



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010136280/04, 07.01.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.01.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.01.2008 EP 08001677.7

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2012 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 10.12.2012 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2249585 C2, 10.04.2005. EP 295960 A1, 21.12.1988. EP 1754694 A, 21.02.2007. US 5811619 A, 22.09.1998. US 4783573 A, 08.11.1988. DE 19807226 A1, 15.10.1998. JP 03-103406 A, 30.04.1991.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 30.08.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/000030 (07.01.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/095147 (06.08.2009)Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

**МЮЛЛЕР Вольфганг (DE),
ФРИТЦ Петер М. (DE),
БЁЛЬТ Хайнц (DE),
ВЕЛЛЕНХОФЕР Антон (DE),
ВИНКЛЕР Флориан (DE),
РОЗЕНТАЛЬ Уве (DE),
ЗАНДЕР Ганс-Йорг (DE),
ПОЙЛЕКЕ Нормен (DE),
МЮЛЛЕР Бернд Х. (DE),
ХОФМАНН Карл-Хайнц (DE),
ФРИТЦ Хельмут (DE),
ТАУБЕ Карстен (DE),
МАЙСВИНКЕЛЬ Андреас (DE),
ШНАЙДЕР Рихард (DE),
ВЁЛЬ Анина (DE),
ВУГАР Алиев (SA),
МОЗА Фуад (SA),
АЛЬ-ХАЗМИ Мохаммед (SA),
ПАЛАКАЛ Сириак (SA),
АЛЬ-АЙЕД Айед (SA),
АЛЬ-ОТАИБИ Султан (SA),
ЗАХООР Мохаммед (SA)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЛИНДЕ АГ (DE),
САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
КОРПОРЕЙШН (SA)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения линейных альфа-олефинов (LAO) посредством олигомеризации этилена в присутствии растворителя и гомогенного катализатора. Способ включает стадии: (i) подачи этилена, растворителя и катализатора в реактор олигомеризации, (ii) олигомеризации этилена в реакторе, (iii) выведения потока продукта реакции из реактора через систему отводных труб реактора, (iv) направления потока продукта реакции на стадию деактивации и удаления катализатора и (v)

деактивации и удаления катализатора из реакторного потока продукта. При этом в систему отводных труб реактора добавляют по меньшей мере один органический амин. Далее органический амин извлекают из потока продукта реакции перегонкой, экстракцией или адсорбцией, и извлеченный органический амин повторно направляют в систему отводных труб реактора. Используемый амин растворим в органической фазе, содержащей LAO, и нерастворим или имеет низкую растворимость в воде или смеси воды и щелочи. Способ позволяет избежать образование HCl во время

деактивации катализатора и получить продукты с высокой чистотой и термической

стабильностью. 11 з.п. ф-лы.

R U 2 4 6 9 0 1 4 C 2

R U 2 4 6 9 0 1 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 2/22 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010136280/04, 07.01.2009**

(24) Effective date for property rights:
07.01.2009

Priority:

(30) Convention priority:
30.01.2008 EP 08001677.7

(43) Application published: **10.03.2012 Bull. 7**

(45) Date of publication: **10.12.2012 Bull. 34**

(85) Commencement of national phase: **30.08.2010**

(86) PCT application:
EP 2009/000030 (07.01.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/095147 (06.08.2009)

Mail address:

**103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

**MJuLLER Vol'fgang (DE),
FRITTs Peter M. (DE),
BEL'T Khajnts (DE),
VELLENKhOFER Anton (DE),
VINKLER Florian (DE),
ROZENTAL' Uve (DE),
ZANDER Gans-Jorg (DE),
POJLEKE Normen (DE),
MJuLLER Bernd Kh. (DE),
KhOFMANN Karl-Khajnts (DE),
FRITTs Khel'mut (DE),
TAUBE Karsten (DE),
MAJSVINKEL' Andreas (DE),
ShNAJDER Rikhard (DE),
VEL' Anina (DE),
VUGAR Aliev (SA),
MOZA Fuad (SA),
AL'-KhAZMI Mokhammed (SA),
PALAKAL Siriak (SA),
AL'-AJED Ajed (SA),
AL'-OTAIBI Sultan (SA),
ZAKhOOR Mokhammed (SA)**

