

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033757**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.22

(21) Номер заявки
201791447

(22) Дата подачи заявки
2014.12.23

(51) Int. Cl. **C07C 7/12** (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)
C08F 6/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРА И ДЕЗАКТИВИРОВАННОГО
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
ОЛЕФИНА**

(43) **2017.10.31**

(86) **PCT/RU2014/000972**

(87) **WO 2016/105226 2016.06.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (RU)**

(56) **WO-A1-2012071644**
WO-A1-2013109371

(72) Изобретатель:
Зильберштейн Тимур Михайлович
(RU)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Предлагается способ осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина. Способ включает получение выходящего потока из реакции олигомеризации олефина. Выходящий поток может включать полимер и металлоорганический катализатор. Способ может дополнительно включать введение частиц сорбента в выходящий поток. Частицы сорбента могут включать дезактивирующий агент. Дезактивирующий агент может представлять собой воду, спирт, амин, аминоспирт или соответствующее сочетание. По меньшей мере 10% частиц сорбента могут иметь размер частицы в диапазоне от 10 до 60 мкм. Способ может дополнительно включать охлаждение выходящего потока, в результате которого происходит осаждение полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора из выходящего потока, и получается осадок, который включает сорбент, полимер и дезактивированный катализатор.

B1

033757

033757

B1

Уровень техники

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к олигомеризации олефинов. В частности, настоящее изобретение относится к способам осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина. Данные способы могут включать использование сорбентов в целях упрощения осаждения.

Описание предшествующего уровня техники

Посредством олигомеризации олефинов можно производить многочисленные ценные химические продукты. Например, простые исходные олефины можно подвергать олигомеризации, чтобы получать подходящие для использования высшие олефины. Имеющие промышленное значение процессы включают получение альфа-олефинов (α -олефинов) из этилена, например получение гексена-1 посредством тримеризации этилена.

Проблема, которая возникает в некоторых процессах олигомеризации олефинов, может представлять собой неполную селективность в отношении целевого олигомера. Таким образом, помимо целевого олигомера, могут образовываться некоторые побочные продукты и промежуточные продукты. Указанные побочные продукты и промежуточные продукты могут включать другие олигомеры, а также полимеры. В качестве примера в процессе олигомеризации этилена до -гексена-1 могут образовываться другие изомеры гексена (например, -гексен-2 и -гексен-3), а также высшие олигомеры этилена (например, октен, децен и додецен) и полиэтилен.

Полимеры, которые образуются в качестве побочных продуктов и промежуточных продуктов в процессах олигомеризации олефинов, могут оказываться проблематичными. Например, в промышленном масштабе, полимер может образовывать отложения на внутренних частях реакторов олигомеризации и/или трубопроводах для продуктов, а также на другом оборудовании, которое вступает в контакт с реакционной смесью и смесью продуктов. Кроме того, полимер, который остается растворенным в смеси продуктов, должен быть отделен от целевого олигомера. В качестве примера в процессе олигомеризации этилена до гексена-1, полиэтилен может образовывать отложения на реакторах и расположенном ниже по потоку оборудовании и может осложнять очистку гексена-1. Таким образом, может оказываться благоприятным удаление полиэтилена из выходящего потока реакции тримеризации этилена.

Дополнительная проблема, которая возникает в некоторых процессах олигомеризации олефинов, может представлять собой необходимость дезактивации активного металлоорганического катализатора после того, как завершается основная реакция. Некоторые металлоорганические катализаторы могут включать имеющие высокую реакционную способность металлоорганические связи, например металло-алкильные связи. Такие активные соединения металлов могут активно реагировать, если на них внезапно воздействует вода и/или кислород. Такие активные соединения металлов могут также вызывать и другие проблемы, если они не подвергаются дезактивации после завершения основного периода реакции. Например, активные соединения металлов, которые присутствуют в исходящих продуктах ниже по потоку, могут катализировать нежелательные реакции. Для активных металлоорганических катализаторов может потребоваться регулируемая дезактивация посредством дезактивирующего агента (такого как, например, вода, спирт, амин, аминоспирт или их смесь) перед тем, как желательный продукт реакции может быть получен из реакционной смеси, содержащей катализатор. Дезактивированный катализатор может затем удаляться из реакционной смеси.

Были предприняты разнообразные попытки в целях удаления полимера и дезактивации и удаления металлоорганических катализаторов. Патенты РФ № RU 2131405 и RU 2249585, содержание которых включается в настоящий документ посредством ссылки, описывают добавление воды в металлоорганические катализаторы в целях дезактивации катализаторов, чтобы получались гидратированные оксиды металлов (например, гидратированные оксиды алюминия и хрома), которые могут осаждаться из реакционной смеси. Публикации международных заявок на патент № WO 2012/071644 и WO 2013/109371, содержание которых включается в настоящий документ посредством ссылки, описывают использование сорбентов (например, оксида алюминия и диоксида кремния) в целях упрощения связывания оксидных осадков. Сорбенты могут также связывать и осаждать полимеры, способствуя их удалению.

