

(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
 (19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
 CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ 1-0032526
 (51)⁷ C07C 2/32; C07C 11/107; B01J 31/14; (13) B
 C07B 61/00

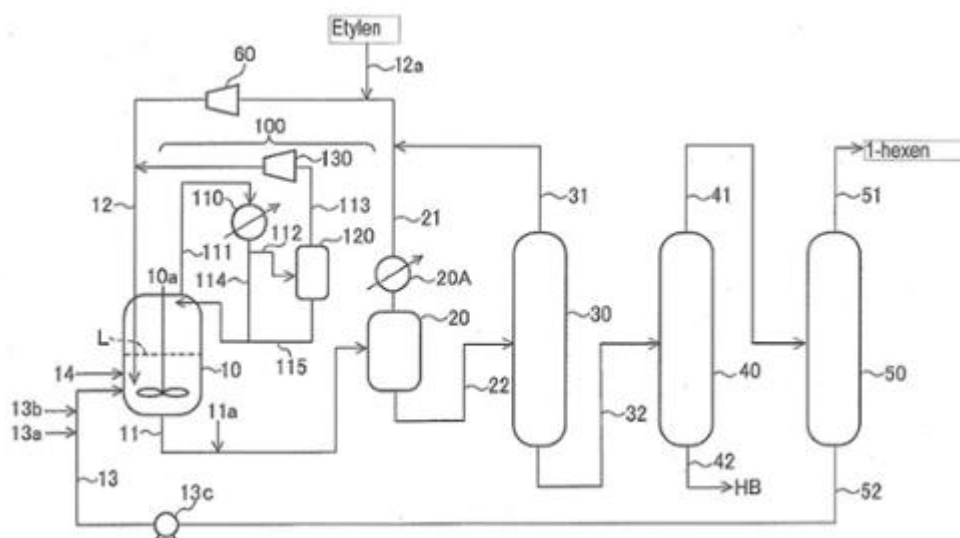


1-0032526

(21) 1-2017-01004 (22) 17/09/2015
(86) PCT/JP2015/076531 17/09/2015 (87) WO2016/047560 31/03/2016
(30) 2014-192686 22/09/2014 JP
(45) 25/07/2022 412 (43) 26/06/2017 351A
(73) Mitsubishi Chemical Corporation (JP)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8251, Japan
(72) EMOTO Hiroki (JP).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT OLIGOME α -OLEFIN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất oligome α -olefin để sản xuất oligome α -olefin bằng cách thực hiện phản ứng oligome hoá α -olefin trong dung môi phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác trong thiết bị phản ứng, phương pháp sản xuất oligome α -olefin này bao gồm các bước: đưa phần khí của phần pha khí bên trong thiết bị phản ứng vào bộ trao đổi nhiệt, và tuần hoàn và cấp, vào thiết bị phản ứng này, phần ngưng lỏng và khí không ngưng thu được từ cửa ra của bộ trao đổi nhiệt thông qua việc làm mát trong bộ trao đổi nhiệt, trong đó nhiệt độ của phần pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 110 đến 150°C và nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất oligome α -olefin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sản xuất oligome α -olefin bằng cách sử dụng nguyên liệu α -olefin như etylen được thực hiện đồng thời với việc làm mát hệ thống phản ứng, do phản ứng oligome hoá (phản ứng polyme hoá ở mức thấp) là một phản ứng tỏa nhiệt. Do đó, các nghiên cứu khác nhau đã được thực hiện đối với phương pháp công nghiệp để sản xuất liên tục oligome α -olefin đồng thời với việc loại bỏ nhiệt của phản ứng đã sinh ra trong thiết bị phản ứng.

Ví dụ, Tài liệu sáng chế 1 mô tả phương pháp sản xuất oligome α -olefin có trọng lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 50 đến 350 bằng cách oligome hoá etylen với sự có mặt của chất xúc tác, trong đó thành phần khí của pha khí bên trong thiết bị phản ứng được làm mát và được ngưng tụ trong bộ trao đổi nhiệt không tiếp xúc trực tiếp với pha lỏng bằng cách sử dụng khí của pha khí bên trong thiết bị phản ứng làm chất làm lạnh và nhiệt của quá trình polyme hoá được loại bỏ bằng cách sử dụng chất lỏng đã được ngưng tụ này, nhờ đó ngăn ngừa sự đóng cáu của bộ trao đổi nhiệt.

Tài liệu sáng chế 2 mô tả phương pháp sản xuất oligome α -olefin, bao gồm các bước: đưa khí trong thiết bị phản ứng vào bộ trao đổi nhiệt, và tuần hoàn khí này và phần ngưng lỏng thu được từ cửa ra của bộ trao đổi nhiệt vào thiết bị phản ứng, trong đó vận tốc dài của khí của pha khí bên trong thiết bị phản ứng được kiểm soát để nằm trong một khoảng định trước sao cho dung dịch phản ứng không bị cuốn theo pha khí này.

Tài liệu sáng chế 3 mô tả phương pháp làm mát phần trên của thiết bị phản ứng bằng cách sử dụng chất làm lạnh như propylen khi sản xuất oligome α -olefin như 1-hexen bằng cách oligome hoá etylen với sự có mặt của dung môi hữu cơ và chất xúc tác đồng nhất trong thiết bị phản ứng, trong đó nhiệt độ ở phần trên của thiết bị phản ứng được kiểm soát để nằm trong khoảng từ 15°C

đến 20°C bằng cách dùng bộ ngưng tụ nhằm tăng cường chu kỳ làm mát bên trong.

Tài liệu sáng chế 4 mô tả kỹ thuật cấp hydrocacbon lỏng (α -olefin) từ đáy của pha lỏng của thiết bị phản ứng tại thời điểm oligome hoá hydrocacbon, và Tài liệu sáng chế 6 mô tả kỹ thuật cấp hydrocacbon lỏng và hơi chất tải lạnh đã được hoá lỏng từ đáy của pha lỏng của thiết bị phản ứng.

Tài liệu sáng chế

PTL 1: JP-T-2006-500412 (chữ viết tắt "JP-T" được dùng trong phần mô tả chỉ bản dịch tiếng Nhật bản đã được công bố của đơn PCT)

PTL 2: JP-A- 2009-120588 (chữ viết tắt "JP-A" được dùng trong phần mô tả chỉ "đơn yêu cầu cấp patent Nhật bản đã được công bố")

PTL 3: JP-T-2009-503155

PTL 4: Công bố đơn quốc tế No. 09/060342

PTL 5: Công bố đơn quốc tế No. 09/060343

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp làm mát hệ phản ứng trong phản ứng oligome hoá α -olefin để tạo ra oligome α -olefin bằng cách sử dụng nguyên liệu là α -olefin như etylen, trong đó thành phần khí của pha khí bên trong thiết bị phản ứng, chứa một lượng rất nhỏ chất đóng cấu như sản phẩm phụ polyme hoặc chất xúc tác đã mất hoạt tính, được rút ra khỏi thiết bị phản ứng và được làm mát/được ngưng tụ bởi bộ trao đổi nhiệt (bộ ngưng tụ) và phần ngưng lỏng và khí không ngưng được tuần hoàn vào thiết bị phản ứng, nhằm mục đích ngăn ngừa sự đóng cấu hệ thống ngưng tụ hồi lưu bao gồm bộ trao đổi nhiệt. Tuy nhiên, vì các lý do ở dưới, ngay cả với phương pháp như vậy vẫn có nhược điểm là đường tuần hoàn để tuần hoàn khí không ngưng từ bộ trao đổi nhiệt vào thiết bị phản ứng, đặc biệt là, bộ lọc hút hoặc bộ phận nén khí của bộ phận máy nén (máy thổi khí) nằm trong đường tuần hoàn này, bị đóng cấu và ảnh hưởng xấu đến quá trình vận hành ổn định lâu dài.

Cụ thể là, sự nổ bọt khí thu được từ quá trình bốc hơi dung dịch phản ứng do nhiệt của quá trình polyme hoá hoặc các bọt của khí đã bốc hơi và khí

không ngưng xảy ra ở bề mặt phân giới khí-lỏng trong thiết bị phản ứng, dẫn đến tạo ra sương mù dung dịch phản ứng trong phần pha khí bên trong thiết bị phản ứng. Sương mù này được rút ra khỏi thiết bị phản ứng do cuốn theo cùng với khí, đi vào bộ trao đổi nhiệt, đi tiếp vào đường tuần hoàn khí không ngưng ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt, và đóng cẩu bộ phận máy nén (máy thổi khí) của đường tuần hoàn khí không ngưng, đặc biệt là, bộ lọc hút hoặc bộ phận nén khí, ảnh hưởng xấu đến quá trình vận hành ổn định lâu dài.

Khi bộ phận máy nén bị đóng cẩu, sức cản thông hơi tăng do tắc nghẽn bộ lọc, v.v. hoặc hiệu suất nén giảm và trong trường hợp đặc biệt, việc vận hành không thể tiếp tục được. Do đó, bộ phận máy nén cần phải được làm sạch bằng cách dừng quá trình vận hành một cách định kỳ hoặc việc đòi hỏi quá trình vận hành liên tục là không khả thi.

