



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0053276

(51)^{2020.01} **B01J 31/04; C07C 2/32; C07C 11/107; (13) B**
B01J 31/02; B01J 31/14

(21) 1-2022-01803

(22) 06/09/2019

(86) PCT/RU2019/000626 06/09/2019

(87) WO/2021/045641 11/03/2021

(45) 25/11/2025 452

(43) 26/09/2022 414A

(73) PUBLIC JOINT STOCK COMPANY "SIBUR HOLDING" (RU)

Eastern Industrial Area, building 30, Block 1, N 6, Tyumen Region, g. Tobolsk,
626150, Russia Federation

(72) ARKATOV, Oleg Leonidovich (RU); LENEV, Denis Alekseevich (RU);

BOGOMOLOVA, Mariia Nikolaevna (RU); LIPSKIKH, Maxim Vladimirovich
(RU); MINEVITSKAYA, Alexandra Yurievna (RU).

(74) CÔNG TY TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN TƯ VẤN ĐẦU TƯ VÀ SỞ HỮU TRÍ TUỆ
INTERFIVE (INTERFIVE CO., LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỆ XÚC TÁC ĐỂ OLIGOME HÓA OLEFIN

(21) 1-2022-01803

(57) Sáng chế đề cập đến lĩnh vực oligome hóa olefin để tạo ra các alpha-olefin, cụ thể là hexen-1 được sử dụng để tạo ra polyetylen mật độ thấp tuyến tính và polyetylen mật độ cao, polyhexen, v.v. Phương pháp được đề xuất để điều chế hệ xúc tác để oligome hóa olefin, cụ thể là, trime hóa, bao gồm các bước A) trộn trước một nguồn crom và một phối tử chứa nitơ trong dung môi hydrocacbon để tạo thành chế phẩm trộn sẵn; và B) trộn chế phẩm trộn sẵn với ít nhất một chất kích hoạt, trong đó việc trộn ở bước B được thực hiện trong điều kiện dòng chảy tầng hoặc dòng chảy chuyển tiếp giữa dòng chảy tầng và dòng chảy rối. Các phương án thực hiện khác nhau của phương pháp đã được mô tả. Hệ xúc tác trước đó có thể được chiếu xạ vi sóng (chiếu xạ UHF) trong dung môi hydrocacbon. Sáng chế cung cấp sự tăng tính ổn định của hệ xúc tác và giảm mức tiêu thụ các thành phần ban đầu của hệ xúc tác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực oligome hóa olefin để tạo ra alpha-olefin, cụ thể là, hexen-1 được sử dụng để tạo ra polyetylen mật độ thấp tuyến tính và polyetylen mật độ cao, polyhexen, v.v.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực điều chế hệ xúc tác có chứa crom và việc sử dụng chúng để sản xuất hydrocacbon, cụ thể là, oligome olefin.

Hệ xúc tác cho quá trình oligome hóa olefin thông thường, cụ thể là để trime hóa chọn lọc etylen thành hexen-1, được mô tả rộng rãi trong các tài liệu. Chúng thường chứa nguồn crom, phối tử, và chất kích hoạt, được trộn với nhau trong dung môi hydrocacbon trước khi được sử dụng để oligome hóa olefin.

Các phương pháp khác nhau để điều chỉnh hệ xúc tác này và các phương pháp để điều chế chúng, được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, đều hướng đến cải thiện hoạt tính và tính chọn lọc của những hệ này trong quá trình oligome hóa, cụ thể là, giảm thiểu sự hình thành các sản phẩm phụ oligome và polyme.

Ví dụ, sự oligome hóa có thể được thúc đẩy và hoạt tính của hệ xúc tác tương ứng có thể tăng nhờ cung cấp hydro vào lò phản ứng oligome hóa, nhờ vậy mà quá trình oligome hóa có thể được kiểm soát bằng cách bổ sung hydro, do đó làm giảm lượng polyme sản phẩm phụ thu được (xem WO2016105227).

Các đặc tính về hiệu suất của hệ xúc tác có thể thay đổi, ví dụ, bằng cách thay đổi tỷ lệ các thành phần của nó hoặc bằng cách giảm thiểu hàm lượng nước trong nguyên liệu ban đầu, bao gồm cả các nguyên liệu ban đầu cho hệ xúc tác và cũng như là trong nguyên liệu nạp cho quá trình oligome hóa.

Theo đó, tài liệu US7157612 mô tả việc tăng gần gấp năm lần hoạt tính của hệ xúc

tác có thể đạt được bằng cách thay đổi tỷ lệ crom:trietyl nhôm.

Các tài liệu WO2016105227 và WO2013089963 cho thấy khả năng phản ứng của hệ xúc tác để oligome hóa olefin giảm khi có nước; do vậy, tốt hơn là sử dụng các hợp chất không bị thủy phân làm thành phần của hệ xúc tác, ví dụ, hợp chất alkyl nhôm hoặc các dẫn xuất của nó. Trong trường hợp này, khả năng phản ứng của hệ xúc tác và/ hoặc năng suất thành phẩm của nó tăng. Việc sử dụng các alkyl kim loại dẫn đến giảm sản lượng olefin mong muốn.

Các tác giả của sáng chế trước đây đã chỉ ra rằng sự cải thiện đáng kể các đặc tính của hệ xúc tác để oligome hóa olefin có thể đạt được bằng cách sử dụng chất kích hoạt đã được chiếu xạ vi sóng, cụ thể là, các hợp chất alkyl nhôm hoặc hỗn hợp của nó (xem tài liệu WO2011093748). Các tác giả của sáng chế cũng đã chỉ ra rằng việc sử dụng các hợp chất kẽm trong hệ xúc tác có chứa chất kích hoạt đã được chiếu xạ vi sóng có thể cải thiện hiệu suất xúc tác (xem tài liệu WO2016105227).

Sự tương tự gần nhất với sáng chế được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật là phương pháp cải tiến hiệu suất xúc tác trong quá trình trime hóa etylen thành hexen-1, như được mô tả trong tài liệu WO2015101959, phương pháp bao gồm: trộn trước một phối tử và một nguồn crom trong dung môi hydrocacbon để tạo thành chế phẩm đã được trộn sẵn; kích hoạt chế phẩm đã được trộn trước với chất kích hoạt để tạo thành chế phẩm đã được kích hoạt sẵn, tiếp theo là trộn (khuấy) chế phẩm đã được kích hoạt trước trong thời gian từ 1 phút đến 18 giờ. Tài liệu WO2015101959 mô tả việc trộn chế phẩm đã được kích hoạt trước như vậy trong khoảng thời gian nói trên sẽ làm tăng hoạt tính của hệ xúc tác lên gấp hai lần. Cần lưu ý rằng việc đạt được hiệu quả yêu cầu, tức là làm tăng hoạt động xúc tác, chỉ được xác nhận với những hệ mà ở đó phối tử là (phenyl)₂PN(isopropyl)P(phenyl)NH(isopropyl) (được gọi là nhóm PHPNH).

Các tác giả của sáng chế, khi nghiên cứu các phương pháp để điều chế các hệ xúc tác khác nhau cho quá trình oligome hóa olefin, cụ thể là, trime hóa etylen, đã quan sát thấy trước đó sự hình thành kết tủa, khối lượng của nó là khác nhau trong các thử nghiệm riêng lẻ.

Khi nghiên cứu về việc sử dụng phương pháp sản xuất được mô tả trong WO2015101959 trực tiếp cho các hệ xúc tác dựa trên một phối tử pyrol, cũng như là cho hệ xúc tác đã được bộc lộ trước đó bởi các tác giả, đó là chế phẩm có một nguồn crom, một phối tử và một chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng (bức xạ UHF) trong dung môi hydrocacbon, các tác giả nhận thấy là việc trộn như ở trên nếu vượt quá khoảng thời gian từ 1 phút đến 18 giờ sẽ dẫn đến sự tạo thành khối lượng kết tủa đáng kể. Đồng thời, một nghiên cứu chi tiết hơn đã cho thấy khối lượng kết tủa tăng đáng kể nếu tăng thời gian và/ hoặc cường độ trộn.

Vì vậy, điểm bất lợi của phương pháp đã được biết đến theo WO2015101959 là sự giảm đáng kể nồng độ của hợp chất có hoạt tính xúc tác trong dung dịch xúc tác tạo thành, dẫn đến việc tăng các mức tiêu thụ đối với dung dịch xúc tác tạo thành cần thiết cho quá trình oligome hóa và, kết quả là, tăng mức tiêu thụ các thành phần ban đầu của hệ xúc tác.

Các tác giả của sáng chế nhận thấy là sự giảm thiểu và thậm chí là sự loại bỏ hoàn toàn kết tủa nói trên có thể đạt được bằng cách sử dụng phương pháp trộn hiệu quả các thành phần của hệ xúc tác để oligome hóa olefin. Phương pháp được đề xuất làm giảm thiểu và, trong một vài trường hợp, thậm chí loại bỏ hoàn toàn sự tạo thành kết tủa không mong muốn

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất một phương pháp hiệu quả để điều chế hệ xúc tác cho quá trình oligome hóa olefin, đem lại sự giảm thiểu kết tủa không mong muốn.

