излучением*.

*параметры обработки микроволновым излучением:

- время обработки 6 минут,
- частота излучения 2,45 ГГц,
- мощность излучения 1400 Вт.

Общее описание проведения процесса тримеризации этилена

Подготовленный реактор олигомеризации этилена заполняют растворителем и нагревают до рабочей температуры 90-100°C. Вводят катализатор в расчетном количестве и подают этилен.

Скорость подаваемых сырьевых потоков:

- катализатор 2,0-3,5 кг/ч;
- растворитель 100-200 кг/ч;
- этилен 40-80 кг/ч.

Параметры процесса:

Температура 90-110°C;

Давление 20-30 атмосфер;

Время пребывания в реакторе 1-2 часа.

На выходе из реакторный поток проходит стадию нейтрализации. Затем его подают на узел ректификации для выделения целевого продукта, возвратного растворителя и кубовых остатков.

Пример 1

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 1.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают с 2,5-диметилпирролом в трубопроводе диаметром 15 мм. Затем в указанный трубопровод подают поток предварительно обработанного микроволновым излучением активатора. При этом суммарная скорость потока компонентов составляет примерно 1000 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса Re_{kr} примерно 1500.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 1 системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 1а

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 1.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают с 2,5-диметилпирролом в трубопроводе диаметром 15 мм. Затем в указанный трубопровод подают поток предварительно обработанного микроволновым излучением активатора по трубопроводу диаметром 6 мм, при этом соотношение скорости подачи активатора к скорости подачи предварительно смешанной композиции, содержащей 2-этилгексаноат хрома (III) в этилбензоле и 2,5-диметилпиррол, составляет 6:1. При этом суммарная скорость потока компонентов составляет примерно 1000 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса Re_{kr} примерно 1500.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 1а системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 2

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 2.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают с 2,5-диметилпирролом в трубопроводе диаметром 15 мм. Полученная смесь поступает в статический смеситель (диаметром 15 мм и длиной 500 мм), снабженный пластинчатыми элементами. Во вторую половину смесителя подают поток предварительно обработанного микроволновым излучением активатора. При этом скорость потока компонентов на выходе из смесителя составляет примерно 1000 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ примерно 1500.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 2 системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 3

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 2.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают с 2,5-диметилпирролом в трубопроводе диаметром 15 мм. Полученная смесь поступает в статический смеситель (диаметром 15 мм и длиной 500 мм), снабженный пластинчатыми элементами. Во вторую половину смесителя подают поток предварительно обработанного микроволновым излучением активатора. При этом скорость потока компонентов на выходе из смесителя составляет примерно 1580 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ примерно 2300.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 3 системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 4

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 1.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают с 2,5-диметилпирролом в трубопроводе диаметром 15 мм. Затем в указанный трубопровод

подают поток предварительно обработанного микроволновым излучением активатора по трубопроводу диаметром 6 мм, при этом соотношение скорости подачи активатора к скорости подачи предварительно смешанной композиции, содержащей 2-этилгексаноат хрома (III) в этилбензоле и 2,5-диметилпиррол, составляет 6:1. При этом суммарная скорость потока компонентов составляет примерно 1580 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ примерно 2300.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 4 системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 5

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 3.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают с 2,5-диметилпирролом в трубопроводе диаметром 15 мм. Полученная смесь поступает в статический смеситель 1 (диаметром 15 мм и длиной 500 мм), снабженный пластинчатыми элементами. На выходе из смесителя 1 в трубопровод подают поток предварительно обработанного микроволновым излучением активатора. Полученная после смешения с активатором смесь поступает в статический смеситель 2 (диаметром 15 мм и длиной 500 мм), снабженный пластинчатыми элементами. При этом скорость потока компонентов на выходе из смесителя 2 составляет примерно 1800 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ примерно 2700.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 5 системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 5а

Каталитическую систему получают аналогично примеру 5. Но для проведения процесса тримеризации этилена увеличивают расход раствора полученной каталитической системы с учетом потерь активного компонента каталитической системы в виде осадка.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 5а системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 6