Добавление дезактивирующего агента (например, воды и/или спирта) в реакционную смесь и последующее добавление сорбента могут иметь недостатки. Например, дезактивирующий агент может быть добавлен в большом избытке по отношению к металлоорганическому катализатору, и в результате этого получается выходящий поток, который является загрязненным дезактивирующим агентом. Избыток дезактивирующего агента (например, воды и/или спирта) должен затем быть удален из выходящего потока, что приводит к необходимости использования осушающего вещества или других способов.

Таким образом, оказывается желательным предложение способа осаждения полимера и дезактивации металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина, для которого не требуется добавление избыточного количества дезактивирующего агента и последующее добавление сорбента. Кроме того, оказывается желательным определение предпочтительного размера частиц сорбента таким образом, чтобы оптимизировалось осаждение полимера и дезактивированного катализатора.

Сущность изобретения

Цели и преимущества изобретения будут определены и станут очевидными из приведенного ниже описания, а также будут понятными из практики настоящего изобретения. Дополнительные преимущества изобретения осуществляются и достигаются посредством способов и технологий, которые определенно представлены в настоящем описании и формуле изобретения, а также на прилагаемых чертежах.

Для достижения указанных и других преимуществ и в соответствии с целями настоящего изобретения, которые реализуются и широко описываются, настоящее изобретение предлагает способы осаждения побочных продуктов, промежуточных продуктов и/или дезактивированных катализаторов.

В соответствии с изобретением, предлагается способ осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина. Данный способ может включать получение выходящего потока из реакции олигомеризации олефина. Выходящий поток может включать полимер и металлоорганический катализатор. Способ может дополнительно включать введение частиц сорбента в выходящий поток. Частицы сорбента могут включать дезактивирующее вещество. Дезактивирующее вещество может представлять собой воду, спирт, амин, аминоспирт или их сочетание. По меньшей мере 10% частиц сорбента могут иметь размер частицы в диапазоне от 10 и 60 мкм. Способ может дополнительно включать охлаждение выходящего потока, в результате чего осуществляется осаждение полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора из выходящего потока, и образуется осадок, который включает сорбент, полимер и дезактивированный катализатор.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения металлоорганический катализатор может включать хром.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения реакция олигомеризации олефина может включать тримеризацию этилена в гексен-1.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения частицы сорбента могут включать частицы, которые представляют собой частицы оксида алюминия, частицы диоксида кремния или их сочетание. По меньшей мере 20% частиц сорбента могут иметь размер частиц в диапазоне от 10 до 60 мкм. Например, 40% частиц сорбента могут иметь размер частиц в диапазоне от 10 до 60 мкм. Частицы сорбента могут включать дезактивирующее вещество в количестве, составляющем менее чем 20 мас.%. Например, частицы сорбента могут включать дезактивирующее вещество в количестве, составляющем от 5 до 10 мас.%. Частицы сорбента могут иметь удельную поверхность, составляющую более чем 10 м²/г.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения частицы сорбента могут вводиться в выходящий поток в форме суспензии в растворителе. Частицы сорбента могут вводиться в выходящий поток в количестве, составляющем от 0,1 до 1,0 г частиц сорбента в расчете на 1 кг выходящего потока. Дезактивирующий агент может включать воду.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения выходящий поток может охлаждаться в то же самое время, когда частицы сорбента вводятся в выходящий поток. В качестве альтернативы, выходящий поток может охлаждаться после того, как частицы сорбента вводятся в выходящий поток.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения осадок может включать осажденные частицы, имеющие размер в диапазоне от 1 до 1000 мкм. Согласно некоторым вариантам осуществления менее чем 8% осажденных частиц могут иметь размер частиц, составляющий менее чем 10 мкм. Согласно некоторым вариантам осуществления менее чем 0,8% осажденных частиц могут иметь размер частиц, составляющий менее чем 5 мкм.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения способ осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина может дополнительно включать отделение осадка от выходящего потока для получения очищенного продукта.

Следует понимать, что как приведенное выше общее описание, так и следующее подробное описание являются примерными и предназначаются для обеспечения дополнительного объяснения заявляемого изобретения.

