



(51) МПК
C07C 2/08 (2006.01)
C08F 6/02 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
C07C 7/10 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)
C07C 2/34 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010131191/04, 18.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.12.2007 EP 07025109.5

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2012 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 10.08.2012 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 3074921 A, 22.01.1963. DE 19807226 A1, 15.10.1998. US 5522553 A, 04.06.1996. EP 1754694 A1, 21.02.2007. WO 03082933 A1, 09.10.2003. JP 2007153825 A, 21.06.2007. RU 2299096 A, 20.05.2007.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.07.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/010802 (18.12.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/083163 (09.07.2009)

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),
 МАЙСВИНКЕЛЬ Андреас (DE),
 ТАУБЕ Карстен (DE),
 ШНАЙДЕР Рихард (DE),
 ВИНКЛЕР Флориан (DE),
 ФРИТЦ Хельмут (DE),
 ХОФМАНН Карл-Хайнц (DE),
 ЗАНДЕР Ганс-Йорг (DE),
 УЛЬБРИХ Петер (DE),
 СЕГАТЦ Ян (DE),
 МОЗА Фуад (SA),
 АЛЬ-ХАЗМИ Мохаммед (SA),
 АЛЬ-ТАЙУЯН Абдула (SA),
 АЛЬ-МУСНЕД Мохаммед (SA)

(73) Патентообладатель(и):

САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
 КОРПОРЕЙШН (SA)

(54) СПОСОБ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И РЕАКТОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ НЕГО

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу олигомеризации этилена. Способ включает стадии: (i) олигомеризации этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализаторной композиции; (ii) выпуска из реактора потока продукта, содержащего катализаторную композицию; (iii) дезактивации и экстрагирования катализаторной композиции полярной фазой, причем поток продукта и полярную фазу перемешивают в динамическом смесительном устройстве, содержащем ротор и

статор, включающие концентрические рабочие кольца, которые прорезаны и/или высверлены в радиальном направлении, причем кольцевой зазор находится в диапазоне от 0,1 до 5 мм. Также изобретение относится к реакторной системе для осуществления указанного способа. Настоящее изобретение позволяет легко и быстро дезактивировать и экстрагировать из потока органического продукта реактора олигомеризации катализаторной композиции. 2 н. и 6 з.п. ф-лы.



(51) Int. Cl.

C07C 2/08 (2006.01)*C08F 6/02* (2006.01)*C07C 11/02* (2006.01)*C07C 7/10* (2006.01)*B01J 19/18* (2006.01)*C07C 2/34* (2006.01)*C07C 7/20* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010131191/04, 18.12.2008**

(24) Effective date for property rights:

18.12.2008

Priority:

(30) Convention priority:

27.12.2007 EP 07025109.5(43) Application published: **10.02.2012 Bull. 4**(45) Date of publication: **10.08.2012 Bull. 22**(85) Commencement of national phase: **27.07.2010**

(86) PCT application:

EP 2008/010802 (18.12.2008)

(87) PCT publication:

WO 2009/083163 (09.07.2009)

Mail address:

**103735, Moskva, ul. Il'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),****MAJSVINKEL' Andreas (DE),****TAUBE Karsten (DE),****ShNAJDER Rikhard (DE),****VINKLER Florian (DE),****FRITTs Khel'mut (DE),****KhOFMANN Karl-Khajnts (DE),****ZANDER Gans-Jorg (DE),****UL'BRIKh Peter (DE),****SEGATTs Jan (DE),****MOZA Fuad (SA),****AL'-KhAZMI Mokhammed (SA),****AL'-TAJUJaN Abdula (SA),****AL'-MUSNED Mokhammed (SA)**

(73) Proprietor(s):

**SAUDI BEJSIK INDASTRIZ KORPOREJShN
(SA)****(54) ETHYLENE OLIGOMERISATION METHOD AND REACTOR SYSTEM THEREFOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to an ethylene oligomerisation method. The method involves the following steps: (i) oligomerisation of ethylene in a reactor in the presence of a solvent and a catalyst composition; (ii) outlet of a product stream containing the catalyst composition from the reactor; (iii) deactivation and extraction of the catalyst composition with a polar phase, wherein the product stream and the polar phase are mixed in a

dynamic mixer having a rotor and a stator, having concentric operating rings which are cut and/or bored radially, wherein the annular gap lies in the range from 0.1 to 5 mm. The invention also relates to a reactor system for realising said method.

EFFECT: present invention enables to easily and quickly deactivate and extract a catalyst composition from an organic product stream of an oligomerisation reactor.

8 cl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу олигомеризации этилена и реакторной системе для него.