Kết quả kỹ thuật (hiệu quả kỹ thuật) của sáng chế tập trung vào giảm thiểu sự kết tủa, và kết quả là, tăng nồng độ của hợp chất có hoạt tính xúc tác trong dung dịch xúc tác thu được, việc giảm mức tiêu thụ của dung dịch xúc tác thu được cần thiết cho quá trình oligome hóa và, theo đó, giảm mức tiêu thụ của các thành phần ban đầu cho hệ xúc tác.

Một kết quả kỹ thuật (hiệu quả kỹ thuật) nữa của sáng chế là tập trung vào việc làm tăng đáng kể tính ổn định của hệ xúc tác, biểu thị bằng việc không có kết tủa trong một thời gian dài, ví dụ, trong ít nhất 180 ngày.

Một kết quả kỹ thuật khác nữa là việc giảm tải cho thiết bị lọc và giảm thiểu nguy cơ giảm lưu lượng đầu vào của các đồng hồ đo lưu lượng và máy bơm bơm dung dịch xúc tác, bao gồm cả lò phản ứng oligome hóa.

Vấn đề kỹ thuật được giải quyết và kết quả kỹ thuật đạt được bằng cách thực hiện phương pháp điều chế hệ xúc tác để oligome hóa olefin, bao gồm các bước sau:

A) trộn trước ít nhất một nguồn crom và ít nhất một phối tử chứa nitơ trong ít nhất một dung môi hydrocacbon để tạo thành chế phẩm trộn sẵn; và

B) trộn chế phẩm trộn sẵn với ít nhất một chất kích hoạt,

khác biệt ở chỗ quy trình trộn ở bước B) được thực hiện trong điều kiện dòng chảy tầng hoặc trong điều kiện dòng chảy chuyển tiếp giữa dòng chảy tầng và dòng chảy rối.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các giải pháp kỹ thuật bộc lộ bản chất của sáng chế được làm rõ với tham chiếu từ Fig 1 đến 6.

FIG. 1 là sơ đồ khối hiển thị trình tự của phương pháp theo Ví dụ 1.

FIG. 2 là sơ đồ khối hiển thị trình tự của phương pháp theo Ví dụ 2.

FIG. 3 là sơ đồ khối hiển thị trình tự của phương pháp theo Ví dụ 3.

FIG. 4 là sơ đồ khối hiển thị trình tự của phương pháp theo Ví dụ 5.

FIG. 5 cho thấy hình ảnh chứng minh thiết bị bị bít lại do kết tủa.

FIG. 6 cho thấy hình ảnh chứng minh thiết bị bị bít lại do kết tủa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần mô tả các phương án khác nhau của sáng chế được đưa ra dưới đây.

Theo sáng chế, quá trình oligome hóa olefin bao gồm việc cho tương tác, trong điều kiện oligome hóa, một nguyên liệu nạp chứa olefin ban đầu với hệ xúc tác chứa ít nhất: 1)

một nguồn crom, 2) một phối tử chứa nitơ, và 3) một chất kích hoạt.

Theo sáng chế, hệ xúc tác được điều chế bằng cách trộn nguồn crom và phối tử chứa nitơ trong dung môi hydrocacbon để tạo thành chế phẩm trộn sẵn (bước A), tiếp theo là trộn chế phẩm trộn sẵn với chất kích hoạt (bước B).

Cần thiết là quy trình trộn ở bước B phải được thực hiện trong điều kiện dòng chảy tầng hoặc dòng chảy chuyển tiếp giữa dòng chảy tầng và dòng chảy rối.

Thuật ngữ "dòng chảy tầng" được sử dụng ở đây có nghĩa là sự chuyển động chất lỏng có trật tự, ở đó chất lỏng di chuyển dưới dạng các lớp song song với hướng của dòng chảy và được đặc trưng bởi số Reynolds, Re_{kr} , không vượt quá 2300 (xem, ví dụ, A.G. Kasatkin: *The main processes and apparatuses of chemical technology*. - M.: Alliance, 2004. - trang 40-42, "Modes of Fluid Movement").

Thuật ngữ "dòng chảy rối" được sử dụng ở đây có nghĩa là sự chuyển động chất lỏng mất trật tự, trong đó các hạt chất lỏng riêng lẻ di chuyển dọc theo các đường đi bị vướng víu, hỗn loạn, trong khi toàn bộ khối chất lỏng di chuyển theo một hướng. Dòng chảy này được đặc trưng bởi số Reynolds, Re_{kr} , ít nhất là 10000 (ibid.).

Dòng chảy có số Reynolds, Re_{kr} , từ 2300 đến 10000 là sự chuyển tiếp giữa dòng chảy tầng và dòng chảy rối.

Quy trình trộn ở bước A có thể được thực hiện theo bất kỳ cách thức nào, bao gồm cả dòng chảy rối; tuy nhiên, việc trộn ở bước A trong điều kiện dòng chảy tầng hoặc dòng chảy chuyển tiếp giữa dòng chảy tầng và dòng chảy rối được ưu tiên, mặc dù ở bước này thì điều kiện nói trên là không bắt buộc.

Các tác giả của sáng chế nhận thấy là việc trộn một chất kích hoạt với các thành phần khác của hệ xúc tác nên được tiến hành trong trạng thái tĩnh (không có sự đảo trộn tác động), tức là không có đột biến về áp suất và vận tốc. Điều này mang lại hệ xúc tác có hoạt tính và tính chọn lọc cao mà không làm mất đi thành phần hoạt tính có thể bị kết tủa với một lượng đáng kể. Không bị ràng buộc bởi bất kỳ lý thuyết nào, các tác giả tin rằng phương thức trộn nên dựa vào hoạt tính của chất kích hoạt được sử dụng. Cụ thể là, người ta cho là nếu hoạt tính của chất kích hoạt được sử dụng càng cao, phương thức động càng nên ít áp

dùng cho việc trộn các thành phần của hệ xúc tác.

Ở khía cạnh này, hoạt tính của chất kích hoạt nên được hiểu là khả năng của chất kích hoạt làm tăng hoạt tính của hệ xúc tác và mang lại hiệu quả về tính chọn lọc của quá trình xúc tác.

Để đạt được kết quả kỹ thuật theo yêu cầu, số Reynolds, Re_{kr} , trong quy trình trộn ở bước B, không nên vượt quá 8000, tốt hơn là không vượt quá 4000, tốt hơn nữa là không vượt quá 3500, tốt hơn nữa là không vượt quá 2500, cụ thể là, không vượt quá 2300, và tốt nhất là khi số Reynolds, Re_{kr} , dao động trong khoảng giữa 1500 và 3000.

Phạm vi tối ưu nhất của số Reynolds cho quy trình trộn ở bước B (trong khoảng nói trên) nhằm làm giảm thiểu hoặc loại bỏ hoàn toàn kết tủa có thể được lựa chọn dựa trên hoạt tính của chất kích hoạt được sử dụng và thời gian trộn các thành phần. Do đó, các tác giả tin là hoạt tính chất kích hoạt được sử dụng càng cao, việc trộn ở giá trị số Reynolds thấp càng nên được ưu tiên. Trong trường hợp này, mong muốn là làm giảm thời gian trộn các thành phần khi tăng số Reynolds (trong phạm vi được chỉ định).

Thời gian trộn các thành phần của hệ xúc tác ở bước A có thể là bất kỳ thời hạn nào.

Việc trộn các thành phần của hệ xúc tác ở bước B được tiến hành không vượt quá 30 phút, tốt hơn là không vượt quá 10 phút, tốt hơn nữa là không vượt quá 8 phút. Khi chất kích hoạt sử dụng được chiếu xạ vi sóng, tốt hơn là việc trộn ở bước B được tiến hành không vượt quá 6 phút, tốt hơn nữa là không vượt quá 1 phút, và thậm chí tốt hơn nữa là ít hơn 30 giây.

Ngoài ra, các tác giả nhận thấy là kết quả kỹ thuật biểu thị việc giảm thiểu và thậm chí là loại bỏ hoàn toàn kết tủa của các sản phẩm phụ có thể đạt được bằng cách kiểm soát lưu lượng các thành phần của hệ xúc tác đến bước B của quá trình trộn.

Có thể thấy rằng ở cùng tốc độ dòng chảy của các thành phần hệ xúc tác được trộn hoặc ở tốc độ cấp liệu chất kích hoạt cao hơn so với tốc độ cấp liệu chế phẩm trộn sẵn, có khả năng giảm thiểu việc kết tủa của các sản phẩm phụ ở phạm vi rộng.

Trong đó, tốt hơn là tốc độ cấp liệu của tất cả các thành phần của hệ xúc tác là giống nhau hoặc tỉ lệ tốc độ cấp liệu giữa chất kích hoạt và chế phẩm trộn sẵn được điều chế ở

bước A là từ 1:1 đến 17:1, tốt hơn nữa là từ 3:1 đến 15:1, và tốt nhất là từ 4:1 đến 10:1.