Сопровождающие чертежи, которые включаются в качестве неотъемлемой части в настоящее описание, предназначаются в целях иллюстрации и обеспечения лучшего понимания настоящего изобретения. Вместе с описанием чертежи служат для разъяснения принципов настоящего изобретения.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет схематическое изображение, иллюстрирующее примерную систему, которая может быть использована в сочетании со способами согласно настоящему изобретению;

фиг. 2 - распределение по размерам частиц осадка, получаемого в результате реакции олигомеризации олефина в примере 1, в котором были добавлены содержащие оксид алюминия (глинозем) частицы сорбента, имеющие номинальный размер частиц, составляющий 100-200 мкм;

фиг. 3 - размеры частиц сорбента (SiO₂) и распределение по размерам частиц осадка, получаемого в результате реакции олигомеризации олефина в примере 2, в котором были добавлены содержащие диоксид кремния (кремнезем) частицы сорбента, имеющие номинальный размер частицы, составляющий 35-

70 мкм, в соответствии с настоящим изобретением;

фиг. 4 - распределение по размерам частиц осадка, получаемого в результате реакции олигомеризации олефина в примере 3, в котором были добавлены содержащие диоксид кремния (кремнезем) частицы сорбента, имеющие номинальный размер частицы, составляющий 35-70 мкм в соответствии с настоящим изобретением;

фиг. 5 - распределение по размерам частиц осадка, получаемого в результате реакции олигомеризации олефина в примере 4 в ходе контрольного эксперимента, в котором была добавлена вода в целях дезактивации металлоорганического катализатора, в который не был добавлен сорбент.

Хотя изобретение подробно описывается ниже со ссылками на чертежи, это сделано с целью иллюстрации вариантов осуществления, но не в качестве ограничения.

Подробное описание предпочтительного варианта осуществления изобретения

Способы, представленные в настоящем документе, могут использоваться для разнообразных процессов олигомеризации, включая, но не ограничиваясь ими, процессы олигомеризации олефинов, например тримеризацию или тетрамеризацию этилена. Данные способы могут использоваться в относительно небольшом масштабе, например в лабораторном масштабе или в экспериментальном масштабе, а также они могут использоваться в относительно большом масштабе, например в промышленном масштабе. Реакцию олигомеризации можно осуществлять в гомогенном или коллоидном растворе. Реакцию олигомеризации можно осуществлять в разнообразных реакторах, известных из уровня техники, как ниже описывается более подробно. Реакцию олигомеризации можно осуществлять в нескольких реакторах, работающих последовательно или параллельно. Исключительно для цели иллюстрации, но не ограничения, как описывается в настоящем документе, представленные способы могут использоваться в контексте тримеризации этилена в гексен-1.

При использовании в настоящем документе термин "алкил" означает насыщенные алифатические группы. Алкильные группы могут представлять собой неразветвленную цепь (например, этил, н-пропил, н-бутил) или разветвленную цепь (например, изопропил, втор-бутил). Термин "алкил" также распространяется на циклоалкильные группы, т.е. насыщенные алифатические циклические группы на основе углерода. Циклоалкильные группы могут включать одно кольцо или более чем одно кольцо. В качестве неограничительного примера циклоалкильные группы могут включать циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил и циклооктил.

При использовании в настоящем документе термины "алкан" и "алканы" означают насыщенные алифатические соединения. Алканы могут представлять собой неразветвленную цепь (например, этан, пропан, н-бутан, н-гексан, н-октан, н-декан,) или разветвленную цепь (например, изобутан, 3-метилнонан). Имеющие неразветвленную цепь алканы также известны как линейные алканы или н-алканы и представляют собой ациклические алканы, в которых отсутствуют боковые цепи. Имеющие разветвленную цепь алканы, также известные просто как "разветвленные алканы", представляют собой ациклические нелинейные алканы, в которых присутствуют одна или несколько боковых цепей.

Используемые в настоящем документе термины "алкан" и "алканы" также распространяются на циклоалкановые соединения, т.е. насыщенные алифатические циклические соединения на основе углерода. Циклоалканы могут включать одно кольцо или более чем одно кольцо. В качестве неограничительного примера циклоалканы могут включать циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан, циклононан и циклодекан. Циклоалканы могут быть замещенными. Примерные замещенные циклоалканы включают метилциклопентан и метилциклогексан.

Используемый в настоящем документе термин "галоген" означает элементы группы 17 Периодической системы, т.е. фтор, хлор, бром, йод и астат.

Используемые в настоящем документе термины "группа" и "фрагмент" означают части большей композиции, соединения, молекулы или структуры.

Используемый в настоящем документе термин "примерно" или "приблизительно" означает нахождение конкретного значения в пределах приемлемого диапазона ошибки, как определяются обычным специалистом в данной области техники, что будет отчасти зависеть от способа измерения или определения данного значения, т.е. от ограничений измерительной системы. Например, термин "приблизительно" может означать диапазон, составляющий вплоть до 20%, вплоть до 10%, вплоть до 5% и/или вплоть до 1% данного значения.