Уровень техники

5 Способы олигомеризации для получения линейных альфа-олефинов в результате олигомеризации этилена широко известны. Данные способы обычно реализуют в реакторной системе, в которой введенный этилен при использовании подходящей катализаторной композиции в присутствии растворителя превращают в линейные
10 альфа-олефины. После олигомеризации в реакторе потоки газообразных и жидких продуктов подвергают дополнительной переработке. Поток жидкого продукта из реактора обычно содержит линейные альфа-олефины, растворитель и все еще активную катализаторную композицию. Существенный признак соответствующего способа заключается в дезактивации компонентов катализаторной композиции и экстрагировании их из органической фазы. Обычно дезактивации и экстрагирования добиваются в результате перемешивания жидкого продукта реактора с полярной фазой, например, водным каустическим раствором. При этом требуется быстрое и эффективное перемешивание органической фазы с полярной фазой. В дополнение к
15 этому, для создания достаточной поверхности межфазного переноса необходимо обеспечить образование очень маленьких капель и минимальное время пребывания потока продукта и полярной фазы в смесителе (вплоть до достижения эффективного перемешивания). В случае если дезактивация не будет достигнута достаточно быстро, будут протекать нежелательные побочные реакции. Это приведет к ухудшению степени чистоты продукта, а нежелательные побочные продукты могут образовать коррозионно-активные компоненты в секции разделения.

В статических смесителях предшествующего уровня техники для перемешивания фазы органического продукта и полярной фазы использовали струйные сопла или
30 емкостные смесители с мешалкой. Однако данные смесительные устройства до сих пор были недостаточны для удовлетворения всех вышеупомянутых потребностей и могут быть дополнительно улучшены.

Поэтому цель настоящего изобретения заключается в предложении способа олигомеризации этилена, который устраняет недостатки предшествующего уровня
35 техники. В частности должен быть предложен способ, в котором после олигомеризации катализаторная композиция может быть легко и быстро дезактивирована и экстрагирована из потока органического продукта реактора олигомеризации.

40 В дополнение к этому цель заключается в создании реакторной системы для такой олигомеризации.

Раскрытие изобретения

Первая цель достигается в случае способа олигомеризации этилена, включающего стадии:

45 (i) олигомеризации этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализаторной композиции;

(ii) выпуска из реактора потока продукта, содержащего катализаторную композицию;

50 (iii) дезактивации и экстрагирования катализаторной композиции полярной фазой, причем поток продукта и полярную фазу перемешивают в динамическом смесительном устройстве, содержащем ротор и статор, включающие концентрические рабочие кольца.

Предпочтительно смесительное устройство включает элементы, которые прорезаны и/или высверлены в радиальном направлении, в которых кольцевой зазор между смежными рабочими кольцами находится в диапазоне от 0,1 до 5 мм.

Предпочтительно полярная фаза представляет собой водный каустический раствор.

Более предпочтительно скорость вращения динамического смесителя находится в диапазоне от 2,5 до 40 м/сек.

В одном варианте реализации катализаторная композиция содержит циркониевую соль органических кислот и, по меньшей мере, одно алюминийорганическое соединение.

Кроме того, предпочтительно, чтобы циркониевая соль описывалась бы формулой $ZrCl_{4-m}X_m$, где $X=OCOR$ или OSO_3R' , при этом R и R' независимо представляют собой алкил, алкен или фенил, и где $0 < m < 4$.

В дополнение к этому, предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, одно соединение алюминия описывалось бы общей формулой $R_n^1Al_{3-n}$ или $Al_2Y_3R_3^1$, где R^1 представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, Y представляет собой Cl , Br или I , n представляет собой любое число в диапазоне $1 < n < 2$.

В соответствии с изобретением также предлагается реакторная система для олигомеризации этилена, включающая реактор, имеющий впускные отверстия и выпускные отверстия для подачи в реактор и выпуска из реактора этилена, альфа-олефинов, растворителя и катализаторных композиций, при этом реактор соединен с динамическим смесительным устройством, в котором поток продукта, содержащий катализаторную композицию, перемешивают с полярной фазой для дезактивации и экстрагирования катализатора, причем динамическое смесительное устройство содержит ротор и статор, включающие концентрические рабочие кольца, которые прорезаны и/или высверлены в радиальном направлении, в которых кольцевой зазор находится в диапазоне от 0,1 до 5 мм.

Предпочтительно динамическое смесительное устройство включает режущие устройства для обработки потока высокомолекулярных линейных альфа-олефинов, входящих в статор и ротор, которые либо интегрированы во впускную зону динамического смесительного устройства, либо находятся в отдельном корпусе.