Theo sáng chế, nguồn crom có thể là (các) hợp chất crom hữu cơ và/ hoặc vô cơ. Mức độ oxi hóa crom ở các hợp chất có thể khác nhau và có thể là +1, +2, +3, +4, +5 hoặc +6. Nhìn chung, nguồn crom là một hợp chất có công thức chung là CrX_n , trong đó các nhóm X có thể giống hoặc khác nhau, và n là một số nguyên từ 1 đến 6. Các nhóm X có thể là các chất thay thế hữu cơ hoặc vô cơ.

Chất thay thế hữu cơ X có thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon và có thể là nhóm alkyl, nhóm alkoxy, nhóm cacboxy, nhóm axetylaxetonat, nhóm amin, nhóm amido, v.v.

Các chất thay thế vô cơ X thích hợp là halid, sunfat, v.v.

Các ví dụ về nguồn crom bao gồm crom(III) clorua, crom(III) axetat, crom(III) 2-ethylhexanoat, crom(III) axetylaxetonat, crom(III) pyrrolide, crom(II) axetat, crom(VI) diclorua dioxit(CrO_2Cl_2), v.v.

Phối tử chứa nitơ tạo thành một phần của hệ xúc tác là hợp chất hữu cơ bao gồm một gốc vòng pyrol, tức là một vòng thơm năm cạnh có một nguyên tử nitơ. Các phối tử chứa nitơ thích hợp là, nhưng không bị giới hạn ở, pyrol, 2,5-dimethylpyrol, liti pyrrolide ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NLi}$), 2-ethylpyrol, 2-allylpyrol, indol, 2-metylindol, 4,5,6,7-tetrahydroindol. Pyrol hoặc 2,5-dimethylpyrol được ưu tiên hơn cả.

Alkyl nhôm có thể là hợp chất alkyl nhôm, cũng như là hợp chất alkyl nhôm đã được halogen hóa, hợp chất alkoxyalkyl nhôm, và hỗn hợp của chúng. Để làm tăng tính chọn lọc của hệ xúc tác ưu tiên sử dụng các hợp chất nói trên mà không tiếp xúc với nước (không bị thủy phân), được thể hiện bằng các công thức chung: AlR_3 , AlR_2Hal , AlRHal_2 , AlR_2OR , AlRHalOR và/ hoặc $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Hal}_3$, trong đó R là nhóm alkyl và Hal là nguyên tử halogen. Các hợp chất alkyl nhôm thích hợp bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, trietyl nhôm, dietyl nhôm clorua, tripropyl nhôm, triisobutyl nhôm, dietyl nhôm etoxit và/ hoặc etyl nhôm sesqui clorua, hoặc hỗn hợp của chúng. Trietyl nhôm hoặc hỗn hợp của trietyl nhôm và dietyl nhôm clorua được ưu tiên hơn cả.

Hiệu quả kỹ thuật lớn nhất, biểu thị bằng việc giảm thiểu và thậm chí là loại bỏ hoàn toàn kết tủa của các sản phẩm phụ, có thể quan sát được khi hệ xúc tác được điều chế bằng

phương pháp theo yêu cầu, sử dụng chất kích hoạt chịu sự chiếu xạ vi sóng. Chất kích hoạt ưu tiên sử dụng là hợp chất alkyl nhôm hoặc hỗn hợp của các hợp chất alkyl nhôm được chiếu xạ vi sóng; tốt hơn nữa là sử dụng trietyl nhôm được chiếu xạ vi sóng, và thậm chí tốt hơn nữa là sử dụng hỗn hợp trietyl nhôm và dietyl nhôm clorua được chiếu xạ vi sóng.

Hợp chất alkyl nhôm có thể chịu sự chiếu xạ vi sóng ở dạng hợp chất như, tốt hơn là ở trạng thái tập hợp lỏng, hoặc như là một dung dịch trong dung môi hydrocacbon, ví dụ, ở dạng các phân đoạn hydrocacbon hexan, xiclohexan, C10-C12.

Trong quá trình chiếu xạ, cần thiết là các thành phần của hệ xúc tác, chịu sự hoạt hóa, phải ở trong một cái bình trong suốt đối với bức xạ vi sóng, ví dụ, trong bình làm bằng thủy tinh, nhựa dẻo, hoặc polypropylen.

Tần số của bức xạ vi sóng được sử dụng có thể dao động trong khoảng từ 0,3 đến 20 GHz. Đặc biệt ưu tiên sử dụng bức xạ vi sóng với tần số 2,45 GHz, không gây nhiễu điện từ và được sử dụng rộng rãi trong các nguồn bức xạ vi sóng gia dụng và công nghiệp.

Công suất định danh của bức xạ vi sóng dao động trong khoảng 1 W đến 5000 W trên 1g alkyl nhôm đã sử dụng tính theo nguyên tố nhôm.

Công suất của bức xạ vi sóng được sử dụng ở đây có nghĩa là tổng năng lượng của sóng điện từ truyền qua một bề mặt nhất định trong một đơn vị thời gian (Great Soviet Encyclopedia, xuất bản lần 3, Tập 20. - M.: Sovetskaya Entsiklopediya, 1975. - trang 435, cột 1293, dòng 18-34, "Radiation flux"), và tần số bức xạ vi sóng có nghĩa là số dao động của điện trường và từ trường của sóng điện từ trong một đơn vị thời gian (Great Soviet Encyclopedia, xuất bản lần 3, Tập 30 30. - M.: Sovetskaya Entsiklopediya, 1978. - trang 67, cột 189 - trang 68, cột 192, "Electromagnetic waves").

Để có kết quả tốt nhất, thời gian của việc xử lý vi sóng nên là từ 20 giây đến 20 phút, tốt hơn là là 15 phút. Thời gian lâu hơn 20 phút thường không cung cấp thêm các đặc tính có lợi của hệ xúc tác tạo thành. Sự chiếu xạ ít hơn 20 giây không đủ để tạo ra thay đổi đáng kể đặc tính của các thành phần chịu sự hoạt hóa, do đó dẫn đến gia tăng không đủ hoạt tính và/ hoặc tính chọn lọc của hệ xúc tác tạo thành.

Việc trộn alkyl nhôm được kích hoạt bởi sự chiếu xạ vi sóng với nguồn crom và phối

từ chứa nito nên được tiến hành không quá 5 phút sau khi kết thúc chiếu xạ, tốt hơn là không quá 3 phút, tốt hơn nữa là không quá 1 phút sau khi kết thúc chiếu xạ.

Theo sáng chế, hệ xúc tác nói trên có thể còn bao gồm cả hợp chất kẽm.

Hợp chất kẽm có thể sử dụng dưới dạng một hợp chất đơn lẻ hoặc dưới dạng hỗn hợp với các hợp chất khác, ví dụ, làm dung dịch trong hydrocacbon.

Hợp chất kẽm hoặc hỗn hợp của các hợp chất đó có thể được bổ sung trực tiếp vào hệ xúc tác ở bước điều chế nó hoặc cho riêng rẽ vào lò phản ứng oligome hóa.

Hợp chất kẽm được sử dụng làm chất kích hoạt bổ sung cho trung tâm xúc tác, cụ thể là, crom. Ưu tiên sử dụng hợp chất kẽm trong điều kiện không có bức xạ có thể nhìn thấy và tia cực tím để làm tăng tính ổn định của nó.

Hợp chất kẽm có thể là kim loại kẽm, cặp đôi kẽm – đồng, kẽm hoạt hóa, các hợp chất alkyl kẽm, cụ thể là dimetyl-, dietyl- và dibutyl kẽm, các hợp chất aryl kẽm, như là diphenyl- và ditolyl kẽm, các amit kẽm, cụ thể là các pyrrolide kẽm và các phức hợp kẽm-porphyrin, kẽm oxy hóa (bao gồm focmat, axetat, axetat cơ bản, 2-ethylhexanoat và các kẽm cacboxylat khác), kẽm halid, cụ thể là, kẽm clorua khan, hoặc hỗn hợp của chúng. Ưu tiên sử dụng các hợp chất kẽm mà có thể hòa tan trong các dung môi được sử dụng trong quá trình oligome hóa.

Tỷ lệ kẽm:crom có thể thay đổi và dao động trong khoảng từ 2:1 đến 100:1, tốt hơn là từ 5:1 đến 50:1.

Ngoài ra, alkyl nhôm được kích hoạt bằng sự chiếu xạ vi sóng có thể được đưa dần vào bước B trộn cùng các thành phần khác của hệ xúc tác trực tiếp từ thùng tiếp xúc với sự chiếu xạ vi sóng, do đó thời gian trộn có thể là bất kỳ thời gian nào thuận tiện, trong thời gian đó thành phần được chiếu xạ không mất các đặc tính riêng biệt đạt được trong điều kiện chiếu xạ vi sóng. Việc trộn ở bước B được thực hiện tốt hơn là không vượt quá 6 phút, tốt hơn nữa là ít hơn 1 phút, thậm chí tốt hơn nữa là ít hơn 30 giây.