Sáng chế được đưa ra nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên trong quy trình sản xuất oligome α -olefin. Một mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất oligome α -olefin, trong đó đồng thời với việc tạo ra oligome α -olefin bởi phản ứng oligome hoá của α -olefin, thành phần khí của pha khí bên trong thiết bị phản ứng được rút ra và được làm mát bởi bộ trao đổi nhiệt và phân ngưng lỏng thu được và khí không ngưng được tuần hoàn và cấp vào thiết bị phản ứng và được rút nhiệt, phương pháp sản xuất oligome α -olefin này đảm bảo rằng có thể tránh được việc sương mù dung dịch phản ứng đã tạo ra trong phần pha khí của thiết bị phản ứng đi vào đường tuần hoàn khí không ngưng do cuốn theo cùng với khí và đóng cẩu bộ phận máy nén, v.v. và nhờ vậy quá trình vận hành ổn định lâu dài có thể đạt được.

Các tác giả đã tiến hành các nghiên cứu sâu rộng nhằm đạt mục đích nêu trên và đã thấy rằng khi nhiệt độ của pha lỏng của thiết bị phản ứng và nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt được kiểm soát để nằm trong khoảng nhiệt độ thích hợp, có thể tránh được việc đóng cẩu bộ phận máy nén, v.v. của đường tuần hoàn khí không ngưng và quá trình vận hành ổn định lâu dài có thể đạt được.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến các phương án [1] tới [12] sau.

[1] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin để sản xuất oligome α -olefin bằng cách thực hiện phản ứng oligome hoá α -olefin trong dung môi phản ứng

với sự có mặt của chất xúc tác trong thiết bị phản ứng, phương pháp sản xuất oligome α -olefin này bao gồm các bước:

đưa phân khí của phân pha khí bên trong thiết bị phản ứng này vào bộ trao đổi nhiệt, và tuần hoàn và cấp, vào thiết bị phản ứng này, phân ngưng lỏng và khí không ngưng thu được từ cửa ra của bộ trao đổi nhiệt thông qua việc làm mát trong bộ trao đổi nhiệt, trong đó

hiệu suất của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 110 đến 150°C và nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C.

[2] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [1], trong đó nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt nằm trong khoảng từ 55 đến 90°C.

[3] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [1] hoặc [2], trong đó nhiệt độ ra (°C) của bộ trao đổi nhiệt là lớn hơn từ 0,35 tới 0,70 lần so với nhiệt độ (°C) của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng.

[4] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [3], trong đó nhiệt độ ra (°C) của bộ trao đổi nhiệt là lớn hơn từ 0,40 tới 0,65 lần so với nhiệt độ (°C) của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng.

[5] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [4], trong đó nhiệt độ ra (°C) của bộ trao đổi nhiệt là lớn hơn từ 0,45 tới 0,60 lần so với nhiệt độ (°C) của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng.

[6] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [1] tới [5], trong đó nhiệt độ của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 120 đến 150°C.

[7] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [1] tới [6], trong đó chất xúc tác chứa hợp chất kim loại nhóm chuyển tiếp (a) và hợp chất chứa nhôm (c).

[8] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [7], trong đó hợp chất chứa nhôm (c) là trietyl nhôm.

[9] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án [7] hoặc [8], trong đó hợp chất kim loại nhóm chuyển tiếp (a) là hợp chất chứa crom.

[10] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [7] tới [9], trong đó chất xúc tác này còn chứa hợp chất chứa nitơ (b).

[11] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [7] tới [10], trong đó chất xúc tác này còn chứa hợp chất chứa halogen (d).

[12] Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo phương án bất kỳ trong số các phương án [1] tới [11], trong đó α -olefin là etylen.

Theo sáng chế, trong quy trình sản xuất oligome α -olefin, có thể tránh được việc đóng cấu bộ phận máy nén, v.v. trong đường tuần hoàn dùng cho khí không ngưng thu được trong bộ trao đổi nhiệt để làm mát thành phần khí của phân pha khí của thiết bị phản ứng và quá trình vận hành ổn định lâu dài có thể đạt được.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ quy trình thể hiện phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Cách thức tiến hành sáng chế được mô tả chi tiết dưới đây. Sáng chế không chỉ giới hạn ở phương án nêu dưới đây và có thể được thực hiện bằng cách tạo ra các cải biến khác nhau nằm trong phạm vi của sáng chế theo phương án này. Ngoài ra, hình vẽ được dùng chỉ nhằm mô tả sáng chế theo phương án này và không nhằm thể hiện kích thước thực tế.

Bước sản xuất oligome α -olefin

Bước sản xuất oligome α -olefin theo sáng chế được mô tả có dựa vào Fig.1 thể hiện một ví dụ về phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo sáng chế. Nguyên liệu α -olefin, chất xúc tác, dung môi phản ứng, v.v. để sử dụng theo sáng chế được mô tả dưới đây.

Tiếp theo, việc tạo ra 1-hexen (trime của etylen) sử dụng etylen làm nguyên liệu α -olefin chủ yếu được mô tả làm ví dụ, nhưng sáng chế không chỉ giới hạn ở việc tạo ra 1-hexen từ etylen.

Trong thiết bị thể hiện trên Fig.1, thiết bị phản ứng 10 kiểu trộn và khuấy hoàn toàn để oligome hoá etylen với sự có mặt của chất xúc tác như chất xúc tác trên cơ sở crom, và hệ thống ngưng tụ hồi lưu 100 để làm mát và làm ngưng tụ thành phần hơi đã bốc hơi từ khí etylen và pha lỏng trong thiết bị phản ứng 10 được bố trí làm các cơ cấu chính.

Ngoài ra, thiết bị này được trang bị thùng loại khí 20 để tách khí etylen chưa phản ứng ra khỏi sản phẩm phản ứng lỏng rút ra từ thiết bị phản ứng 10, cột tách etylen 30 để chưng cất etylen ra khỏi sản phẩm phản ứng lỏng rút ra từ thùng loại khí 20, cột tách chất có điểm sôi cao 40 để tách chất có điểm sôi cao (dưới đây, đôi khi được gọi là "HB" (high boiler)) trong sản phẩm phản ứng lỏng rút ra từ cột tách etylen 30, và cột tách hexen 50 để chưng cất phần cất lỏng rút ra từ đỉnh của cột tách chất có điểm sôi cao 40 để cất ra 1-hexen.

Trong thiết bị được thể hiện trên Fig.1, nguyên liệu etylen được cấp liên tục vào thiết bị phản ứng 10 từ đường ống cấp etylen 12a qua máy nén 60 và đường ống cấp thứ nhất 12. Đi vào máy nén 60, etylen chưa phản ứng đã tách ra trong thùng loại khí 20 và bộ ngưng tụ 20A được đưa vào qua đường ống tuần hoàn 21 và đồng thời, etylen đã tách ra trong cột tách etylen 30 được đưa vào qua đường ống tuần hoàn 31, chúng được tuần hoàn làm nguyên liệu etylen vào thiết bị phản ứng 10 cùng với etylen từ đường ống cấp etylen 12a.

Mặt khác, dung môi phản ứng được sử dụng cho phản ứng oligome hoá etylen được cấp vào thiết bị phản ứng 10 từ đường ống cấp thứ hai 13. Dung môi phản ứng này là dung môi đã được tách và thu hồi trong cột tách hexen giai đoạn sau 50. Từ đường ống cấp thứ hai 13, ngoài các hợp phần chất xúc tác, hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) và hợp chất chứa nitơ (b) được cấp qua đường ống cấp chất xúc tác 13a, và hợp chất chứa halogen (d) được cấp qua đường ống cấp chất xúc tác 13b, chúng được đưa vào thiết bị phản ứng 10 cùng với dung môi phản ứng.

Ngoài ra, hợp chất chứa nhôm (c) được đưa thẳng vào thiết bị phản ứng 10 từ đường ống cấp thứ ba 14. Hợp chất chứa nhôm (c) cũng có thể được pha

loãng bằng dung môi phản ứng trong đường ống cấp thứ hai 13 trước khi cấp các hợp phần chất xúc tác từ các đường ống cấp chất xúc tác 13a và 13b và sau đó cấp vào thiết bị phản ứng 10 (không được thể hiện). Tốt hơn, nếu các hợp phần chất xúc tác này được cấp vào phân pha lỏng trong thiết bị phản ứng 10.

Đôi khi, tại thời điểm tuần hoàn và cấp dung môi phản ứng từ cột cột tách hexan 50 vào thiết bị phản ứng 10, ít nhất một phần của dung môi phản ứng trong đường ống cấp thứ hai 13 trước khi cấp các hợp phần chất xúc tác từ các đường ống cấp chất xúc tác 13a và 13b có thể được cấp bằng cách phân tán dưới dạng các giọt nhỏ vào phân pha khí của thiết bị phản ứng 10. Đối với cách thức cấp, cách thức cấp giống như cách thức cấp phân ngưng lỏng từ bộ trao đổi nhiệt 110 được mô tả ở dưới có thể là được áp dụng.