(73) Proprietor(s):

**LINDE AG (DE),
SAUDI BEJSIK INDASTRIZ KORPOREJShN
(SA)**

(54) METHOD OF PRODUCING LINEAR ALPHA-OLEFINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing linear alpha-olefins (LAO) by oligomerisation of ethylene in the presence of a solvent and a homogeneous catalyst. The method involves the following steps: (i) feeding ethylene, solvent and catalyst into an oligomerisation reactor, (ii) oligomerisation of ethylene in the reactor, (iii) outputting a reaction product stream from the reactor through a system of drain pipes of the reactor, (iv) feeding the reaction product stream to a catalyst deactivation and removal step and (v) deactivating and removing the catalyst from the reactor product

stream. At least one organic amine is fed into the system of drain pipes of the reactor. Further, the organic amine is extracted from the reaction product stream by distillation, extraction or adsorption, and the extracted organic amine is redirected into the system of drain pipes of the reactor. The amine used is soluble in an organic phase containing LAO and is insoluble or has low solubility in water or a mixture of water and alkali.

EFFECT: method enables to avoid formation of HCl during catalyst deactivation and obtain products with high purity and thermal stability.

12 cl

Настоящее изобретение относится к способу получения линейных альфа-олефинов (LAO).

5 Широко известны способы олигомеризации этилена с применением гомогенного катализатора. Например, в патенте DE 4338414 C1 раскрывается применяемый для
получения линейных альфа-олефинов способ олигомеризации этилена, при котором
этилен каталитически преобразуют в полом трубчатом реакторе при использовании
катализатора, содержащего циркониевый компонент и алюминиевый компонент.
10 Способ предпочтительно реализуют в непрерывном режиме, при котором образуются
газообразные и жидкие потоки продуктов. Жидкий поток продукта обычно содержит
растворитель, катализатор, растворенный этилен и линейные альфа-олефины.
Катализатор может предпочтительно дезактивироваться щелочью, хотя в
существующем уровне техники известны и другие гасящие агенты, такие как вода,
15 спирт или жирные кислоты. Кроме того, дезактивированный катализатор
предпочтительно извлекают из фазы, содержащей растворитель, этилен и альфа-
олефины.

Одним недостатком существующего уровня техники является то, что во время
этапа дезактивации и удаления катализатора образуется HCl, который может
20 катализировать изомеризацию LAO, что является нежелательным. Чистота требуемых
продуктов LAO является достаточно высокой, но ограниченной из-за наличия HCl.
Кроме того, весьма высокой оказывается возможность протекания
непредусмотренных неконтролируемых реакций в процессе олигомеризации. Помимо
этого, получаемые продукты LAO обладают лишь ограниченной термической
25 стабильностью. К тому же, в реакторе олигомеризации и в системе отводных труб
реактора могут проходить побочные процессы, такие как загрязнение, закупорка
следами высокомолекулярных линейных альфа-олефинов, что может влиять на
качество продуктов. На этапе дезактивации и удаления катализатора может, кроме
30 того, происходить ограниченная эффективность смешивания линейных альфа-
олефинов и щелочи.

Цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы создать способ получения
линейных альфа-олефинов, который преодолевал бы недостатки существующего
уровня техники, в частности способ, который позволил бы избежать образования HCl
35 во время дезактивации катализатора и приводил бы к продуктам LAO с высокой
чистотой и термической стабильностью, при котором удалось бы по существу
предупредить протекание побочных реакций внутри реактора олигомеризации.

Эта цель достигается способом получения линейных альфа-олефинов (LAO)
40 посредством олигомеризации этилена в присутствии растворителя и гомогенного
катализатора, содержащим стадии:

- (i) подачи этилена, растворителя и катализатора в реактор олигомеризации,
- (ii) олигомеризации этилена в реакторе,
- (iii) отвода из реактора через систему отводных труб реактора потока продукта
45 реакции, содержащего растворитель, линейные альфа-олефины, этилен и катализатор,
- (iv) направления потока продукта реакции на стадию дезактивации и удаления
катализатора и
- (v) дезактивации и удаления катализатора из потока продукта реакции,
50 в котором в реактор олигомеризации и/или в систему отводных труб реактора
добавляют, по меньшей мере, один органический амин.