Ở đây, thời gian trộn nên được hiểu là thời gian đủ để cho tất cả các thành phần của hệ xúc tác, ban đầu ở vị trí tách biệt với nhau, tạo thành một hỗn hợp đồng nhất.

Các thành phần được trộn trong một đường ống hoặc bất kỳ thiết bị trộn phù hợp nào đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, ví dụ, trong thiết bị sủi bọt, ống trộn tĩnh, thùng có thiết bị trộn. Ở khía cạnh này, thiết bị trộn nghĩa là cấu trúc để trộn cưỡng bức các dòng chảy của các chất khác nhau dưới tác động của một xung được truyền tới môi trường trộn từ bất kỳ thiết bị trộn nào đã được biết đến trong lĩnh vực, ví dụ, máy khuấy cơ học.

Dung môi hydrocacbon phù hợp bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, hexen-1, benzen, toluen, etylbenzen, xylen, hoặc hỗn hợp của chúng. Ưu tiên sử dụng các hydrocacbon thơm này làm dung môi, điều này sẽ thúc đẩy việc tăng tính ổn định của hệ xúc tác và tạo ra một hệ xúc tác hoạt tính và có chọn lọc cao. Dung môi hydrocacbon thơm tốt hơn là được lựa chọn trong nhóm bao gồm toluen, etylbenzen, hoặc hỗn hợp của chúng. Hydrocacbon thơm tốt nhất là etylbenzen.

Sau khi bước trộn kết thúc và hệ xúc tác được điều chế, dung môi hydrocacbon có thể được loại bỏ khỏi hỗn hợp. Như đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật (xem, ví dụ, tài liệu RU2104088), sự có mặt của hydrocacbon thơm trong hỗn hợp phản ứng trong quá trình oligome hóa có thể làm giảm hoạt tính của hệ xúc tác và làm tăng lượng sản phẩm phụ, như là các polyme. Dung môi có thể được loại bỏ bằng bất kỳ phương pháp nào đã được biết đến, ví dụ, bằng cách tạo chân không (xử lý chân không). Tuy nhiên, cần lưu ý rằng khi quá trình oligome hóa các olefin được thực hiện ở nhiệt độ cao, sự hiện diện của dung môi hydrocacbon không bão hòa (ví dụ, như là etylbenzen) được ưu tiên bởi vì dung môi này làm tăng tính ổn định của hệ xúc tác.

Tỷ lệ các thành phần của hệ xúc tác có thể thay đổi. Tỷ lệ phân tử nhôm:crom có thể từ 5:1 đến 500:1, tốt hơn là từ 10:1 đến 100:1, tốt nhất là từ 20:1 đến 50:1. Tỷ lệ phân tử phối tử:crom có thể thay đổi từ 2:1 đến 50:1, tốt hơn là từ 2,5:1 đến 5:1.

Quá trình oligome hóa olefin với sự có mặt của hệ xúc tác được điều chế bằng phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện bằng cách cho phản ứng với nguyên liệu nạp có chứa olefin ban đầu với sự hiện diện của hệ xúc tác và tùy chọn một hợp chất kẽm trong các điều kiện oligome hóa.

Hệ xúc tác được điều chế theo sáng chế khác biệt ở chỗ tính ổn định cao được biểu

thị bằng việc không có kết tủa trong ít nhất 180 ngày. Nhờ vào hiệu quả kỹ thuật này, hệ xúc tác có thể được đưa vào lò phản ứng cùng lúc hoặc từng phần từ thùng để chuẩn bị hệ xúc tác cho lò phản ứng oligome hóa.

Hệ xúc tác được điều chế theo sáng chế được đưa vào lò phản ứng oligome hóa bằng bất cứ phương pháp nào đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này ở dạng pha loãng hoặc không pha loãng. Tốt hơn là, hệ xúc tác được pha loãng bằng dung môi hydrocacbon. Việc pha loãng bằng dung môi hydrocacbon bão hòa hoặc hỗn hợp của chúng được đặc biệt ưu tiên. Tuy nhiên, tốt hơn là hàm lượng của các hợp chất thơm không nên vượt quá 2 % trọng lượng.

Dung môi hydrocacbon được sử dụng làm dung môi trong quá trình oligome hóa có thể là, ví dụ, ankan, ankan vòng, hoặc hỗn hợp của các ankan và/ hoặc ankan vòng khác nhau. Thành phần của dung môi hydrocacbon cũng có thể bao gồm các hydrocacbon không bão hòa, như là các olefin hoặc các hợp chất thơm. Các dung môi hydrocacbon hoặc các thành phần dung môi phù hợp là, cụ thể là, heptan, xyclohexan, decan, undecan, phân đoạn isodecan, và hexen-1. Tốt hơn là heptan, xyclohexan, và undecan được sử dụng làm dung môi, và tốt nhất là xyclohexan hoặc heptan được sử dụng.

Các olefin được sử dụng làm olefin ban đầu trong quá trình oligome hóa olefin bao gồm etylen (eten), propylen (propen) và butylen (buten). Ưu tiên etylen (eten) là olefin ban đầu.

Quá trình oligome hóa olefin nhằm mục đích thu được các sản phẩm oligome hóa, tức là các olefin cao hơn. Các quy trình quan trọng về mặt công nghiệp là các quy trình điều chế các sản phẩm oligome hóa α -olefin từ etylen. α -olefin là các hợp chất có liên kết đôi cacbon-cacbon ($C=C$) ở vị trí α .

Các α -olefin thu được trong quá trình oligome hóa có thể bao gồm các olefin C4-C40 khác nhau và hỗn hợp của chúng. Ví dụ, các α -olefin được điều chế bằng quá trình sự oligome hóa etylen có thể là buten-1, hexen-1, octene-1, decene-1, dodecene-1, các α -olefin cao hơn, hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, quá trình oligome hóa là quá trình trime hóa etylen để điều chế α -olefin mong muốn, hexen-1.

Quá trình oligome hóa có thể được thực hiện trong bất cứ lò phản ứng nào đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật trước đây. Các lò phản ứng thích hợp là lò phản ứng thùng khuấy liên tục, lò phản ứng hàng loạt, lò phản ứng dòng chảy, và lò phản ứng kiểu ống. Lò phản ứng có thể là một lò phản ứng khí-lỏng, ví dụ, một nồi hấp có máy khuấy, cột sủi bọt (lò phản ứng sủi bọt) với dòng khí-lỏng đồng dòng hoặc ngược dòng, và lò phản ứng sủi bọt bơm khí.

Trong một phương án ưu tiên của sáng chế, khi quá trình oligome hóa là quá trình trimer hóa etylen để tạo ra hexen-1, áp suất của etylen dao động trong khoảng từ 1 đến 200 atm, tốt hơn là từ 10 đến 60 atm, tốt nhất là từ 15 đến 40 atm. Để làm tăng tốc độ oligome hóa, tốt hơn là thực hiện quá trình ở áp suất etylen cao.

Nhiệt độ của quá trình oligome hóa có thể thay đổi dao động trong khoảng từ 0 đến 160°C, tốt hơn là từ 40 đến 130°C. Tốt nhất là duy trì nhiệt độ trong lò phản ứng dao động trong khoảng từ 80 đến 120°C. Tại nhiệt độ này, polyme sản phẩm phụ, cụ thể là polyetylen, sẽ không kết tủa từ dung dịch và sẽ được loại bỏ khỏi lò phản ứng dưới dạng dung dịch, và hệ xúc tác sẽ có hoạt tính và chọn lọc cao nhất. Quá trình oligome hóa ở nhiệt độ cao hơn (trên 120°C) có thể dẫn đến sự vô hiệu hóa hệ xúc tác.

Theo phương pháp đề xuất, thời gian phản ứng oligome hóa có thể thay đổi. Thời gian phản ứng có thể được xác định là thời gian lưu trú của nguyên liệu nạp và dung môi trong vùng phản ứng oligome hóa. Khi sử dụng lò phản ứng dòng chảy liên tục, thời gian phản ứng có thể được xác định là thời gian lưu trú trung bình. Thời gian phản ứng có thể thay đổi phụ thuộc vào olefin được sử dụng làm nguyên liệu nạp, nhiệt độ phản ứng, áp suất và các thông số quy trình khác. Trong các phương án của phương pháp này, thời gian phản ứng luôn không vượt quá 24 giờ. Thời gian phản ứng có thể ít hơn 12 giờ, ít hơn 6 giờ, ít hơn 3 giờ, ít hơn 2 giờ, ít hơn 1 giờ, ít hơn 30 phút, ít hơn 15 phút, và ít hơn 10 phút. Thời gian phản ứng tốt nhất là từ 30 phút đến 90 phút.