Каталитическую систему получают аналогично примеру 5, но при скорости потока на выходе из смесителя 2 равной 5000 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ примерно 7550.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 6 системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 6а

Каталитическую систему получают аналогично примеру 6, но для проведения процесса тримеризации этилена увеличивают расход раствора полученной каталитической системы с учетом потерь активного компонента каталитической системы в виде осадка.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 6а системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 6б

Каталитическую систему получают аналогично примеру 5, но при скорости потока на выходе из смесителя 2 равной 6000 мл/мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ примерно 9000.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 6б системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 7

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 4.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают в трубе с 2,5-диметилпирролом и направляют в лопастной смеситель, имеющий аспектное соотношение H/D равное 3 (H -высота смесителя, D - диаметр смесителя). Затем поток предварительно обработанного микроволновым излучением активатора подают в указанный смеситель, при этом скорость вращения лопастной мешалки составляет 48 об./мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ 1500.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 7 системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Пример 7а

Получение каталитической системы осуществляют согласно общему описанию проведения экспериментов по получению каталитической системы на опытной установке с конфигурацией блока приготовления каталитической системы, соответствующей схеме 4.

Раствор 2-этилгексаноата хрома (III) в этилбензоле смешивают в трубе с 2,5-диметилпирролом и направляют в лопастной смеситель, имеющий аспектное соотношение H/D равное 3 (H -высота смесителя, D - диаметр смесителя). Затем поток

предварительно обработанного микроволновым излучением активатора подают в указанный смеситель, при этом скорость вращения лопастной мешалки составляет 240 об./мин., что соответствует значению критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ 7500.

Результаты оценки количества образовавшегося осадка и каталитические характеристики полученной по примеру 7а системы в процессе тримеризации этилена приведены в табл.1.

Таблица 1. Сравнительная таблица экспериментов по получению каталитической системы тримеризации этилена

	№ Примера											
	1	1a	2	3	4	5	5a	6	6a	6б	7	7a
Схема конфигурации блока приготовления каталитической системы	1	1	2	2	1	3	3	3	3	3	4	4
Диаметр трубопровода подачи активатора, мм	15	6	15	15	6	15	15	15	15	15	-	-
Диаметр трубопровода подачи предварительно смешанной композиции, мм	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	-	-
Критерий Рейнольдса	1500		1500	2300	2300	2700		7500		9000	1500	7500
Количество осадка от общего объема, %	0,03	0,02	0,04	0,05	0,03	0,08		0,15		0,28	0,04	0,17
Расход раствора каталитической системы л/ч	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,84	2,5	3,3	2,5	2,5	2,5
Активность катализатора за 60 минут, кг олефинов/(г Сг·ч)	97	97	94	94	96	80	88	56	63	32	95	58
Селективность	97	97,3	96,7	96	96,5	94	95	93	92	91	96,6	92

По полученным данным, представленным в таблице 1, можно сделать вывод, что скорость объединенного потока, содержащего предварительно смешанную композицию и активатор, выраженная через критерий Рейнольдса, оказывает существенное влияние на количество образующегося осадка в реакторе тримеризации. Так, например, в Примере 1 при значении критерия Рейнольдса 1500 количество выпадающего осадка составляет 0,03 мас. % от общего количества, а в Примере 6б при критерии Рейнольдса 9000 составляет 0,28 мас. %. Следовательно, увеличение критерия Рейнольдса приводит к увеличению количества выпадающего нежелательного осадка.

Кроме того, было замечено, что выпадение большого количества осадка негативно сказывается на технологическом оборудовании, т.к. образуются отложения на деталях оборудования (для наглядности приведены Фиг. 5 и Фиг. 6).

Помимо этого обнаружена взаимосвязь между количеством выпавшего нежелательного осадка, активностью и селективностью каталитической системы. Так, чем больше количество осадка, тем ниже активность и селективность каталитической системы. Предположительно, причиной снижения активности и селективности каталитической системы является снижение количества активных центров каталитической системы, способных взаимодействовать с этиленом в реакции тримеризации, что связано с изменением состава каталитической системы из-за выпадения осадка.