Предпочтительно амин смешивают с компонентами катализатора до подачи
катализатора в реактор олигомеризации.

Предпочтительно добавку амина осуществляют непрерывно.

Органический амин может являться первичным, вторичным, третичным или циклическим амином.

5 В одном воплощении органический амин является растворимым в органической фазе, содержащей линейные альфа-олефины.

Кроме того, предпочтительно, чтобы органический амин был нерастворимым или имел низкую растворимость в воде или в смеси воды и щелочи.

10 Органический амин можно предпочтительно извлекать из потока продуктов реакции или одного или нескольких получаемых продуктов перегонкой, экстракцией или адсорбцией.

В наиболее предпочтительном воплощении извлеченный органический амин повторно направляют в реактор и/или систему отводных труб реактора, предпочтительно вместе с растворителем.

15 Добавляемый амин может быть растворен в растворителе, предпочтительно в толуоле, или во фракции линейных альфа-олефинов, или в продукте, содержащем линейные альфа-олефины.

20 Дополнительным преимуществом является то, что амин смешивают в системе отводных труб реактора с потоком продукта с помощью смесителя, предпочтительно статического смесителя, динамического смесителя, ультразвукового смесителя или смесительного устройства, основанного на трубках Вентури.

В следующем воплощении перед загрузкой катализатора и амина в реактор олигомеризации амин смешивают с компонентами катализатора.

25 Также предпочтительно, чтобы катализатор деактивировали щелочью.

В одном воплощении амин имеет точку кипения, отличающуюся от точки кипения используемого растворителя не более чем на 20°C, предпочтительно не более чем на 10°C, предпочтительно не более чем на 5°C.

30 Предпочтительно, чтобы катализатор содержал соль циркония и органической кислоты и, по меньшей мере, одно алюминийорганическое соединение.

Еще более предпочтительно, чтобы соль циркония имела формулу $ZrCl_{4-m}X_m$, где $X=OCOR$ или OSO_3R_f с R и R_f независимо представляет собой алкил, алкен или фенил, и где $0 < m < 4$.

35 Также предпочтительно, чтобы органический амин добавляли в количествах, соответствующих от 0,1 до 2,0 моль-эквивалентов хлорида, предпочтительно в количествах от 0,5 до 1,0 моль-эквивалентов хлорида.

40 Кроме того, предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, одно соединение алюминия имело общую формулу $R_n^1Al_{3-n}$ или $Al_2Y_3R_3^1$; где R^1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, Y представляет собой Cl, Br или I, а n - любое число в пределах диапазона $1 < n < 2$.

45 Неожиданно было обнаружено, что посредством применения предлагаемого способа, то есть добавлением органического амина в реактор олигомеризации и/или в систему отводных труб реактора, оказалось возможным избежать недостатков существующего уровня техники.

50 Более конкретно, в ходе стадии деактивации и удаления катализатора не наблюдалось никакого образования HCl. Помимо этого, благодаря отсутствию HCl были получены продукты LAO с улучшенной степенью чистоты. Кроме того, вследствие действия аминов в качестве замедлителей реакции была обеспечена более высокая устойчивость реакции, то есть меньшая подверженность реакции выходу из-под контроля. В связи с тем, что на участке извлечения подавляется протекание

побочных катализируемых кислотой реакций (не присутствует никаких кислотных центров), такие продукты LAO обладают дополнительно увеличенной термической стабильностью.

5 Также было обнаружено, что дозированное добавление подходящих количеств амина в реакторную выходную линию полностью предупреждает засорение и закупорку системы отводных труб реактора. Еще более неожиданным было то, что посредством введения амина с подходящей интенсивностью дозировки могут прочищаться частично загрязненные или закупоренные выходные линии. Помимо
10 этого, смешивание амина с компонентами катализатора до введения этих компонентов катализатора в реактор олигомеризации привело к увеличению чистоты получаемого продукта и уменьшению засорения/закупорок внутри реактора олигомеризации.