Theo phương pháp đề xuất, olefin và hệ xúc tác có thể tiếp xúc với hydro được đưa vào lò phản ứng oligome hóa và được sử dụng làm chất pha loãng. Hydro có thể làm tăng hoạt tính của chất xúc tác hữu cơ-kim loại, do đó thúc đẩy phản ứng oligome hóa. Ngoài ra, hydro có thể làm giảm lượng polyme được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ và giới hạn sự

kết tủa của polyme trên thành của thiết bị.

Quá trình oligome hóa olefin được thực hiện trong điều kiện không có nước và oxy.

Olefin ban đầu, dung môi, và hệ xúc tác có thể được đưa vào lò phản ứng oligome hóa theo bất cứ trình tự nào. Tốt hơn là, các thành phần được đưa vào theo thứ tự sau: dung môi, sau đó đến hệ xúc tác, tiếp theo là sự định lượng olefin ban đầu.

Các phương án được ưu tiên theo sáng chế

Trong các ví dụ dưới đây, việc điều chế hệ xúc tác và quá trình trime hóa etylen được thực hiện như sau:

Mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác

Ở bước A, crom(III) 2-ethylhexanoat được trộn với 2,5-dimethylpyrol trong etylbenzen với tỷ lệ phân tử crom(III) 2-ethylhexanoat:2,5-dimethylpyrol là 1:4.

Ở bước B, hỗn hợp được điều chế ở bước A được trộn với chất kích hoạt, là hỗn hợp của trietyl nhôm và dietyl nhôm clorua, với tỷ lệ phân tử là 32:15 (trên 1 mol crom), trong đó chất kích hoạt được cho qua sự chiếu xạ vi sóng.

Các thông số chiếu xạ vi sóng như sau:

- thời gian chiếu xạ, 6 phút;
- tần số bức xạ, 2,45 GHz,
- công suất bức xạ, 1400 W.

Mô tả chung quá trình trime hóa etylen

Một lò phản ứng oligome hóa etylen đã chuẩn bị được đổ đầy dung môi và được làm nóng đến nhiệt độ làm việc 90-100°C. Chất xúc tác được đưa vào theo lượng tính toán, và etylen được cho vào.

Tốc độ dòng nạp vào như sau:

- chất xúc tác, 2,0-3,5 kg/giờ;

- dung môi, 100-200 kg/giờ;

- etylen, 40-80 kg/giờ.

Các thông số quy trình như sau:

Nhiệt độ, 90-110°C;

Áp suất, 20-30 át một phe;

Thời gian lưu trú trong lò phản ứng, 1-2 giờ.

Tại đầu ra của lò phản ứng, dòng đầu ra vượt qua bước trung hòa. Sau đó, nó được cho vào bộ phận chưng cất để tách sản phẩm mục tiêu, dung môi tái chế và phần đáy.

Ví dụ 1

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 1.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn với 2,5-dimethylpyrol trong đường ống có đường kính là 15 mm. Sau đó dòng chất kích hoạt đã được chiếu xạ vi sóng trước đó được đưa vào đường ống này. Ngay đó, tổng tốc độ dòng chảy của các thành phần là xấp xỉ 1000 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 1500.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 1 được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 1a

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 1.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn với 2,5-dimethylpyrol trong một đường ống có đường kính là 15 mm. Sau đó, dòng chảy chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng được đưa vào đường ống nói trên qua một đường ống có đường kính 6mm, tỉ lệ tốc độ cấp liệu giữa chất kích hoạt và chế phẩm trộn sẵn chứa crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen và 2,5-dimethylpyrol là 6:1. Ngay đó, tổng tốc độ dòng chảy của các thành phần là xấp xỉ 1000 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 1500.

15

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 1a được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 2

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 2.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn với 2,5-dimethylpyrol trong một đường ống có đường kính là 15 mm. Hỗn hợp thu được đi vào máy trộn tĩnh (có đường kính là 15 mm và chiều dài là 500 mm) được trang bị các chi tiết dạng tấm. Dòng chảy chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng được đưa vào nửa thứ hai của máy trộn. Tốc độ dòng chảy của các thành phần ở đầu ra của máy trộn là xấp xỉ 1000 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 1500.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 2 được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 3

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 2.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn với 2,5-dimethylpyrol trong một đường ống có đường kính là 15 mm. Hỗn hợp thu được đi vào máy trộn tĩnh (có đường kính là 15 mm và chiều dài là 500 mm) được trang bị các chi tiết dạng tấm. Dòng chảy chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng được đưa vào nửa thứ hai của máy trộn. Tốc độ dòng chảy của các thành phần ở đầu ra của máy trộn xấp xỉ 1580 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 2300.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 3 được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 4

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 1.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn với 2,5-dimethylpyrol trong một đường ống có đường kính là 15 mm. Sau đó, dòng chảy chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng được đưa vào đường ống nói trên qua một đường ống có đường kính 6mm, tỉ lệ tốc độ cấp liệu giữa chất kích hoạt và chế phẩm trộn sẵn chứa crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen và 2,5-dimethylpyrol là 6:1. Ngay đó, tổng tốc độ dòng chảy của các thành phần là xấp xỉ 1580 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 2300.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 4 được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 5

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 3.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn với 2,5-dimethylpyrol trong một đường ống có đường kính là 15 mm. Hỗn hợp thu được đi vào máy trộn tĩnh 1 (có đường kính là 15 mm và chiều dài là 500 mm), được trang bị các chi tiết dạng tấm. Dòng chảy chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng được đưa vào đường ống ở đầu ra của máy trộn 1. Hỗn hợp được chuẩn bị là kết quả của việc trộn với chất kích hoạt đi vào máy trộn tĩnh 2 (có đường kính là 15 mm và chiều dài là 500 mm) được trang bị các chi tiết dạng tấm. Tốc độ chảy của các thành phần ở đầu ra của máy trộn 2 là xấp xỉ 1800 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 2700.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 5 được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 5a

Hệ xúc tác được điều chế tương tự như ví dụ 5. Tuy nhiên, để thực hiện quá trình trime hóa etilen, tốc độ dòng dung dịch của hệ xúc tác thu được tăng lên, có tính đến việc mất thành phần hoạt tính của hệ xúc tác ở dạng kết tủa.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 5a được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 6

Hệ xúc tác được điều chế giống như ví dụ 5, nhưng với tốc độ dòng chảy ở đầu ra của máy trộn 2 bằng 5000 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 7550.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 6 được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 6a

Hệ xúc tác được điều chế giống như ví dụ 6, nhưng để thực hiện quá trình trime hóa etilen, tốc độ dòng dung dịch của hệ xúc tác thu được tăng lên, có tính đến việc mất thành phần hoạt tính của hệ xúc tác ở dạng kết tủa.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 6a được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 6b

Hệ xúc tác được điều chế giống như ví dụ 5, nhưng với tốc độ dòng chảy ở đầu ra của máy trộn 2 bằng 6000 ml/phút, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , xấp xỉ 9000.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 6b được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 7

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 4.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn trong một đường ống với 2,5-dimethylpyrol và được chuyển đến máy trộn mái chèo có tỷ lệ khung hình H/D là 3 (H là chiều cao máy trộn, D là đường kính máy trộn). Sau đó, một dòng chảy chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng được đưa vào máy trộn nói trên, trong đó tốc độ quay của máy trộn mái chèo là 48 rpm, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , là 1500.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trime hóa etilen theo Ví dụ 7 được đưa ra trong Bảng 1.

Ví dụ 7a

Hệ xúc tác được điều chế dựa vào phần mô tả chung các kỹ thuật để điều chế hệ xúc tác trong một nhà máy thí điểm có bộ phận để điều chế hệ xúc tác có cấu hình theo sơ đồ 4.

Dung dịch crom(III) 2-ethylhexanoat trong etylbenzen được trộn trong một đường ống với 2,5-dimethylpyrol và được chuyển đến máy trộn mái chèo có tỷ lệ khung hình H/D là 3 (H là chiều cao máy trộn, D là đường kính máy trộn). Sau đó dòng chảy chất kích hoạt trước đó đã chịu sự chiếu xạ vi sóng được đưa vào máy trộn nói trên, trong đó tốc độ quay của máy trộn mái chèo là 240 rpm, tương đương với số Reynolds, Re_{kr} , là 7500.

Các kết quả đánh giá khối lượng kết tủa tạo thành và các đặc tính xúc tác của hệ được điều chế trong quá trình trimer hóa etilen theo Ví dụ 7a được đưa ra trong Bảng 1.