Также было обнаружено, что подача активатора на смешение с предварительно смешанной композицией через трубопровод меньшего диаметра, чем диаметр трубопровода подачи предварительно смешанной композиции, позволяет незначительно снизить количество осадка (примеры 1 и 1а).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения каталитической системы для тримеризации или олигомеризации олефинов, включающий следующие стадии:

А) предварительное смешение, по меньшей мере, одного источника хрома и, по меньшей мере, одного азотсодержащего лиганда, в, по меньшей мере, одном углеводородном растворителе с образованием предварительно смешанной композиции; и

Б) смешение указанной предварительно смешанной композиции с, по меньшей мере, одним активатором,

отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют в условиях ламинарного течения или переходного между ламинарным и турбулентным течения.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют в трубопроводе.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют в трубопроводе, содержащем, по крайней мере, один статический смеситель.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что активатор подают непосредственно в статический смеситель или в трубопровод до статического смесителя.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют при значении критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ не более 8 000.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют при значении критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ не более 4 000.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют при значении критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ не более 3 500, предпочтительно не более 2 500.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют при значении критерия Рейнольдса $Re_{кр}$ не более 2 300.

9. Способ по пп. 1-4, отличающийся тем, что скорость подачи активатора на стадию Б равна или больше скорости подачи предварительно смешанной композиции.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что отношение скорости подачи активатора к скорости подачи указанной предварительно смешанной композиции составляет от 1:1 до 17:1.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что отношение скорости подачи активатора к скорости подачи указанной предварительно смешанной композиции составляет от 3:1 до 15:1.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что отношение скорости подачи активатора к скорости подачи указанной предварительно смешанной композиции составляет от 4:1 до 10:1.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют в аппарате смешения.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что смешение на стадии Б) осуществляют в емкости с перемешивающим устройством.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что емкость с перемешивающим

устройством представляет собой емкость с мешалкой.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют активатор, обработанный микроволновым излучением.

17. Способ по любому из пунктов пп. 1, 16, отличающийся тем, что в качестве активатора используют одно соединение алкилалюминия или смесь 2-х и более соединений алкилалюминия.

18. Способ по п. 16, отличающийся тем, что используют активатор, обработанный микроволновым излучением с частотой от 0,3 до 20 ГГц.

19. Способ по п. 18, отличающийся тем, что используют активатор, обработанный микроволновым излучением с частотой 2,45 ГГц.

20. Способ по п. 16, отличающийся тем, что используют активатор, обработанный микроволновым излучением при времени обработки от 20 с до 20 мин.

21. Способ по п. 16, отличающийся тем, что используют активатор, обработанный микроволновым излучением при мощности облучения от 100 до 50000 Вт на 1 г алкилалюминия в пересчете на элементарный алюминий.

22. Способ по п. 1, отличающийся тем, что смешение на стадии Б осуществляют не более 30 минут, предпочтительно не более 10 минут, более предпочтительно не более 8 мин.

23. Способ по любому из пунктов 1, 16, отличающийся тем, что смешение на стадии Б осуществляют не более 6 минут. более предпочтительно менее 1 минуты, еще более предпочтительно менее 30 секунд.

24. Способ по п. 1, отличающийся тем, что азотсодержащий лиганд включает в себя одно пиррольное кольцо.

25. Способ по п. 24, отличающийся тем, что азотсодержащий лиганд представляет собой 2,5-диметилпиррол.

26. Способ по п. 1, отличающийся тем, что источник хрома представляет собой органическое и/или неорганическое соединение хрома, в котором степень окисления хрома может варьироваться и составлять +1, +2, +3, +4, +5 или +6.

27. Способ по п. 26 отличающийся тем, что источник хрома представляет собой соединение с общей формулой CrX_n , где группы X могут быть одинаковыми или различными, а n представляет собой целое число от 1 до 6.