Thiết bị phản ứng 10 là, ví dụ, thiết bị phản ứng loại thông thường đã biết có trang bị máy khuấy 10a, vách ngăn, vỏ bọc, v.v. Để làm máy khuấy 10a, cánh khuấy, ví dụ, cánh khuấy mái chèo, bộ khuấy Pfaudler, bộ khuấy kiểu chong chóng (propeller) hoặc kiểu tuabin được sử dụng kết hợp với vách ngăn như tấm phẳng, hình trụ hoặc ống xoắn ruột gà.

Trên Fig.1, đường nét đứt L thể hiện bề mặt phân giới khí-lỏng.

Hệ thống ngưng tụ hồi lưu 100 được trang bị bộ trao đổi nhiệt 110 ở đó khí etylen được đưa vào pha lỏng của thiết bị phản ứng 10 và hơi đã bốc hơi từ pha lỏng được đưa vào qua ống dẫn 111 và được làm mát/được ngưng tụ, bộ tách khí-lỏng 120 ở đó phân ngưng lỏng và thành phần khí không ngưng đã tạo ra trong bộ trao đổi nhiệt 110 được đưa vào qua ống dẫn 112 và được phân tách thành chất lỏng đã ngưng tụ và thành phần khí, và máy thổi khí 130 là bộ phận máy nén để đưa thành phần khí đã tách ra trong bộ tách khí-lỏng 120 vào pha lỏng của thiết bị phản ứng 10 qua ống dẫn 113 và đường ống cấp thứ nhất 12.

Phân ngưng lỏng đã tạo ra trong bộ trao đổi nhiệt 110 và phân ngưng lỏng đã tách ra trong bộ tách khí-lỏng 120 được tuần hoàn và cấp vào bên trong thiết bị phản ứng 10 qua ống dẫn 114 và ống dẫn 115, một cách tương ứng.

Mặt khác, tốt hơn, nếu khí không ngưng tuần hoàn vào thiết bị phản ứng 10 từ bộ tách khí-lỏng 120 qua ống dẫn 113 và máy thổi khí 130 được đưa vào đáy của pha lỏng của thiết bị phản ứng 10, ví dụ, ở vị trí bên dưới bề mặt phân giới khí-lỏng L với khoảng cách nằm trong khoảng từ 0,3 đến 3m.

Đối với các điều kiện vận hành của thiết bị phản ứng 10, nhiệt độ phản ứng (nhiệt độ của phần pha lỏng) nằm trong khoảng từ 110 đến 150°C, tốt hơn là từ 120 đến 150°C. Nếu nhiệt độ phản ứng quá thấp, sản phẩm phụ polyetylen không đạt đến nhiệt độ dẫn nổ, dẫn đến khả năng là polyme rắn cứng bít kín ống dẫn hoặc van ở cửa ra của thiết bị phản ứng. Nếu nhiệt độ phản ứng quá cao, hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc đối với 1-hexen có xu hướng giảm.

Áp suất phản ứng thường nằm trong khoảng từ áp suất bình thường đến 250kg/cm² (24,5MPa), tốt hơn là từ 5 đến 150kg/cm² (từ 0,49 đến 14,7 MPa), tốt hơn nữa là từ 10 đến 100kg/cm² (từ 0,98 đến 9,8MPa).

Tốt hơn, nếu phản ứng trime hoá của etylen được thực hiện sao cho tỷ lệ giữa 1-hexen và etylen trong dung dịch phản ứng bên trong thiết bị phản ứng 10 [(1-hexen trong dung dịch phản ứng)/(etylen trong dung dịch phản ứng)] sẽ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,5, tốt hơn nữa là từ 0,10 đến 1,0.

Do đó, trong trường hợp phản ứng liên tục, nồng độ chất xúc tác, áp suất phản ứng hoặc các điều kiện khác được điều chỉnh sao cho tỷ lệ mol giữa etylen và 1-hexen trong dung dịch phản ứng có thể nằm trong khoảng nêu trên, và trong trường hợp phản ứng kiểu từng mẻ, tốt hơn, nếu phản ứng được dừng tại thời điểm khi tỷ lệ mol nằm trong không nêu trên. Việc vận hành như vậy cho phép ngăn chặn sự tạo sản phẩm phụ là các hợp phần có điểm sôi cao hơn điểm sôi của 1-hexen và nâng cao hơn nữa độ chọn lọc đối với 1-hexen.

Tốt hơn, nếu vận tốc dài của khí của phần pha khí bên trong thiết bị phản ứng 10 nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10,0cm/giây, tốt hơn nữa là từ 0,3 đến 5,0cm/giây, còn tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 3,0cm/giây.

Nhờ việc kiểm soát vận tốc dài của khí của phần pha khí của thiết bị phản ứng 10 nằm trong khoảng nêu trên, như được mô tả ở dưới, tại thời điểm phân phối khí etylen trong thiết bị phản ứng 10 và thành phần hơi đã bốc hơi từ pha lỏng to the nhiệt hệ thống ngưng tụ hồi lưu 100, sự cuốn theo của dung dịch phản ứng dường như được ngăn chặn, cho phép ngăn ngừa sự đóng cáu của bộ trao đổi nhiệt 110 do sự cuốn theo và giảm bớt tần xuất làm sạch bộ trao đổi nhiệt 110 được mô tả dưới đây.

Để làm bộ trao đổi nhiệt 110, bộ trao đổi nhiệt kiểu nhiều ống thẳng đứng hoặc nằm ngang được sử dụng để làm mát chất lưu cần được ngưng tụ

được sử dụng. Bộ trao đổi nhiệt như vậy là đã biết để làm bộ ngưng tụ hồi lưu chung, và theo phương án này, bộ trao đổi nhiệt kiểu nhiều ống thẳng đứng là được ưu tiên.

Vật liệu cấu thành bộ trao đổi nhiệt 110 là không bị giới hạn cụ thể và bao gồm, ví dụ, thép cacbon, đồng, hợp kim titan, SUS304, SUS316 và SUS316L đã biết để làm vật liệu cấu thành bộ ngưng tụ hồi lưu chung. Vật liệu này được chọn một cách thích hợp tùy theo quy trình. Đôi khi, diện tích truyền nhiệt của bộ trao đổi nhiệt 110 được xác định một cách thích hợp tùy theo, ví dụ, mức độ loại bỏ nhiệt hoặc hệ thống để khống chế nhiệt.

Tác động của hệ ngưng tụ hồi lưu 100 là như sau.

Khí đã trộn của khí etylen được đưa vào phần pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng 10 và hơi đã bốc hơi thu được từ quá trình bốc hơi phần pha lỏng do nhiệt polyme hoá được tạo ra bởi phản ứng polyme hoá etylen trong thiết bị phản ứng 10 được cấp vào bộ trao đổi nhiệt 110 bởi ống dẫn 111. Sẽ tốt hơn, nếu ống dẫn 111 được bảo ôn nhiệt và giữ ấm để sao cho tránh được việc ống dẫn bị tắc nghẽn bởi polyetylen đã tạo ra khởi đầu từ sương mù dung dịch phản ứng bám vào bề mặt trong của ống dẫn hoặc có ống dẫn làm mát, ví dụ đường ống kép, nhằm tạo ra một cách linh hoạt phần ngưng lỏng trên bề mặt trong của ống dẫn và tránh sự bám của sương mù dung dịch phản ứng.

Khí đã trộn này được cấp vào bộ trao đổi nhiệt 110 được làm mát/được ngưng tụ bởi nước làm mát (không được thể hiện), và phần ngưng lỏng lại được tuần hoàn và cấp vào thiết bị phản ứng 10 bởi ống dẫn 114. Ngoài ra, phần khí không ngưng và phần ngưng lỏng thu được từ bộ trao đổi nhiệt 110 được cấp vào bộ tách khí-lỏng 120 bởi ống dẫn 112 và được phân tách thành etylen và phần ngưng lỏng trong bộ tách khí-lỏng 120, và etylen được tuần hoàn và cấp vào phần pha lỏng của thiết bị phản ứng 10 bởi máy thổi khí 130 qua ống dẫn 113 và đường ống cấp thứ nhất 12. phần ngưng lỏng này được tuần hoàn và cấp vào thiết bị phản ứng 10 qua ống dẫn 115.

Theo sáng chế, việc làm mát trong bộ trao đổi nhiệt 110 được thực hiện sao cho nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt (nhiệt độ của phần ngưng lỏng và khí không ngưng thu được từ bộ trao đổi nhiệt) sẽ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, tốt hơn là từ 55 đến 90°C, tốt hơn nữa là từ 60 đến 80°C.

Ngoài ra, việc làm mát được thực hiện sao cho nhiệt độ ra ($^{\circ}\text{C}$) của bộ trao đổi nhiệt 110 sẽ lớn hơn từ 0,35 tới 0,70 lần, tốt hơn nữa là từ 0,40 tới 0,65 lần, còn tốt hơn nữa là từ 0,45 tới 0,60 lần, so với nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$) của phân pha lỏng của thiết bị phản ứng 10 (dưới đây, tỷ số giữa nhiệt độ ra ($^{\circ}\text{C}$) của bộ trao đổi nhiệt 110 và nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$) của phân pha lỏng của thiết bị phản ứng 10 đôi khi được gọi là "tỷ số nhiệt độ làm mát").