Bảng 1. Bảng so sánh dữ liệu thử nghiệm của việc điều chế hệ xúc tác cho quá trình tryme hóa etylen

	Ví dụ, Số											
	1	1a	2	3	4	5	5a	6	6a	6b	7	7a
Sơ đồ cấu hình của đơn vị để điều chế hệ xúc tác	1	1	2	2	1	3	3	3	3	3	4	4
Đường kính đường ống cung cấp chất kích hoạt, mm	15	6	15	15	6	15	15	15	15	15	-	-
Đường kính đường ống cung cấp chế phẩm trộn sẵn, mm	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	-	-
Số Reynolds	1500	1500	1500	2300	2300	2700	2700	7500	7500	9000	1500	7500
Lượng kết tủa dựa trên tổng khối lượng, %	0,03	0,02	0,04	0,05	0,03	0,08	0,08	0,15	0,15	0,28	0,04	0,17
Tốc độ dòng chảy của hệ xúc tác, L/giờ	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,84	2,5	3,3	2,5	2,5	2,5
Hoạt động xúc tác trong 60 phút, kg olefin (Cr, g/giờ)	97	97	94	94	96	80	88	56	63	32	95	58
Độ chọn lọc	97	97,3	96,7	96	96,5	94	95	93	92	91	96.6	92

Dựa vào dữ liệu được thể hiện trong Bảng 1, người ta có thể kết luận là tốc độ của dòng kết hợp có chứa chế phẩm trộn sẵn và chất kích hoạt, biểu hiện bằng số Reynolds, có hiệu quả đáng kể trên khối lượng kết tủa tạo thành trong lò phản ứng trime hóa. Do đó, chẳng hạn, trong Ví dụ 1, khi số Reynolds là 1500, khối lượng kết tủa tạo thành là 0,03 % trọng lượng dựa trên tổng số, và trong Ví dụ 6b mà ở đó số Reynolds là 9000, khối lượng kết tủa là 0,28 % trọng lượng. Vì thế, việc tăng số Reynolds sẽ dẫn đến việc tăng lượng kết tủa không mong muốn.

Ngoài ra, cần lưu ý là một lượng lớn kết tủa có ảnh hưởng xấu đến thiết bị công nghệ do chất kết tủa tạo thành trên các bộ phận thành phần của thiết bị (để rõ hơn, xem Fig. 5 và Fig. 6).

Ngoài ra, mối liên hệ đã được tìm thấy giữa lượng kết tủa không mong muốn và hoạt tính và tính chọn lọc của hệ xúc tác. Do đó, khối lượng kết tủa càng lớn, hoạt tính và tính chọn lọc của hệ xúc tác càng thấp. Có thể, lý do hoạt tính và tính chọn lọc của hệ xúc tác giảm là do việc giảm số tâm hoạt động của hệ xúc tác, có khả năng tương tác với etylen trong phản ứng trime hóa, phản ứng này kéo theo sự thay đổi thành phần của hệ xúc tác do sự kết tủa.

Người ta cũng phát hiện ra rằng việc cung cấp chất kích hoạt để trộn cùng với chế phẩm trộn sẵn thông qua một đường ống có đường kính nhỏ hơn đường kính của đường ống cung cấp chế phẩm trộn sẵn sẽ tạo ra khối lượng kết tủa giảm đáng kể (ví dụ 1 và 1a).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế hệ xúc tác cho sự trime hóa hoặc sự oligome hóa các ofelin, bao gồm các bước:

A) trộn trước ít nhất một nguồn crom và ít nhất một phối tử chứa nitơ trong ít nhất một dung môi hydrocacbon để tạo thành chế phẩm trộn sẵn; và

B) trộn chế phẩm trộn sẵn với ít nhất một chất kích hoạt,

khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B) được thực hiện trong điều kiện dòng chảy tầng hoặc dòng chảy chuyển tiếp giữa dòng chảy tầng và dòng chảy rối.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện trong một đường ống.

3. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện trong một đường ống chứa ít nhất một máy trộn tĩnh.

4. Phương pháp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ chất kích hoạt được đưa trực tiếp vào máy trộn tĩnh hoặc vào đường ống ở trước máy trộn tĩnh.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện với số Reynolds, Re_{kr} , không vượt quá 8000.

6. Phương pháp theo điểm 5, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện với số Reynolds, Re_{kr} , không vượt quá 4000.

7. Phương pháp theo điểm 6, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện với số Reynolds, Re_{kr} , không vượt quá 3500, tốt hơn là không vượt quá 2500.

8. Phương pháp theo điểm 7, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện với số Reynolds, Re_{kr} , không vượt quá 2300.

9. Phương pháp theo điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ tốc độ nạp chất kích hoạt vào bước B bằng hoặc cao hơn tốc độ nạp chế phẩm trộn sẵn.

10. Phương pháp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ tỉ lệ tốc độ cấp liệu giữa chất kích hoạt và chế phẩm trộn sẵn là từ 1:1 đến 17:1.

11. Phương pháp theo điểm 10, khác biệt ở chỗ tỉ lệ tốc độ cấp liệu giữa chất kích hoạt và chế phẩm trộn sẵn là từ 3:1 đến 15:1.

12. Phương pháp theo điểm 11, khác biệt ở chỗ tỉ lệ tốc độ cấp liệu giữa chất kích hoạt và chế phẩm trộn sẵn là từ 4:1 đến 10:1.

13. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện trong một thiết bị trộn.

14. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện trong một thùng có thiết bị trộn.

15. Phương pháp theo điểm 14, khác biệt ở chỗ thùng thiết bị trộn là thùng có máy khuấy.

16. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ chất kích hoạt được sử dụng là chất kích hoạt được chiếu xạ vi sóng.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 và 16, khác biệt ở chỗ chất kích hoạt là một hợp chất alkyl nhôm đơn hoặc là hỗn hợp của hai hay nhiều hợp chất alkyl nhôm.

18. Phương pháp theo điểm 16, khác biệt ở chỗ chất kích hoạt sử dụng được chiếu xạ vi sóng với tần số 0,3 đến 20 GHz.

19. Phương pháp theo điểm 18, khác biệt ở chỗ chất kích hoạt sử dụng được chiếu xạ vi sóng với tần số 2,45 GHz.

20. Phương pháp theo điểm 16, khác biệt ở chỗ chất kích hoạt sử dụng được chiếu xạ vi sóng trong thời gian bức xạ từ 20 giây đến 20 phút.

21. Phương pháp theo điểm 16, khác biệt ở chỗ chất kích hoạt sử dụng được chiếu xạ vi sóng với công suất bức xạ từ 100 đến 50000 W trên 1g alkyl nhôm dựa trên nhôm nguyên tố.

22. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện không vượt quá 30 phút, tốt hơn là không vượt quá 10 phút, tốt hơn nữa là không vượt quá 8 phút.

23. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 16, khác biệt ở chỗ việc trộn ở bước B được thực hiện không vượt quá 6 phút, tốt hơn là ít hơn 1 phút, thậm chí tốt hơn nữa là ít hơn 30 giây.

24. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ phối tử chứa nitơ bao gồm một vòng pyrol.

25. Phương pháp theo điểm 24, khác biệt ở chỗ phối tử chứa nitơ là 2,5-dimethylpyrol.

26. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ nguồn crom là hợp chất crom hữu cơ và/ hoặc vô cơ, trong đó mức độ oxy hóa của crom có thể thay đổi và là +1, +2, +3, +4, +5 hoặc +6.

27. Phương pháp theo điểm 26 trong đó nguồn crom là hợp chất có công thức chung CrX_n , trong đó các nhóm X có thể giống hoặc khác nhau, và n là số nguyên từ 1 đến 6.

28. Phương pháp theo điểm 27 khác biệt ở chỗ ít nhất một nhóm X là một nhóm thế hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon và là nhóm alkyl, nhóm alkoxy, nhóm cacboxy, nhóm axetylaxetonat, nhóm amin, nhóm amido.

29. Phương pháp theo điểm 27 khác biệt ở chỗ ít nhất một nhóm X là một nhóm thế vô cơ, có thể là halid hoặc sunfat.

30. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 26 đến 29, khác biệt ở chỗ nguồn crom là một hợp chất được chọn trong nhóm bao gồm: crom(III) clorua, crom(III) axetat, crom(III) 2-ethylhexanoat, crom(III) axetylaxetonat, crom(III) pyrrolide, crom(II) axetat, crom(VI) diclorua dioxit(CrO_2Cl_2)

31. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ hệ xúc tác chứa, dựa trên 1 mol crom trong nguồn crom, từ 1 đến 15 mol phối tử chứa nitơ; từ 5 đến 100 mol alkyl nhôm; và, nếu có, từ 1 đến 20 mol halid dựa trên halogen nguyên tố.