15 Кроме того, было найдено, что подавляется протекание побочных реакций в реакторе олигомеризации и системе отводных труб реактора.

Наконец, возрастает эффективность смешивания в смеси из LAO и щелочи на этапе деактивации и удаления катализатора, по-видимому, вследствие поверхностно-активного действия аминов.

20 В наиболее предпочтительном способе органический амин извлекают из потока продукта перегонкой, экстракцией или адсорбцией, и извлеченный органический амин затем повторно возвращается в реактор и/или систему отводных труб реактора. Предпочтительно амин возвращают вместе с растворителем, но более предпочтительно возвращать его с фракцией продуктов LAO, наиболее
25 предпочтительно - с фракцией C10-C12. Извлечение и рециклирование добавленного амина приводит к значительному повышению экономичности способа, так как существенно снижаются затраты на амин. В этом случае какие-либо расходы на внесение свежего амина не требуется, а необходимы затраты лишь на небольшую
30 подпитку потока, покрывающую возможные потери в установке.

Предпочтительно используют органические амины, обладающие хорошей растворимостью в органической фазе, содержащей линейные альфа-олефины, но нерастворимые или только слабо растворимые в воде или в смеси воды и щелочи. Например, не подходящими являются амины, которые включают кислотные группы,
35 например, аминокислоты, моноэтиламин (MEA), диэтиламин (DEA) и т.п.

Дальнейшие признаки и преимущества способа данного изобретения будут ясны из подробного описания одного из его предпочтительных воплощений.

40 Этилен подвергают олигомеризации в подходящем реакторе, например, в полом трубчатом реакторе, описанном в DE 4338414 C1, с применением катализатора, содержащего циркониевый компонент и алюминиевый компонент. Подходящим циркониевым компонентом является тетраизобутират циркония, а подходящим алюминиевым компонентом является этилалюминий сесквихлорид.

45 Олигомеризацию осуществляют при известных в данной области условиях (температура, давление и т.д.). Вводят этилен, растворитель и катализатор. Из реактора в систему отводных труб реактора выгружают поток жидкого органического продукта, содержащий растворитель, например, толуол, катализатор, растворенный в растворителе этилен и линейные альфа-олефины. Этот поток жидкого
50 органического продукта направляют в зону деактивации и удаления катализатора. Катализатор деактивируют щелочью и удаляют из потока продукта. Щелочная фаза может содержать гидроксид щелочного металла, предпочтительно NaOH и/или KOH. Реактор содержит линию подачи для введения органического амина в реактор

олигомеризации и/или линию подачи для введения органического амина в систему отводных труб реактора. Добавляемый амин может быть смешан, например, с компонентами катализатора вне реактора олигомеризации, а затем может быть введен совместно с ними. Дополнительно или в качестве альтернативы добавляемый в систему отводных труб реактора амин может быть смешан с потоком продукта с помощью смесителя, например статического смесителя, динамического смесителя, ультразвукового смесителя или смесительного устройства, основанного на трубках Вентури.

Амины можно направлять через узел разделения установки LAO, предназначенный для разделения линейных альфа-олефинов на отдельные фракции, с одним или несколькими продуктами, и извлекать из продуктов, например, перегонкой, экстракцией или адсорбцией.

В другом воплощении амин можно извлекать из потока продукта до разделения потока продукта на отдельные фракции, также перегонкой, экстракцией или адсорбцией.

Амин может также применяться при одностадийном режиме работы.

Предпочтительно амины выделяют любым образом (например, перегонкой или экстракцией) и их можно повторно возвращать в реактор олигомеризации или систему отводных труб реактора.

В более подробном примере смесь 3-этилгептиламина и LAO, возвращаемую в процесс из участка разделения установки LAO, вводят в выходную линию реактора LAO. Добавляемое количество регулируют таким образом, чтобы достигнуть концентрации амина 1000 мас. ч./млн.

Амин, который имеет точку кипения между LAO-продуктами C10 и C12, направляют к участку разделения установки LAO вместе с общей фракцией LAO.