Theo sáng chế, cơ chế tác động trong đó việc đóng cấu máy thổi khí 130 của đường tuần hoàn khí không ngưng có thể tránh được nhờ việc kiểm soát nhiệt độ làm mát (nhiệt độ ra) trong bộ trao đổi nhiệt 110 và hơn thế nữa, tỷ số nhiệt độ làm mát nằm trong khoảng nêu trên được định trước như sau.

Cụ thể là, khí không ngưng được tạo ra trong bộ trao đổi nhiệt 110 chứa sương mù dung dịch phản ứng bị cuốn theo từ thiết bị phản ứng 10 và được trộn. Nếu nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt 110 quá cao, áp suất hơi của hợp chất chứa nhôm (c) là một hợp phần chất xúc tác trong sương mù dung dịch phản ứng nằm trong khí không ngưng, đặc biệt là, trietyl nhôm, sẽ tăng, và sự tạo ra polyetylen dưới dạng sản phẩm phụ polyme sẽ gia tăng, khiến cho máy thổi khí 130, v.v. của đường tuần hoàn khí không ngưng bị đóng cấu bởi sản phẩm phụ polyetylen.

Điều được giả định là nhờ việc kiểm soát nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt 110 không vượt quá khoảng nêu trên, áp suất hơi của hợp chất chứa nhôm (c), đặc biệt là, trietyl nhôm, có thể được duy trì ở mức thấp và việc tạo ra polyetylen có thể được ngăn chặn. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ ra quá thấp do nhiệt độ làm mát của bộ trao đổi nhiệt 110 thấp quá mức, thì sản phẩm phụ polyetylen trong dung dịch phản ứng có thể bám vào vào bít đầu của đường ống cấp 12 để đưa khí etylen vào phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng 10 và hơn thế nữa, polyetylen có thể được tạo ra từ chất xúc tác đã thoái biến trong polyetylen đã bám vào và bít kín đường ống cấp 12. Xét đến khía cạnh này, nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt 110 được thiết lập để không thấp hơn giới hạn dưới đã nêu trên.

Ngoài ra, khi tỷ số nhiệt độ làm mát nhỏ, thì một lượng lớn phân ngưng lỏng được tạo ra từ khí đã trộn bằng cách sử dụng chất tạo nhân là sương mù dung dịch phản ứng trong khí đã trộn (khí đã trộn hơi đã bốc hơi thu được từ

quá trình bốc hơi phân pha lỏng do nhiệt polyme hoá được tạo ra bởi phản ứng polyme hoá etylen trong thiết bị phản ứng 10) được đưa vào bộ trao đổi nhiệt 110, và sương mù này bị bắt giữ trong phần ngưng lỏng, do đó số lượng hạt sương mù dung dịch phản ứng chứa chất xúc tác trong khí không ngưng không giảm nhiều, điều này được xem là cho phép có thể ngăn chặn được việc tạo ra sản phẩm phụ polyetylen trong đường tuần hoàn khí không ngưng.

Tuy nhiên, nếu tỷ số nhiệt độ làm mát quá thấp, thì nhiệt độ của khí đã trộn này trở nên thấp quá mức, và sản phẩm phụ polyetylen trong dung dịch phản ứng có thể bám vào bịt đầu của đường ống cấp 12 để đưa khí etylen vào phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng 10 và hơn thế nữa, polyetylen có thể được tạo ra từ chất xúc tác đã thoái biến trong polyetylen đã bám vào và bịt kín bịt đầu của đường ống cấp 12.

Nếu tỷ số nhiệt độ làm mát quá lớn, thì chỉ một lượng nhỏ phần ngưng lỏng được tạo ra từ khí đã trộn này, và sương mù khó bị bắt giữ trong phần ngưng lỏng, do đó số lượng hạt sương mù dung dịch phản ứng chứa chất xúc tác trong khí không ngưng tăng, điều này được xem là sẽ thúc đẩy sự tạo ra sản phẩm phụ polyetylen. Xét đến khía cạnh này, tỷ số nhiệt độ làm mát được ưu tiên thiết lập nằm trong khoảng nêu trên.

Để làm giảm hơn nữa lượng sương mù dung dịch phản ứng trong khí không ngưng, tốt hơn nếu tạo ra, trong bộ trao đổi nhiệt 110, phần ngưng lỏng với tỷ lệ thường bằng 0,2 lần hoặc hơn, tốt hơn là 0,3 lần hoặc hơn, khi tính theo tỷ lệ khối lượng của khí đã trộn được cấp vào bộ trao đổi nhiệt 110, và lại tuần hoàn và cấp phần ngưng lỏng vào thiết bị phản ứng 10 qua ống dẫn 114 (dưới đây, tỷ lệ khối lượng giữa phần ngưng lỏng thu được trong bộ trao đổi nhiệt 110 và khí đã trộn được cấp vào bộ trao đổi nhiệt 110 đôi khi được gọi là "tỷ lệ ngưng tụ"). Tốt hơn, nếu tỷ lệ ngưng tụ này lớn, tuy nhiên giới hạn trên của nó thường bằng khoảng 0,6 lần.

Tốt hơn, nếu vận tốc dài của khí của phân pha khí bên trong bộ tách khí-lỏng 120 khi phân khí không ngưng và phần ngưng lỏng được đưa vào từ bộ trao đổi nhiệt 110 qua ống dẫn 112 nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100cm/giây, tốt hơn nữa là từ 0,4 đến 50cm/giây, còn tốt hơn nữa là từ 1 đến 20cm/giây.

Nhờ việc kiểm soát vận tốc dài của khí của phân pha khí của bộ tách khí-lồng 120 nằm trong khoảng nêu trên, phần ngưng lỏng chứa sương mù dung dịch phản ứng và khí etylen có thể được phân tách một cách hiệu quả, và có thể tránh được việc sương mù dung dịch phản ứng chứa chất xúc tác đi vào máy thổi khí 130 trên đường tuần hoàn phía sau, khiến cho sự đóng cấu máy thổi khí 130 có thể được ngăn ngừa một cách có hiệu quả. Đôi khi, bộ tách sương mù như sàng lưới dây có thể được lồng vào phần trên của bộ tách khí-lồng 120 để ngăn ngừa sự thoát sương mù ra khỏi bộ tách khí-lồng 120.

Theo sáng chế, vận tốc dài của khí của phân pha khí bên trong thiết bị phản ứng 10 được kiểm soát để nằm trong khoảng được ưu tiên nêu trên, nhờ đó, như được mô tả ở trên, sự đóng cấu của bộ trao đổi nhiệt 110 có thể tránh được, tuy nhiên khi chất đóng cấu như sản phẩm phụ polyme bám vào bộ trao đổi nhiệt 110 và sự đóng cấu xảy ra, thì bộ trao đổi nhiệt 110 được làm sạch bằng cách dùng vận hành.

Trong trường hợp này, dung môi phản ứng đã tách ra từ sản phẩm phản ứng lỏng thu được từ cửa ra của thiết bị phản ứng 10 thường được sử dụng để làm dịch làm sạch. Nhiệt độ của dịch làm sạch thường bằng 110°C hoặc nhiều hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 115 đến 170°C. Tốt hơn, nếu áp suất tại thời điểm làm sạch là thấp và thường bằng 71kg/cm² (7,0MPa) hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 31kg/cm² (3,0MPa) hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 10kg/cm² (0,98MPa) hoặc nhỏ hơn. Dịch làm sạch được cấp vào bên trong bộ trao đổi nhiệt 110 bằng vòi phun xịt và làm sạch bên trong bộ trao đổi nhiệt 110 đã bị đóng cấu do sự cuốn theo của dung dịch phản ứng.

Sản phẩm phản ứng lỏng đạt tỷ lệ chuyển hoá đã định trước trong thiết bị phản ứng 10 được tháo ra liên tục từ đáy của thiết bị phản ứng 10 qua ống dẫn 11 và cấp vào thùng loại khí 20. Tại thời điểm này, phản ứng trime hoá của etylen được dừng bởi chất khử hoạt tính của chất xúc tác như 2-ethylhexanol được cấp từ đường ống cấp chất khử hoạt tính 11a.

Etylen chưa phản ứng đã loại khí trong thùng loại khí 20 được tuần hoàn và cấp vào thiết bị phản ứng 10 từ đỉnh của thùng loại khí 20 qua bộ trao đổi nhiệt 20A, đường ống tuần hoàn 21, máy nén 60 và đường ống cấp thứ nhất 12.

Ngoài ra, sản phẩm phản ứng lỏng sau khi loại khí đối với etylen chưa phản ứng được rút ra từ đáy của thùng loại khí 20.

Các điều kiện vận hành của thùng loại khí 20 gồm nhiệt độ thường là nằm trong khoảng từ 90 đến 140°C, tốt hơn là từ 100 đến 140°C, và áp suất thường là nằm trong khoảng từ áp suất bình thường đến 150kg/cm² (14,7MPa), tốt hơn là từ áp suất bình thường đến 90kg/cm² (8,8MPa).