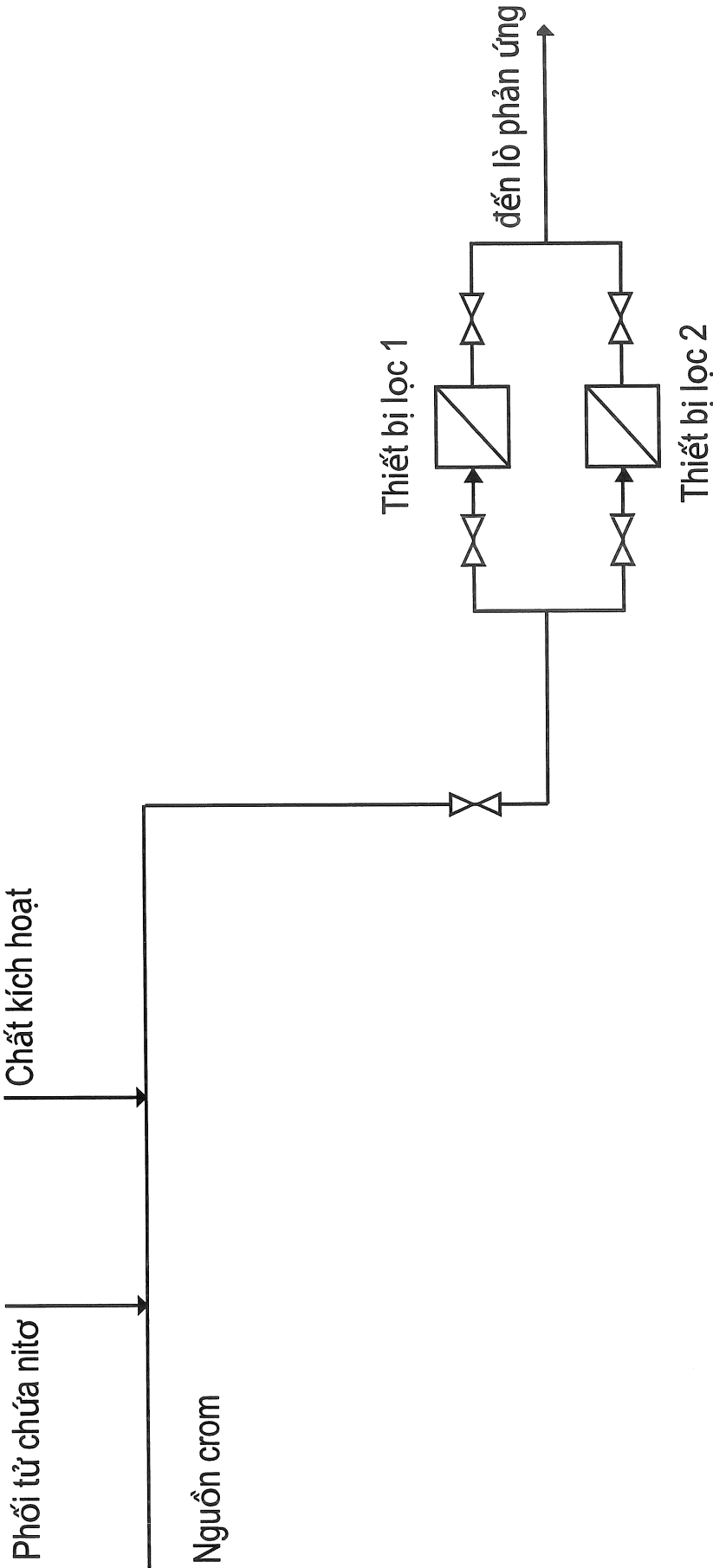


FIG.1

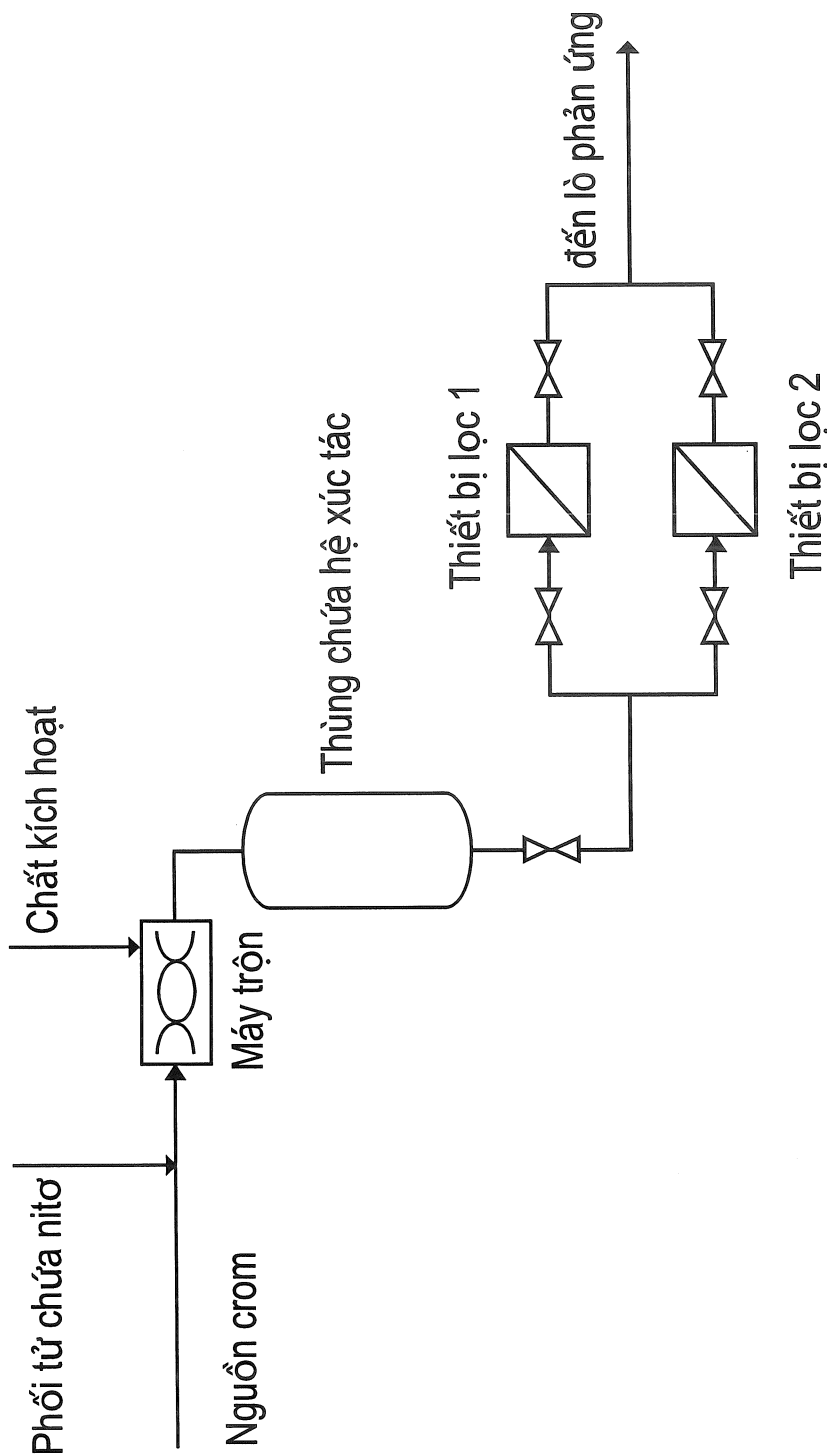
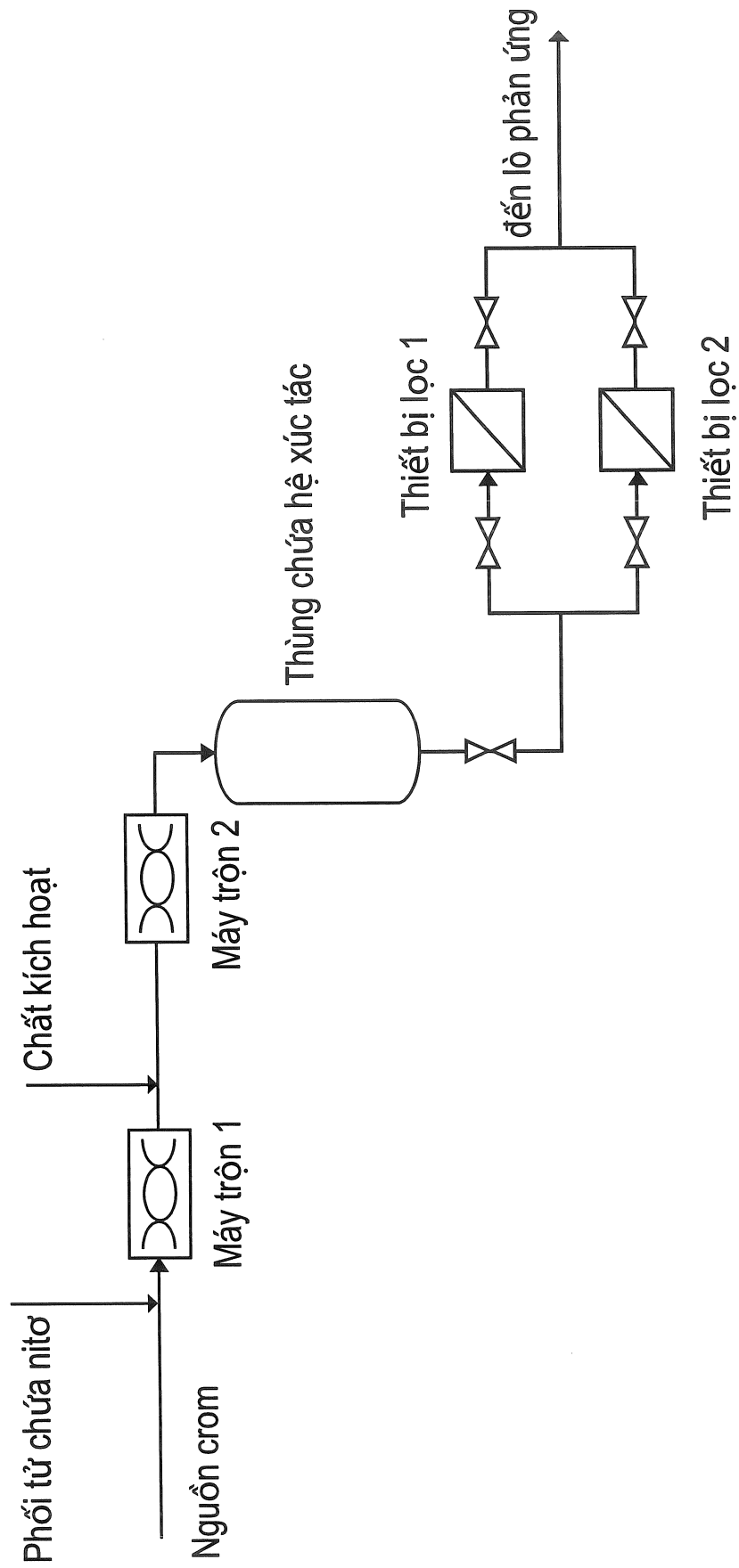