28. Способ по п. 27 отличающийся тем, что по меньшей мере одна группа X является органическим заместителем, который содержит от 1 до 20 атомов углерода и представляет собой алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонатную группу, аминокгруппу, амидогруппу.

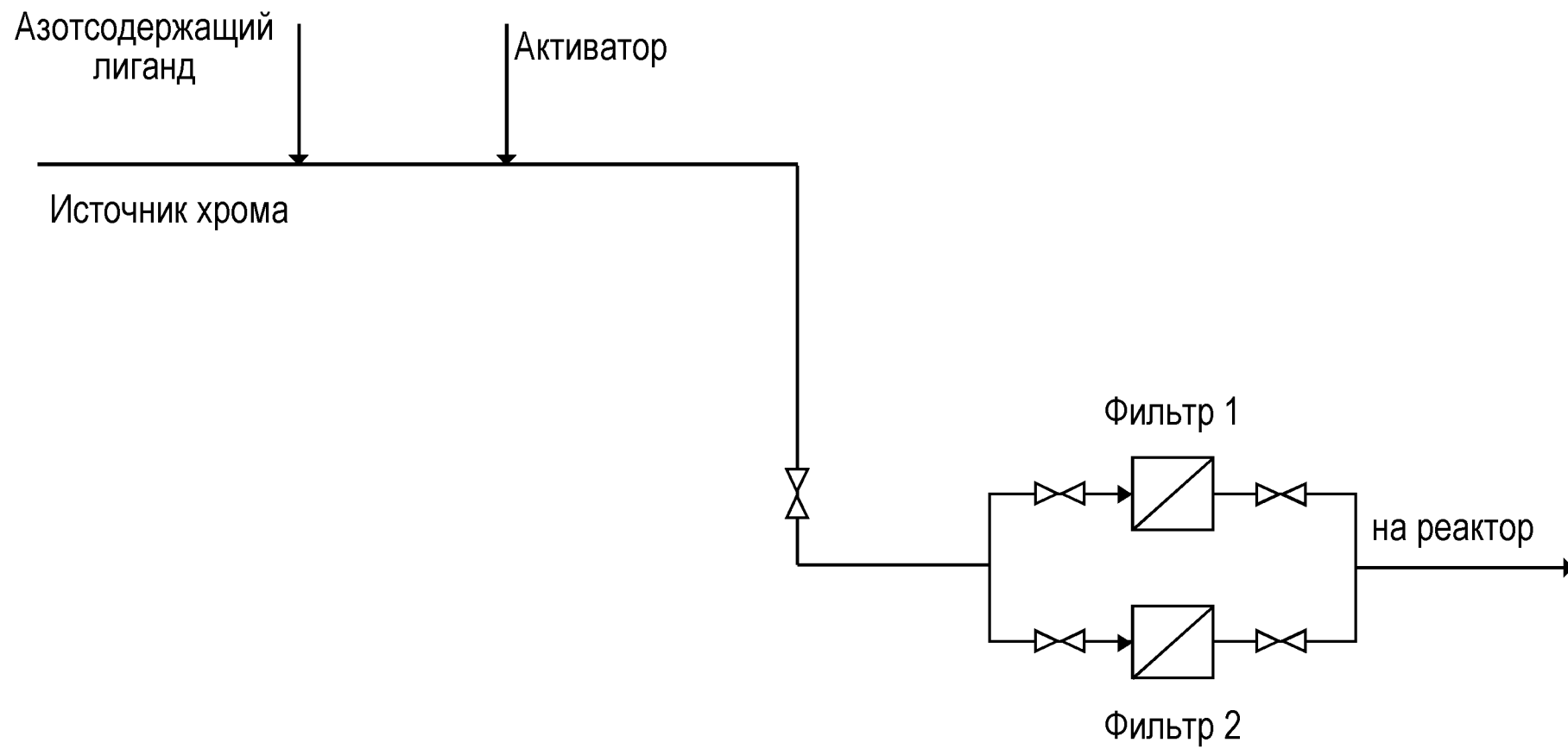
29. Способ по п. 27 отличающийся тем, что по меньшей мере одна группа X является неорганическим заместителем, который представляет собой галогенид, сульфат.