Sản phẩm phản ứng lỏng đã rút ra từ đáy của thùng loại khí 20 được cấp vào cột tách etylen 30 qua ống dẫn 22. Trong cột tách etylen 30, etylen được chưng cất và được tách ra khỏi đỉnh bằng cách chưng cất, và etylen này được tuần hoàn và cấp vào thiết bị phản ứng 10 qua đường ống tuần hoàn 31 và đường ống cấp thứ nhất 12. Ngoài ra, sản phẩm phản ứng lỏng sau khi loại bỏ etylen được rút ra từ đáy của cột.

Các điều kiện vận hành của cột tách etylen 30 gồm áp suất đỉnh thường là nằm trong khoảng từ áp suất bình thường đến 30kg/cm² (2,9MPa), tốt hơn là từ áp suất bình thường đến 20kg/cm² (2,0MPa), và tỷ lệ hồi lưu (R/D) thường là nằm trong khoảng từ 0 đến 500, tốt hơn là từ 0,1 đến 100. Số lượng đĩa lý thuyết cần thiết nói chung nằm trong khoảng từ 2 đến 20 đĩa.

Sản phẩm phản ứng lỏng sau khi chưng cất và tách etylen trong cột tách etylen 30 được rút ra từ đáy của cột tách etylen 30 và được cấp vào cột tách chất có điểm sôi cao 40 bởi ống dẫn 32. Trong cột tách chất có điểm sôi cao 40, các thành phần có điểm sôi cao (HB: high boiler) được rút ra từ đáy qua ống dẫn 42. Ngoài ra, phần cất sau khi tách các thành phần có điểm sôi cao được rút ra khỏi đỉnh qua ống dẫn 41.

Các điều kiện vận hành của cột tách chất có điểm sôi cao 40 gồm áp suất đỉnh thường là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10kg/cm² (từ 0,01 đến 0,98MPa), tốt hơn là từ 0,5 đến 5kg/cm² (từ 0,05 đến 0,49MPa), và tỷ lệ hồi lưu (R/D) thường là nằm trong khoảng từ 0 đến 100, tốt hơn là từ 0,1 đến 20. Số lượng đĩa lý thuyết cần thiết nói chung nằm trong khoảng từ 3 đến 50 đĩa.

Sau đó, chất lỏng chưng cất rút ra từ đỉnh của cột tách chất có điểm sôi cao 40 được cấp vào cột tách hexen 50 bởi ống dẫn 41. Trong cột tách hexen 50, 1-hexen được chưng cất ra từ đỉnh qua ống dẫn 51 bằng cách chưng cất. Ngoài ra, dung môi phản ứng, như n-heptan, được rút ra từ đáy của cột tách

hexen 50, và được tuần hoàn và cấp để làm dung môi phản ứng vào thiết bị phản ứng 10 qua đường ống tuần hoàn dung môi 52, bơm 13c và đường ống cấp thứ hai 13.

Các điều kiện vận hành của cột tách hexen 50 gồm áp suất đỉnh thường là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10kg/cm² (từ 0,01 đến 0,98MPa), tốt hơn là từ 0,5 đến 5kg/cm² (từ 0,05 đến 0,49MPa), và tỷ lệ hồi lưu (R/D) thường là nằm trong khoảng từ 0 đến 100, tốt hơn là từ 0,2 đến 20. Số lượng đĩa lý thuyết cần thiết nói chung nằm trong khoảng từ 5 đến 100 đĩa.

α -olefin

Theo phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo sáng chế, α -olefin được sử dụng làm nguyên liệu bao gồm, ví dụ, α -olefin có số lượng nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 4. Ví dụ cụ thể về α -olefin như vậy bao gồm etylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-octen, 3-metyl-1-buten và 4-metyl-1-penten. Nằm trong số này, nguyên liệu α -olefin được ưu tiên để sử dụng theo sáng chế là etylen.

Oligome α -olefin dưới dạng sản phẩm là α -olefin được tạo ra bởi phản ứng oligome hoá (đime hoá tới pentame hoá) của nguyên liệu α -olefin nêu trên và khi etylen được dùng làm nguyên liệu, 1-buten, 1-hexen, 1-octen và 1-dexen, chúng là các oligome (đime tới pentame) của etylen, có thể được tạo ra. Nằm trong số này, 1-hexen là trime của etylen và/hoặc 1-octen là tetrame của etylen có thể được tạo ra với hiệu suất cao và độ chọn lọc cao.

Ngoài ra, trong trường hợp sử dụng etylen làm nguyên liệu, nguyên liệu có thể chứa các thành phần tạp chất khác với etylen. Các thành phần cụ thể bao gồm, ví dụ, metan, etan, nitơ, oxy, nước, axetylen, cacbon đioxit, cacbon monoxit, và hydro sulfua.

Đối với metan, etan và nitơ, tốt hơn nếu, hàm lượng của chúng bằng 0,1 %mol hoặc nhỏ hơn tính theo nguyên liệu etylen. đối với oxy, nước, axetylen, cacbon đioxit, cacbon monoxit và a chất chứa lưu huỳnh như hydro sulfua, tốt hơn nếu, hàm lượng của chúng 1%mol hoặc nhỏ hơn tính theo nguyên liệu etylen.

Chất xúc tác

Chất xúc tác để sử dụng theo sáng chế là không bị giới hạn cụ thể miễn rằng nó là chất xúc tác có khả năng mang lại phản ứng oligome hoá của nguyên liệu α -olefin và tạo ra oligome α -olefin, tuy nhiên chất xúc tác chứa hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) và hợp chất chứa nhôm (c) là được ưu tiên.

Chất xúc tác sử dụng hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nitơ (b) và hợp chất chứa nhôm (c) làm các thành phần cấu thành của chất xúc tác và là chất xúc tác trên cơ sở crom bao gồm các hợp phần có nguồn gốc từ các hợp chất này, là được ưu tiên hơn. Ngoài ra, xét trên khía cạnh nâng cao hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc đối với đích oligome α -olefin, được ưu tiên hơn nếu có chứa hợp chất chứa halogen (d) làm một thành phần cấu thành của chất xúc tác.

Hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a)

Kim loại có trong hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp phần chất xúc tác (a)") mà được ưu tiên sử dụng làm một thành phần cấu thành của chất xúc tác theo sáng chế, là không bị giới hạn cụ thể miễn rằng nó là một kim loại nhóm chuyển tiếp, tuy nhiên nằm trong số này, kim loại nhóm chuyển tiếp thuộc các nhóm 4 tới 6 trong bảng hệ thống tuần hoàn được ưu tiên sử dụng.

Đặc biệt, một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm crom, titan, zirconi, vanadi và hafni là được ưu tiên, crom hoặc titan là được ưu tiên hơn, và crom là được ưu tiên nhất.

Hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) là một hoặc nhiều hợp chất thường được thể hiện bằng công thức MeZ_n . Trong công thức MeZ_n , Me là nguyên tố kim loại nhóm chuyển tiếp, Z là nhóm vô cơ hoặc hữu cơ tùy ý hoặc nguyên tử mang điện âm, và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 6, tốt hơn là bằng 2 hoặc hơn. Khi n bằng 2 hoặc hơn, mỗi Z có thể là giống hoặc khác với mọi Z còn lại.

Nhóm hữu cơ bao gồm nhóm hydrocacbon có số lượng nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 1 đến 30, nó có thể có phần tử thay thế, và đặc biệt bao gồm, ví dụ, nhóm carbonyl, nhóm alkoxy, nhóm carboxyl, nhóm β -diketonat, nhóm β -ketocarboxyl, nhóm β -ketoeste, và nhóm amit.

Nhóm vô cơ bao gồm, ví dụ, nhóm tạo muối kim loại như nhóm axit nitric và nhóm axit sulfuric. Nguyên tử mang điện âm bao gồm, ví dụ, oxy và halogen. Đôi khi, hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) trong đó nguyên tử halogen được có mặt, không được bao hàm trong số các hợp chất chứa halogen (d).

Ví dụ cụ thể về hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp trong đó kim loại nhóm chuyển tiếp là crom (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp chất chứa crom") bao gồm crom(IV)-tert-butoxit, crom(III) axetylaxetonat, crom(III) trifloaxetylaxetonat, crom(III) hexafloraxetylaxetonat, crom(III) (2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionat), $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$ (trong đó Ph là nhóm phenyl), crom(II) axetat, crom(III) axetat, crom(III) 2-etylhexanoat, crom(III) benzoat, crom(III) naphthenat, crom(III) heptanoat, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$, crom clorua, crom clorua, crom bromua, crom bromua, crom iodua, crom iodua, crom florua, và crom florua.

Ví dụ cụ thể về hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp trong đó kim loại nhóm chuyển tiếp là titan (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp chất chứa titan") bao gồm TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , TiBrCl_3 , TiBr_2Cl_2 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ (trong công thức hoá học này, thf là tetrahydrofuran), $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4$, $\text{Ti}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4$, $\text{Ti}[(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_4$, $\text{Ti}[(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_4$, $\text{Ti}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_4$, $\text{Ti}[(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OSO}_3\text{C}_4\text{H}_9)_4$, TiCp_2Cl_2 , TiCp_2ClBr (trong công thức hoá học này, Cp là nhóm xyclopentadienyl; áp dụng tương tự đối hợp chất chứa ziriconi ở dưới), $\text{Ti}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_4$ và $\text{Ti}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$.