FIG.2

3/6

**FIG.3**

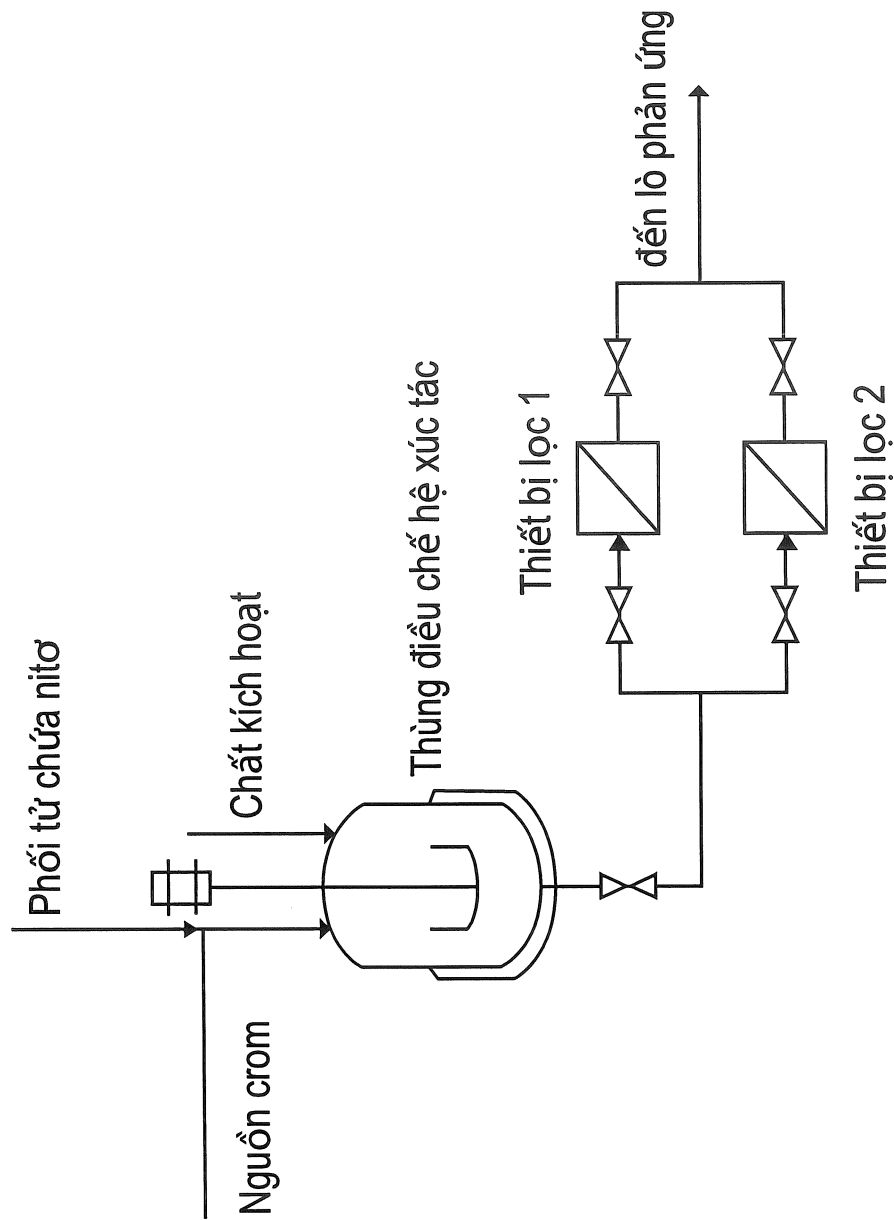
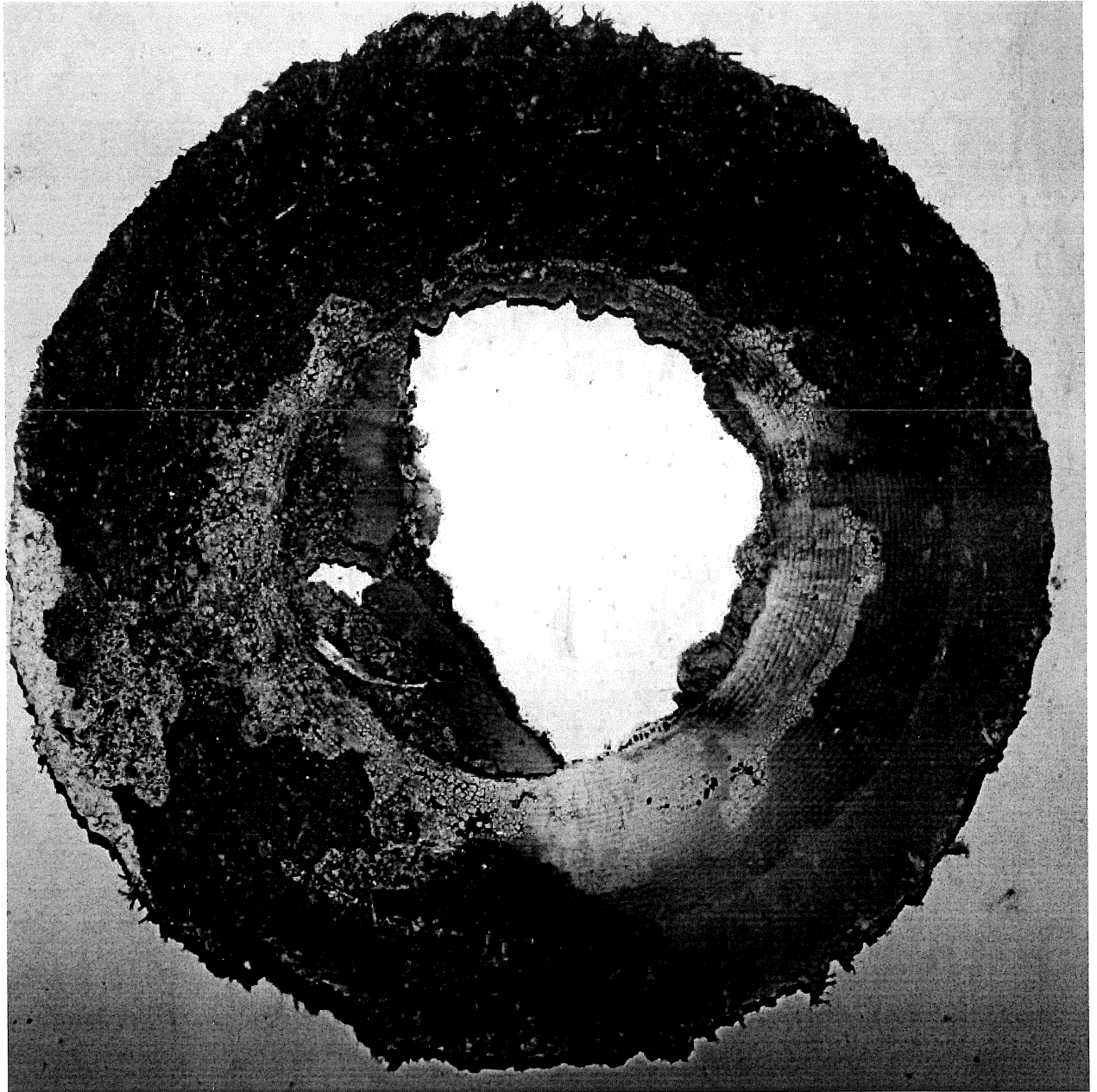


FIG.4

5/6

**FIG.5**

6/6

**FIG.6**