На участке разделения амин извлекают из LAO-продуктов обычной перегонкой. Остающиеся следовые количества амина в C10 и C12 продуктах удаляют в подходящих адсорберах, в зависимости от требований, предъявляемых к продукту. Получение чистой фракции амина не требуется, так как амин вновь возвращается в реактор LAO, то есть повторно направляемый в процесс поток является смесью 3-этилгептиламина и LAO C10 и C12.

Для компенсации каких-либо потерь амина в систему подачи амина из емкости для хранения амина направляют небольшой подпитывающий поток амина. Таким образом, участок разделения функционирует для удаления амина из продуктов LAO и, возможно, также для разделения продукта LAO на отдельные фракции для дальнейшей переработки. Предпочтительно участок разделения располагают после стадии деактивации и удаления катализатора.

Добавление органического амина в способе получения линейных альфа-олефинов олигомеризацией этилена приводит к уже отмеченным выше преимуществам.

Раскрываемые в вышеприведенном описании и в формуле изобретения признаки, как по отдельности, так и в любой их комбинации, являются необходимыми для осуществления изобретения в его разнообразных формах.

Формула изобретения

1. Способ получения линейных альфа-олефинов (LAO) олигомеризацией этилена в присутствии растворителя и гомогенного катализатора, содержащий стадии:

- (i) подачи этилена, растворителя и катализатора в реактор олигомеризации,
- (ii) олигомеризации этилена в реакторе,

(iii) отвода из реактора через систему отводных труб реактора потока продуктов реакции, содержащих растворитель, линейные альфа-олефины, этилен и катализатор,

(iv) направления потока продукта из реактора на стадию деактивации и удаления катализатора и

(v) деактивации и удаления катализатора из потока продуктов реакции, отличающийся тем, что по меньшей мере один органический амин, который растворим в органической фазе, содержащей ЛАО, и не растворим или имеет низкую растворимость в воде или смеси воды и щелочи, добавляют в систему отводных труб реактора, при этом органический амин извлекают из потока продукта реакции перегонкой, экстракцией или адсорбцией и извлеченный органический амин повторно направляют в систему отводных труб реактора.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что амин добавляют непрерывно.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что органический амин является первичным, вторичным, третичным или циклическим амином.

4. Способ по п.1, в котором извлеченный органический амин повторно направляют в систему отводных труб реактора вместе с растворителем.

5. Способ по п.1, в котором добавляемый амин растворяют в растворителе, предпочтительно в толуоле, или во фракции линейных альфа-олефинов, или в продукте, содержащем линейные альфа-олефины.

6. Способ по п.1, в котором амин смешивают в системе отводных труб реактора с потоком продуктов реакции с помощью смесителя, предпочтительно статического смесителя, динамического смесителя, ультразвукового смесителя или смесительного устройства, основанного на трубках Вентури.

7. Способ по п.1, в котором катализатор деактивируют щелочью.

8. Способ по п.1, в котором амин имеет точку кипения, отличающуюся от точки кипения используемого растворителя не более чем на 20°C, предпочтительно не более чем на 10°C, предпочтительно не более чем на 5°C.

9. Способ по п.1, в котором катализатор содержит соль циркония и органической кислоты и, по меньшей мере, одно алюминийорганическое соединение.

10. Способ по п.9, в котором соль циркония имеет формулу $ZrCl_{4-m}X_m$, где $X=OCOR$ или OSO_3R_r , где R и R_r независимо представляют собой алкил, алкен или фенил, и где $0 < m < 4$.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что органический амин добавляют в количествах, соответствующих от 0,1 до 2,0 моль-эквивалентов хлорида, предпочтительно в количествах от 0,5 до 1,0 моль-эквивалентов хлорида.

12. Способ по любому из пп.9-11, в котором, по меньшей мере, одно соединение алюминия предпочтительно имеет общую формулу $R_n^1Al_{3-n}$ или $Al_2Y_3R_3^1$, где R^1 представляет алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, Y представляет Cl, Br или I, а n равняется любому числу в пределах диапазона $1 < n < 2$.