Ví dụ cụ thể về hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp trong đó kim loại nhóm chuyển tiếp là zirconi (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp chất chứa zirconi") bao gồm ZrCl_4 , ZrBr_4 , ZrI_4 , ZrBrCl_3 , ZrBr_2Cl_2 , $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4$, $\text{Zr}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4$, $\text{Zr}[(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_4$, $\text{Zr}[(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_4$, $\text{Zr}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_4$, $\text{Zr}[(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_4$, $\text{Zr}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{OSO}_3\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OSO}_3\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OSO}_3\text{C}_4\text{H}_9)_4$, ZrCp_2Cl_2 , ZrCp_2ClBr , $\text{Zr}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{ZrCl}_2(\text{HCOCFCOF})_2$ và $\text{ZrCl}_2(\text{CH}_3\text{COCFCOCH}_3)_2$.

Ví dụ cụ thể về hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp trong đó kim loại nhóm chuyển tiếp là hafini (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp chất chứa hafini") bao gồm đimetylsilylen bis{1-(2-metyl-4-isopropyl-4H-azulenyl)}hafini điclorua, đimetylsilylen bis{1-(2-metyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafini điclorua, đimetylsilylen bis[1-{2-metyl-4-(4-clophenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis[1-{2-metyl-4-(4-flophenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis[1-{2-metyl-4-(3-clophenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis[1-{2-metyl-4-(2.6-đimetylphenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis{1-(2-metyl-4,6-điisopropyl-4H-azulenyl)}hafini điclorua, điphenylsilylen bis{1-(2-metyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafini điclorua, metylphenylsilylen bis{1-(2-metyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafini điclorua, metylphenylsilylen bis[1-{2-metyl-4-(1-naphtyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis{1-(2-etyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}hafini điclorua, đimetylsilylen bis[1-{2-etyl-4-(1-antraxenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis[1-{2-etyl-4-(2-antraxenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis[1-{2-etyl-4-(9-phenantryl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylmetilen bis[1-{2-metyl-4-(4-biphenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylgermylene bis[1-{2-metyl-4-(4-biphenyl)-4H-azulenyl}]hafini điclorua, đimetylsilylen bis{1-(2-etyl-4-(3,5-đimetyl-4-trimetylsilylphenyl)-4H-azulenyl)}hafini điclorua, đimetylsilylen [1-{2-metyl-4-(4-biphenyl)-4H-azulenyl}][1-{2-metyl-4-(4-

biphenyl)indenyl}}hafini điclorua, đimetylsilylen {1-(2-etyl-4-phenyl-4H-azulenyl)}{1-(2-metyl-4.5-benzindenyl)}hafini điclorua, đimetylsilylen bis{1-(2-metyl-4-phenylindenyl)}hafini điclorua, đimetylsilylen bis{1-(2-metyl-4.5-benzindenyl)}hafini điclorua, và đimetylsilylen bis[1-{2-metyl-4-(1-naphtyl)indenyl}}hafini điclorua.

Một trong số các hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp này (a) có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp. Nằm trong số này hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a), hợp chất chứa crom là được ưu tiên, và nằm trong số các hợp chất chứa crom, crom(III) 2-ethylhexanoat là được ưu tiên hơn.

Hợp chất chứa nitơ (b)

Theo sáng chế, hợp chất chứa nitơ (b) (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp phần chất xúc tác (b)") mà được ưu tiên sử dụng làm một thành phần cấu thành của chất xúc tác, là không bị giới hạn cụ thể, nhưng bao gồm các amin, amit, imit, v.v..

Các amin bao gồm, ví dụ, hợp chất pyrol, và các ví dụ cụ thể về chúng bao gồm pyrol như pyrol, 2,4-đimetylpyrol, 2,5-đimetylpyrol, 2,5-đietylpyrol, 2,4-đietylpyrol, 2,5-đi-n-propylpyrol, 2,5-đi-n-butylpyrol, 2,5-đi-n-pentylpyrol, 2,5-đi-n-hexylpyrol, 2,5-đibenzylpyrol, 2,5-điisopropylpyrol, 2-metyl-5-etylpyrol, 2,5-đimetyl-3-etylpyrol, 3,4-đimetylpyrol, 3,4-điclopyrol, 2,3,4,5-tetraclopyrol, 2-axetylpyrol, indol, 2-metylindol và đipyrol được tạo ra bởi việc kết hợp hai vòng pyrol qua phân tử thay thế, và các dẫn xuất của chúng.

Các dẫn xuất này bao gồm, ví dụ, dẫn xuất pyrolit kim loại, và các ví dụ cụ thể về chúng bao gồm pyrolit nhôm như dietyl nhôm pyrolit, etyl nhôm đipyrolit, nhôm tripyrolit, dietyl nhôm(2,5-đimetylpyrolit), etyl nhôm bis(2,5-đimetylpyrolit), nhôm tris(2,5-đimetylpyrolit), dietyl nhôm (2,5-đietylpyrolit), etyl nhôm bis(2,5-đietylpyrolit) và nhôm tris(2,5-đietylpyrolit, natri pyrolit như natri pyrolit và natri (2,5-đimetylpyrolit), lithi pyrolit như lithi pyrolit và lithi (2,5-đimetylpyrolit), và kali pyrolit như kali pyrolit và kali (2,5-đimetylpyrolit).

Trong phần mô tả này, pyrolit nhôm không được bao hàm trong số các hợp chất chứa nhôm (c). Ngoài ra, hợp chất pyrol chứa halogen không được bao hàm trong số các hợp chất chứa halogen (d).

Các amin này cũng có thể là điphosphinoamin như bis(diethylphosphino-ethyl)amin, bis(diphenylphosphino-ethyl)amin, N,N-bis(diphenylphosphino)metylamin và N,N-bis(diphenylphosphino)isopropylamin.

Các amit bao gồm, ví dụ, axetamit, N-metylhexanamit, succinamit, maleamit, N-metylbenzamit, imidazol-2-carboxamit, di-2-tenoylamin, β -lactam, δ -lactam, ϵ -caprolactam, và các muối của chúng với kim loại thuộc nhóm 1, 2 hoặc 13 trong bảng hệ thống tuần hoàn.

Các imit bao gồm, ví dụ, 1,2-xyclohexandicarboxyimit, succinimit, phtalimit, maleimit, 2,4,6-piperidintrion, perhydroazexin-2,10-dion, và các muối của chúng với kim loại thuộc nhóm 1, 2 hoặc 13 trong bảng hệ thống tuần hoàn.

Các sulfonamit và sulfonimit bao gồm, ví dụ, benzensulfonamit, N-metylmetsulfonamit, N-metyltriflometylsulfonamit, và các muối của chúng với kim loại thuộc nhóm 1, 2 hoặc 13 trong bảng hệ thống tuần hoàn.

Một trong số các hợp chất chứa nitơ (b) này có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Theo sáng chế, nằm trong số này, các amin là được ưu tiên. Trong số tất cả các hợp chất nêu trên, hợp chất pyrol là được ưu tiên hơn, và 2,5-dimetylpyrol hoặc diethyl nhôm (2,5-dimetylpyrolit) là được ưu tiên hơn nữa.

Hợp chất chứa nhôm (c)

Hợp chất chứa nhôm (c) (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp phần chất xúc tác (c)") mà được ưu tiên sử dụng làm hợp phần chất xúc tác theo sáng chế, là không bị giới hạn cụ thể, nhưng bao gồm, ví dụ, hợp chất trialkyl nhôm, hợp chất alkoxyalkyl nhôm, hợp chất alkyl nhôm đã hydro hoá và hợp chất, aluminoxan.

Theo sáng chế, ví dụ về hợp chất alkyl nhôm đã halogen hoá có thể bao gồm hợp chất chứa nhôm (c) nhưng được bao hàm trong số các hợp chất chứa halogen (d) được mô tả dưới đây.

Hợp chất trialkyl nhôm bao gồm, ví dụ, trimetyl nhôm, trietyl nhôm, và triisobutyl nhôm. Hợp chất alkoxy nhôm bao gồm, ví dụ, dietyl nhôm etoxit.

Hợp chất alkyl nhôm đã hy đro hoá bao gồm, ví dụ, dietyl nhôm hydrua. Hợp chất aluminoxan bao gồm, ví dụ, metylaluminoxan và etylaluminoxan.

Một trong số các hợp chất chứa nhôm (c) này có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp. Nằm trong số này, hợp chất trialkyl nhôm là được ưu tiên, và trietyl nhôm là được ưu tiên hơn.

Hợp chất chứa halogen (d)

Để làm thành phần cấu thành của chất xúc tác theo sáng chế, tốt hơn nếu có mặt (d) hợp chất chứa halogen (dưới đây, đôi khi được gọi là "hợp phân chất xúc tác (d)"). Hợp chất chứa halogen (d) này là không bị giới hạn cụ thể, nhưng bao gồm, ví dụ, hợp chất alkyl nhôm halogenua, hợp chất chứa khung benzylclorua, hydrocacbon đã halogen hoá mạch thẳng chứa hai hoặc nhiều nguyên tử halogen và có số lượng nguyên tử cacbon bằng 1 hoặc hơn, và hydrocacbon đã halogen hoá dạng vòng chứa một hoặc nhiều nguyên tử halogen và có số lượng nguyên tử cacbon bằng 3 hoặc hơn.