Как это ни удивительно, но было установлено, что использование описанного ранее специфического динамического смесительного устройства в результате приводит к получению способа олигомеризации этилена, в котором в целях дезактивации и экстрагирования может быть достигнуто быстрое и эффективное перемешивание потоков жидких продуктов реактора, содержащих катализаторную композицию, с полярной фазой. В дополнение к этому, образуются очень мелкие капли, и достигается минимальное время пребывания для проведения эффективного перемешивания. Кроме того, дезактивация, использующая динамическое смесительное устройство, является достаточно быстрой, так что позволяет избежать нежелательных побочных реакций. Таким образом, не происходит ухудшения степени чистоты продукта и не образуются коррозионно-активные компоненты в секции разделения.

В результате адаптивирования геометрии смесительного устройства требуемым образом размер капель может быть отрегулирован для достижения требуемых быстрых и эффективных дезактивации и экстрагирования. С другой стороны, может быть предотвращено образование стабильной эмульсии, так что после этого все еще может быть обеспечено отделение органической фазы от полярной фазы в результате гравитационного разделения в отстойнике.

В частности эксплуатационные характеристики динамического смесительного

устройства могут быть оптимизированы в результате адаптирования геометрии смесителя, такой как зазоры и расстояния между элементами ротора и статора, и приложенной скорости вращения.

5 Как было установлено, типы смесителей, в которых перемешивание будет достигаться благодаря турбулентности, непригодны для целей настоящего изобретения, но для решения задачи требуемого высокоэффективного перемешивания необходимы высокие сдвиговые усилия. Получения удовлетворительных результатов добивались только при использовании описанного ранее динамического смесителя. В 10 данном случае могут быть реализованы высокие сдвиговые усилия и низкое время пребывания.

Достижимый размер капель составляет приблизительно 10 мкм при узком распределении по размерам.

15 В одном дополнительном варианте реализации смесительное устройство может включать режущие устройства для обработки потока высокомолекулярных линейных альфа-олефинов, входящих в смесительные элементы, которые либо интегрированы во впускную зону динамического смесительного устройства, либо находятся в отдельном корпусе. Это содействует предотвращению образования отложений и засорения реакторной системы. 20

Кроме того, в динамическом смесительном устройстве в значительной степени могут быть устранены застойные зоны, что также увеличивает преимущества способа изобретения и реакторной системы.

25 Признаки, описанные в вышеизложенном описании изобретения или в формуле изобретения, могут отдельно и в любой своей комбинации быть существенными для реализации изобретения в различных его формах.

Формула изобретения

30 1. Способ олигомеризации этилена, включающий стадии:

(i) олигомеризации этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализаторной композиции;

(ii) выпуска из реактора потока продукта, содержащего катализаторную композицию;

35 (iii) дезактивации и экстрагирования катализаторной композиции полярной фазой, причем поток продукта и полярную фазу перемешивают в динамическом смесительном устройстве, содержащем ротор и статор, включающие концентрические рабочие кольца, которые прорезаны и/или высверлены в радиальном направлении, причем кольцевой зазор находится в диапазоне от 0,1 до 5 мм. 40

2. Способ по п.1, в котором полярная фаза представляет собой водный каустический раствор.

3. Способ по п.1 или 2, в котором скорость вращения динамического смесительного устройства находится в диапазоне от 2,5 до 40 м/с.

45 4. Способ по п.1, в котором катализаторная композиция содержит циркониевую соль органических кислот и, по меньшей мере, одно алюминийорганическое соединение.

5. Способ по п.4, в котором циркониевая соль описывается формулой $ZrCl_{4-m}X_m$, где $X=OCOR$ или OSO_3R' , при этом R и R' независимо представляют собой алкил, алкен или фенил, и где $0 < m < 4$. 50

6. Способ по п.4 или 5, в котором, по меньшей мере, одно соединение алюминия описывается общей формулой $R_n^1Al_{3-n}$ или $Al_2Y_3R_3^1$, где R^1 представляет собой

алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, Y представляет собой Cl, Br или I, n представляет собой любое число в диапазоне $1 < n < 2$.

5 7. Реакторная система для олигомеризации этилена, включающая реактор, имеющий впускные отверстия и выпускные отверстия для подачи в реактор и выпуска из реактора этилена, альфа-олефинов, растворителя и катализаторной композиции, при этом реактор соединен с динамическим смесительным устройством, в котором поток продукта, содержащий катализаторную композицию, перемешивают с полярной фазой для дезактивации и экстрагирования катализатора, динамическое
10 смесительное устройство содержит ротор и статор, включающие концентрические рабочие кольца, которые прорезаны и/или высверлены в радиальном направлении, в которых кольцевой зазор находится в диапазоне от 0,1 до 5 мм.

15 8. Реакторная система по п.7, в которой динамическое смесительное устройство включает режущие устройства для обработки потока высокомолекулярных линейных альфа-олефинов входящего в статор и ротор, которые либо интегрированы во впускную зону динамического смесительного устройства, либо находятся в отдельном корпусе.

20

25

30

35

40

45

50