30. Способ по любому из пунктов 1, 26-29, отличающийся тем, что источник хрома представляет собой соединение, выбранное из группы: хлорид хрома (III),

ацетат хрома (III), 2-этилгексаноат хрома (III), ацетилацетонат хрома (III), пирролид хрома (III), ацетат хрома (II), диоксид дихлорид хрома (VI) (CrO_2Cl_2)

31. Способ по п.1, отличающийся тем, что получаемая каталитическая система содержит, в расчете на 1 моль хрома в источнике хрома, от 1 до 15 моль азотсодержащего лиганда; от 5 до 100 моль алкилалюминия; и, если присутствует, от 1 до 20 моль галогенида в пересчете на элементарный галоген.

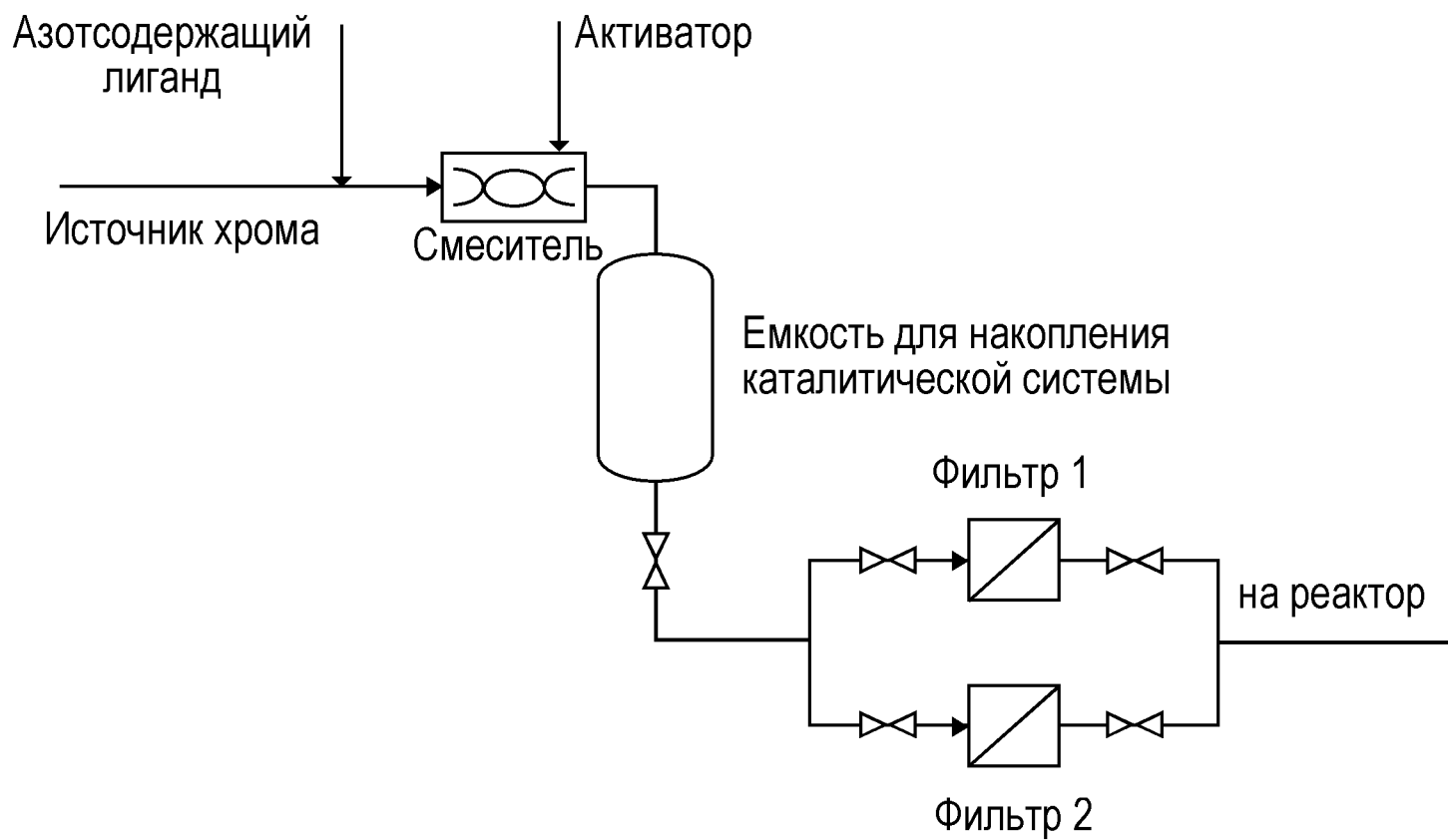
По доверенности



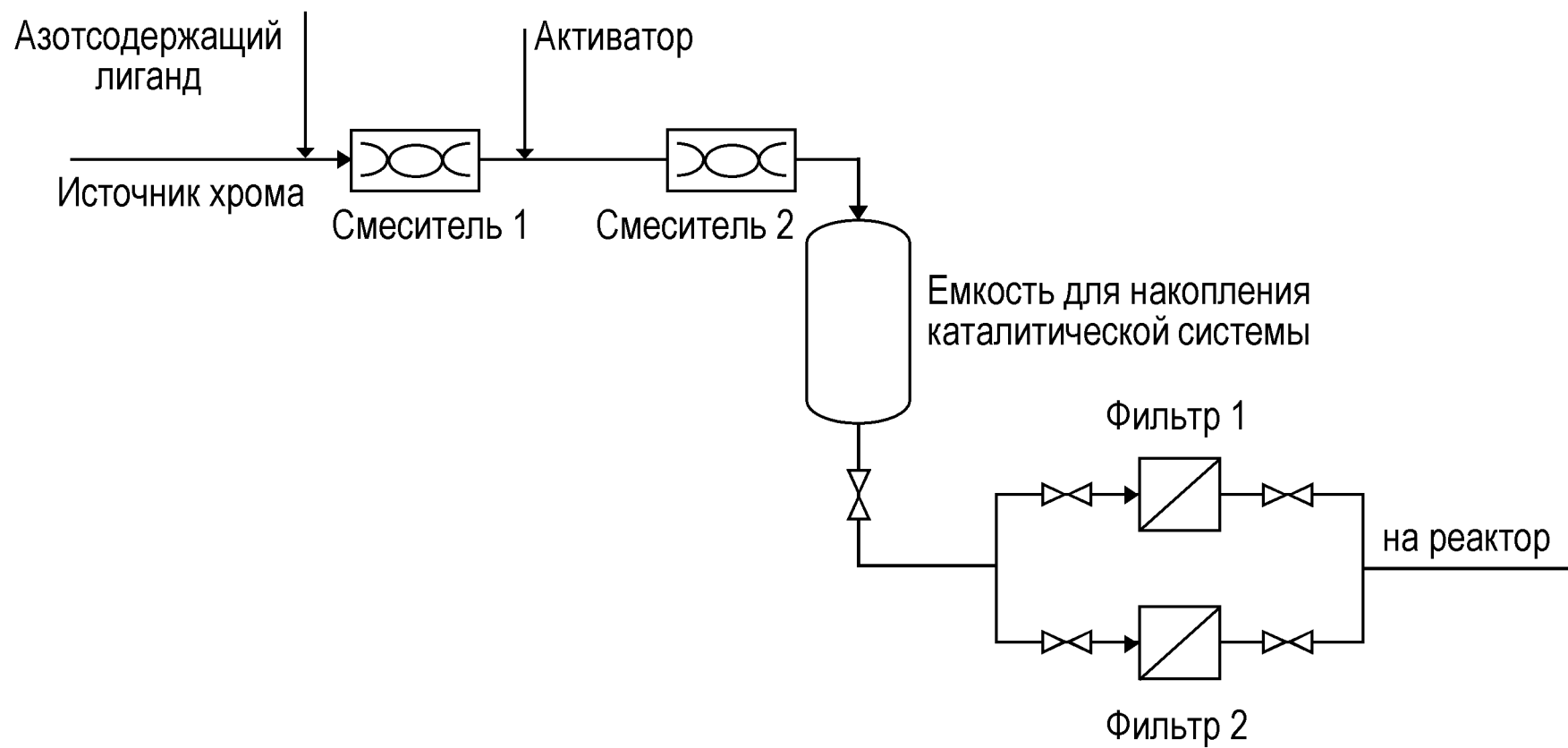
1/6

ФИГ.1

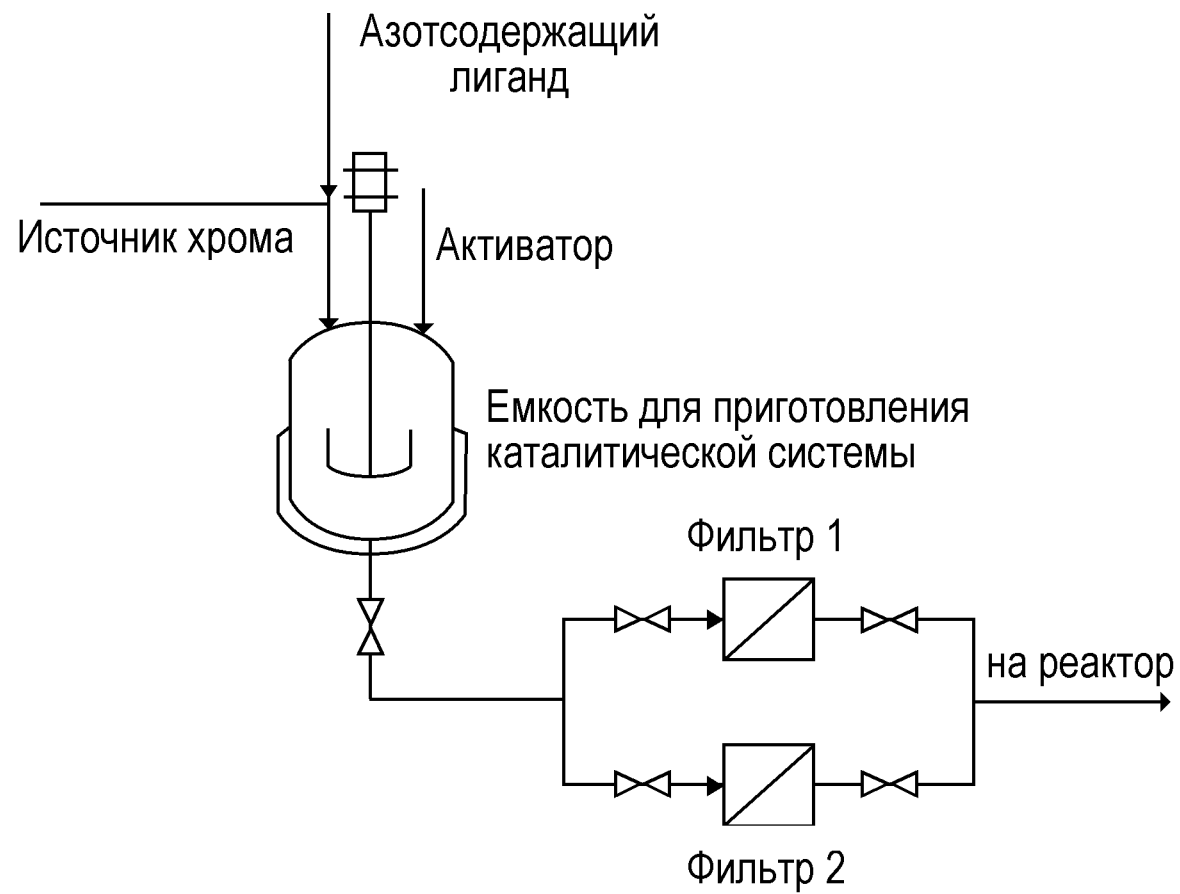
301881



ФИГ.2



ФИГ.3



ФИГ.4



ФИГ.5



ФИГ.6