Các hợp chất chứa halogen (d) bao gồm, ví dụ, hợp chất chứa alkyl nhôm halogenua như dietyl nhôm monoclorua, etyl nhôm sesquiclorua và etyl nhôm điclorua, benzyl clorua, (1-cloetyl)benzen, 2-metylbenzyl clorua, 3-metylbenzyl clorua, 4-metylbenzyl clorua, 4-etylbenzyl clorua, 4-isopropylbenzyl clorua, 4-tert-butylbenzyl clorua, 4-vinylbenzyl clorua, α -etyl-4-metylbenzyl clorua, α,α' -điclo-o-xylen, α,α' -điclo-m-xylen, α,α' -điclo-p-xylen, 2,4-đimetylbenzyl clorua, 2,5-đimetylbenzyl clorua, 2,6-đimetylbenzyl clorua, 3,4-đimetylbenzyl clorua, 2,3,5,6-tetrametylbenzyl clorua, 1-(clometyl)naphtalen, 1-(clometyl)-2-metylnaphtalen, 1,4-bis-clometyl-2,3-đimetylnaphtalen, 1,8-bis-clometyl-2,3,4,5,6,7-hexametylnaphtalen, 9-(clometyl)antraxen, 9,10-bis(clometyl)antraxen, 7-(clometyl)benzantraxen, 7-

clometyl-12-metyl benzantraxen, metylen clorua, clorofom, cacbon tetracloetua, 1,1-dicloetan, 1,2-dicloetan, 1,1,1-tricloetan, 1,1,2-tricloetan, 1,1,2,2-tetracloetan, pentacloetan, hexacloetan, 1,2,3-tricloxycyclopropan, 1,2,3,4,5,6-hexacloxyclohexan, và 1,4-bis(triclometyl)-2,3,5,6-tetraclobenzen.

Một trong số các hợp chất chứa halogen (d) này có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Theo sáng chế, tỷ lệ giữa các thành phần cấu thành tương ứng, tức là hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nitơ (b), hợp chất chứa nhôm (c) và hợp chất chứa halogen (d) là các hợp phần chất xúc tác được ưu tiên sử dụng làm chất xúc tác, là không bị giới hạn cụ thể, nhưng với mỗi mol hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a), hợp chất chứa nitơ (b) có mặt với lượng thường nằm trong khoảng từ 1 đến 50mol, tốt hơn là từ 2 đến 30mol, và hợp chất chứa nhôm (c) với lượng thường là nằm trong khoảng từ 10 đến 3000mol, tốt hơn là từ 70 tới 2000mol. Nếu tỷ lệ giữa hợp chất chứa nitơ (b) và/hoặc hợp chất chứa nhôm (c) so với hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) quá thấp, thì hoạt tính xúc tác sẽ thấp, trái lại nếu tỷ lệ này quá lớn, chi phí chất xúc tác sẽ tăng.

Trong trường hợp mà chất xúc tác chứa (d) hợp chất chứa halogen, hợp chất chứa halogen (d) có mặt với lượng thường nằm trong khoảng từ 1 đến 50mol, tốt hơn là từ 2 đến 30mol, trên 1 mol hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a).

Theo sáng chế, lượng chất xúc tác được sử dụng là không bị giới hạn cụ thể, nhưng khi xét theo lượng nguyên tố kim loại nhóm chuyển tiếp của hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a), thường nằm trong khoảng từ $1,0 \times 10^{-7}$ đến 0,5mol, tốt hơn là từ $5,0 \times 10^{-7}$ đến 0,2mol, tốt hơn nữa là từ $1,0 \times 10^{-6}$ đến 0,05mol, trên 1 lít dung môi được mô tả dưới đây.

Theo sáng chế, trong trường hợp sử dụng etylen làm α -olefin, tốt hơn, nếu phản ứng oligome hóa của etylen được thực hiện bằng cách sử dụng hợp chất chứa crom làm hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) và cho etylen tiếp xúc với hợp chất chứa crom làm hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) theo cách thức không có sự tiếp xúc trước đó của hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) với hợp chất chứa nhôm (c).

Nhờ cách thức tiếp xúc như vậy, phản ứng trime hoá của etylen có thể được thực hiện một cách có chọn lọc và 1-hexen là trime của etylen có thể được tạo ra với độ chọn lọc 90% hoặc hơn từ nguyên liệu etylen. Hơn thế nữa, trong trường hợp này, tỷ lệ của 1-hexen trong hexen có thể là 99% hoặc hơn.

Thuật ngữ "không có sự tiếp xúc trước đó của hợp chất chứa kim loại nhóm chuyển tiếp (a) với hợp chất chứa nhôm (c)" có nghĩa là không giới hạn thời điểm bắt đầu phản ứng oligome hóa của etylen, một cách thức như vậy cũng được duy trì ở lần cấp bổ sung tiếp sau của các thành phần etylen và chất xúc tác vào thiết bị phản ứng. Ngoài ra, cách thức tương tự cũng được thực hiện dưới dạng phản ứng kiểu từng mẻ.

Cách thức tiếp xúc dưới dạng phản ứng liên tục nêu trên bao gồm các phương pháp từ (1) tới (9) sau đây:

(1) phương pháp đưa đồng thời hợp phần chất xúc tác (c) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a), (b) và (d) vào thiết bị phản ứng;

(2) phương pháp cấp đồng thời hợp phần chất xúc tác (a) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (b) tới (d) vào thiết bị phản ứng;

(3) phương pháp cấp đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (b) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (c) và (d) vào thiết bị phản ứng;

(4) phương pháp cấp đồng thời hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (d) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (b) và (c) vào thiết bị phản ứng;

(5) phương pháp cấp đồng thời hợp phần chất xúc tác (c), hợp phần chất xúc tác (d) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (b) vào thiết bị phản ứng;

(6) phương pháp cấp đồng thời hợp phần chất xúc tác (a), hợp phần chất xúc tác (b) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (c) và (d) vào thiết bị phản ứng;

(7) phương pháp cấp đồng thời hợp phần chất xúc tác (b), hợp phần chất xúc tác (c) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (a) và (d) vào thiết bị phản ứng;

(8) phương pháp cấp đồng thời hợp phần chất xúc tác (a), hợp phần chất xúc tác (d) và hỗn hợp của các hợp phần chất xúc tác (b) và (c) vào thiết bị phản ứng; và

(9) phương pháp cấp đồng thời và độc lập các hợp phần chất xúc tác (a) tới (d) vào thiết bị phản ứng.

Mỗi hợp phần chất xúc tác nêu trên thường được hòa tan trong dung môi phản ứng được mô tả ở dưới để sử dụng trong phản ứng oligome hóa của etylen và sau đó cấp vào thiết bị phản ứng.

Dung môi phản ứng

Theo phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo sáng chế, phản ứng oligome hóa của α -olefin được thực hiện trong dung môi phản ứng.

Dung môi phản ứng là không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên hydrocacbon no được ưu tiên sử dụng. Tốt hơn, nếu hydrocacbon no này là hydrocacbon no mạch dài hoặc hydrocacbon no vòng béo, mỗi hydrocacbon no này có số lượng nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 3 đến 20, như butan, pentan, 3-metylpentan, n-hexan, n-heptan, 2-metylhexan, octan, xyclohexan, metylxyclohexan, 2,2,4-trimetylpentan và decalin.

Ngoài ra, hydrocacbon thơm như benzen, toluen, xylen, etylbenzen, mesitylen và tetralin, hoặc bản thân oligome α -olefin được tạo ra bởi phản ứng oligome hóa này, đặc biệt là, 1-hexen, đexen, v.v. được tạo ra khi trime hóa etylen, cũng có thể được sử dụng. Một trong số các dung môi này có thể được sử dụng một mình, hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều dung môi này cũng có thể được sử dụng.

Nằm trong số các dung môi này, xét trên khía cạnh có thể tránh được việc tạo ra hoặc kết tủa sản phẩm phụ polyme như polyetylen và hơn thế nữa, có thể có được hoạt tính xúc tác cao, hydrocacbon no mạch dài hoặc hydrocacbon vòng béo có số lượng nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 4 đến 10 được ưu tiên sử dụng. Đặc biệt, n-heptan hoặc xyclohexan là được ưu tiên, và n-heptan là được ưu tiên nhất.

Lượng dung môi phản ứng được sử dụng là không bị giới hạn cụ thể, tuy nhiên khi xét theo tỷ lệ khối lượng thì nó thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến

5,0 lần, tốt hơn là từ 1,0 đến 2,5 lần, so với lượng cấp nguyên liệu α -olefin được cấp vào thiết bị phản ứng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả cụ thể hơn ở dưới dựa vào các ví dụ. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ sau đây, chúng chỉ nhằm mục đích minh họa.

Ví dụ 1

Như được thể hiện trên Fig.1, trong quy trình có thiết bị phản ứng 10 kiểu trộn và khuấy hoàn toàn, thùng loại khí 20, cột tách etylen 30, cột tách chất có điểm sôi cao 40 và cột tách hexen 50, phản ứng oligome hóa liên tục [140°C, 71kg/cm² (7,0MPa)] của etylen được thực hiện.

Từ đường ống cấp thứ nhất 12, etylen chưa phản ứng đã tách ra trong thùng loại khí 20 và thùng tách etylen 30 được cấp liên tục vào phần pha lỏng của thiết bị phản ứng 10 bởi máy nén 60, cùng với etylen được cấp mới từ đường ống cấp etylen 12a. Ngoài ra, từ đường ống cấp thứ hai 13, n-heptan được thu hồi đã tách ra trong cột tách hexan 50 được cấp liên tục vào phần pha lỏng của thiết bị phản ứng 10.

Ngoài ra, dung dịch n-heptan chứa (a) crom(III) 2-ethylhexanoat và (b) 2,5-dimethylpyrrol từ đường ống cấp chất xúc tác 13a, và dung dịch n-heptan của (d) hexacloetan từ đường ống cấp chất xúc tác 13b qua đường ống cấp thứ hai 13, được cấp liên tục vào phần pha lỏng của thiết bị phản ứng 10. Ngoài ra, dung dịch n-heptan of (c) trietyl nhôm được cấp liên tục từ đường ống cấp thứ ba 14 vào phần pha lỏng của thiết bị phản ứng 10.

Theo sáng chế, chất xúc tác được cấp liên tục vào phần pha lỏng của thiết bị phản ứng 10 sao cho tỷ lệ mol giữa các thành phần tương ứng được cấp vào thiết bị phản ứng 10 sẽ là (a):(b):(c):(d)=1:25:80:5. Sau khi 2-ethylhexanol làm chất khử hoạt tính của chất xúc tác được bổ sung vào với lượng là 3 đương lượng so với trietyl nhôm (c) từ đường ống cấp chất khử hoạt tính 11a, sản phẩm phản ứng lỏng đã rút ra liên tục từ thiết bị phản ứng 10 được xử lý lần

lượt trong thùng loại khí 20, cột tách etylen 30, cột tách chất có điểm sôi cao 40 và cột tách hexan 50.

Khí đã trộn của khí etylen được đưa vào thiết bị phản ứng 10 và hơi đã bốc hơi thu được từ quá trình bốc hơi phần pha lỏng do nhiệt của quá trình polyme hoá được tạo ra bởi phản ứng oligome hóa của etylen bên trong thiết bị phản ứng 10 được cấp vào bộ trao đổi nhiệt kiểu nhiều ống thẳng đứng 110 qua ống dẫn 111 đã được bảo ôn nhiệt và giữ ẩm. Khí đã trộn này được cấp vào bộ trao đổi nhiệt 110 được làm mát bởi nước làm mát để cho nhiệt độ ra bằng 80°C, và phần ngưng lỏng lại được tuần hoàn và cấp vào thiết bị phản ứng 10 qua ống dẫn 114. Tỷ số nhiệt độ làm mát là 0,57 lần ($=80^{\circ}\text{C}/140^{\circ}\text{C}$), và tỷ lệ ngưng tụ là 0,3 lần.

Phần hợp phần khí thu được từ cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 110 được phân tách thành khí etylen và phần ngưng lỏng trong bộ tách khí-lỏng 120 mà hợp phần khí được cấp vào nó qua ống dẫn 112, và khí etylen được tuần hoàn và cấp vào phần pha lỏng (nằm bên dưới bề mặt phân giới khí-lỏng L với khoảng cách 0,4m) của thiết bị phản ứng 10 qua ống dẫn 113, máy thổi khí 130 và ống dẫn 12. Tại thời điểm này, vận tốc dài của khí thực tế của các phân pha khí của thiết bị phản ứng 10 và bộ tách khí-lỏng 120 lần lượt là khoảng 1,3cm/giây và khoảng 1,2 cm/giây.

Sau khi vận hành trong 130 ngày, máy thổi khí 130 được mở ra và được kiểm tra, và điều đã được xác nhận bằng mắt thường là bộ phận nén khí và bộ lọc hút của máy thổi khí 130 hầu như không bị đóng cáu. Trong quá trình vận hành trong 130 ngày, mức chênh áp của bộ lọc hút của máy thổi khí 130 không tăng.

Ví dụ 2

Quy trình này được thực hiện hoàn toàn theo cách tương tự ở Ví dụ 1, chỉ khác là nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt 110 bằng khoảng 60°C và vận tốc dài của khí thực tế của các phân pha khí của thiết bị phản ứng 10 và bộ tách khí-lỏng 120 lần lượt bằng khoảng 0,6 cm/giây và khoảng 0,5 cm/giây. Tỷ số nhiệt độ làm mát là 0,43 lần ($=60^{\circ}\text{C}/140^{\circ}\text{C}$), và tỷ lệ ngưng tụ là 0,4 lần.

Sau khi vận hành trong 50 ngày, máy thổi khí 130 được mở ra và được kiểm tra, và điều đã được xác nhận bằng mắt thường là bộ phận nén khí và bộ lọc hút của máy thổi khí 130 hầu như không bị đóng cáu. Trong quá trình vận hành trong 50 ngày, mức chênh áp của bộ lọc hút của máy thổi khí 130 không tăng.

Ví dụ so sánh 1

Quy trình này được thực hiện hoàn toàn theo cách tương tự ở Ví dụ 1, chỉ khác là nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt 110 bằng khoảng 105°C và vận tốc dài của khí thực tế của các phân pha khí của thiết bị phản ứng 10 và bộ tách khí-lỏng 120 lần lượt là khoảng 1,0cm/giây và khoảng 1,1cm/giây. Tỷ số nhiệt độ làm mát là 0,75 lần ($=105^{\circ}\text{C}/140^{\circ}\text{C}$), và tỷ lệ ngưng tụ là 0,2 lần.

Do mức chênh áp của bộ lọc hút của máy thổi khí 130 tăng theo thời gian, nên quá trình vận hành được dừng lại ở ngày thứ 30 tính từ ngày bắt đầu phản ứng, và máy thổi khí 130 được mở ra và được kiểm tra, và điều đã được xác nhận bằng mắt thường là polyetylen bị bám vào bộ phận nén khí của máy thổi khí 130 và polyetylen đã tích tụ dày trên bộ lọc hút của máy thổi khí 130.

Mặc dù sáng chế đã được mô tả chi tiết và có viện dẫn tới các phương án cụ thể của nó, song điều rõ ràng đối với các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này là các biến đổi và các cải biến khác nhau có thể được tạo ra mà không nằm ngoài phạm vi và tinh thần của sáng chế. Đơn này dựa trên cơ sở đơn yêu cầu cấp patent Nhật bản nộp ngày 22/9/2014 (Đơn No. 2014-192686).

Các số chỉ dẫn

- 10 Thiết bị phản ứng
- 10a Máy khuấy
- 10b Máy phun mù
- 20 Thùng loại khí
- 30 Cột tách etylen
- 40 Cột tách chất có điểm sôi cao
- 50 Cột tách hexen
- 60 Máy nén

- 100 Hệ thống ngưng tụ hồi lưu
- 110 Bộ trao đổi nhiệt
- 120 Bộ tách khí-lỏng
- 130 Máy thổi khí

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin để sản xuất oligome α -olefin bằng cách thực hiện phản ứng oligome hoá α -olefin trong dung môi phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác trong thiết bị phản ứng, phương pháp sản xuất oligome α -olefin này bao gồm các bước:

đưa phân khí của phân pha khí bên trong thiết bị phản ứng này vào bộ trao đổi nhiệt, và tuần hoàn và cấp, vào thiết bị phản ứng này, phần ngưng lỏng và khí không ngưng thu được từ cửa ra của bộ trao đổi nhiệt thông qua việc làm mát trong bộ trao đổi nhiệt, trong đó

nhiệt độ của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 110 đến 150°C và nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C.

2. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 1, trong đó nhiệt độ ra của bộ trao đổi nhiệt nằm trong khoảng từ 55 đến 90°C.

3. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nhiệt độ ra (°C) của bộ trao đổi nhiệt lớn hơn nhiệt độ (°C) của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng từ 0,35 tới 0,70 lần.

4. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 3, trong đó nhiệt độ ra (°C) của bộ trao đổi nhiệt lớn hơn nhiệt độ (°C) của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng từ 0,40 tới 0,65 lần.

5. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 4, trong đó nhiệt độ ra (°C) của bộ trao đổi nhiệt lớn hơn nhiệt độ (°C) của phân pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng từ 0,45 tới 0,60 lần.

6. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó nhiệt độ của phần pha lỏng bên trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 120 đến 150°C.
7. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó chất xúc tác chứa hợp chất kim loại nhóm chuyển tiếp (a) và hợp chất chứa nhôm (c).
8. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 7, trong đó hợp chất chứa nhôm (c) là trietyl nhôm.
9. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm 7 hoặc 8, trong đó hợp chất kim loại nhóm chuyển tiếp (a) là hợp chất chứa crom.
10. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 tới 9, trong đó chất xúc tác này còn chứa hợp chất chứa nitơ (b).
11. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 tới 10, trong đó chất xúc tác này còn chứa hợp chất chứa halogen (d).
12. Phương pháp sản xuất oligome α -olefin theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 11, trong đó α -olefin là etylen.

Fig. 1