В соответствии с настоящим изобретением способы осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина могут, как правило, включать получение выходящего потока реакции олигомеризации олефина. Выходящий поток может включать полимер и металлоорганический катализатор. Способ может дополнительно включать введение частиц сорбента в выходящий поток. Частицы сорбента могут включать дезактивирующий агент. Дезактивирующий агент может представлять собой воду, спирт, амин, аминоспирт или их сочетание. По меньшей мере 10% частиц сорбента могут иметь размер частиц в диапазоне от 10 и 60 мкм. Способ может дополнительно включать охлаждение выходящего потока, в результате чего осуществляется осаждение полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора из выходящего потока с получением осадка, который включает сорбент, полимер и дезактивированный катализатор.

Далее будет представлено подробное описание разнообразных примерных вариантов осуществления настоящего изобретения, причем соответствующие примерные варианты осуществления проиллюстрированы на сопровождающих чертежах. Способы и соответствующие технологии согласно настоящему изобретению будут представлены в сочетании с данным подробным описанием.

Сопровождающие чертежи служат для дополнительной иллюстрации разнообразных вариантов осуществления и для разъяснения разнообразных принципов и преимуществ в полном соответствии с настоящим изобретением. Для цели разъяснения и иллюстрации, а не ограничения, способы осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина в соответствии с примерными вариантами осуществления настоящего изобретения представлены на фиг. 1-5. Хотя настоящее изобретение описывается по отношению к системе, проиллюстрированной на фиг. 1 и представленной в приведенных ниже примерах, специалист в данной области техники должен понимать, что настоящее изобретение не ограничивается иллюстративными вариантами осуществления, и что способы и технологии, описанные в настоящем документе, могут использоваться для осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в любой подходящей реакции или системе.

В соответствии с настоящим изобретением, согласно иллюстрации на фиг. 1, описанные в настоящем документе способы могут осуществляться в сочетании с примерной системой 100. Система 100 может включать реактор 104, в котором может осуществляться реакция олигомеризации олефина. Реактор 104 может присоединяться к одному или нескольким питающим трубопроводам 102. Хотя на фиг. 1 представлен единственный питающий трубопровод 102, следует понимать, что к реактору 104 может присоединяться множество питающих трубопроводов. Через один или несколько питающих трубопроводов 102 могут подаваться разнообразные компоненты в реактор 104. Согласно некоторым вариантам осуществления, компоненты, которые поступают в реактор 104, могут включать металлоорганический катализатор, источник переходного металла, алкилалюминиевое соединение, соединение цинка, пиррольное соединение, галогенсодержащее соединение, олефин, водород, и/или растворитель. В качестве неограничительного примера согласно некоторым вариантам осуществления могут присутствовать один или несколько питающих трубопроводов, которые подают раствор металлоорганического катализатора, один или несколько питающих трубопроводов, через которые подают один или несколько растворителей, один или несколько питающих трубопроводов, через которые подают олефин например, этилен), и/или один или несколько питающих трубопроводов, через которые подают водород. Согласно некоторым вариантам осуществления более чем одно углеводородное соединение можно использовать в качестве растворителя, и различные смеси растворителей могут использоваться для получения разнообразных композиций. Например, согласно некоторым вариантам осуществления, первый растворитель может использоваться как растворитель для катализатора (например, растворитель, используемый, чтобы растворять алкилалюминиевое соединение, соединение хрома и дополнительные каталитические компоненты), и второй растворитель может добавляться в качестве дополнительного реакционного растворителя. Все растворители могут объединяться в реакторе 104 для получения объединенного реакционного растворителя.

Реакция олигомеризации олефина может осуществляться в реакторе 104, в котором образуются продукты олигомеризации, а также побочные полимерные продукты. Выходящий поток 106, содержащий продукты олигомеризации, полимер и металлоорганический катализатор, может удаляться из реактора 104. Частицы сорбента 108 могут вводиться в выходящий поток 106 для дезактивации металлоорганического катализатора, выходящий поток 106 может охлаждаться, в результате чего происходит осаждение полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора. Осадок, содержащий сорбент, полимер и дезактивированный катализатор, может необязательно отделяться в разделительном блоке 110 с образованием осадка 112 и потока очищенного продукта 114.

Реакции олигомеризации олефинов согласно настоящему изобретению могут осуществляться в разнообразных реакторах, известных из уровня техники. В качестве неограничительного примера подходящие реакторы 104 могут включать реакторы с мешалкой непрерывного действия, реакторы периодического действия, реакторы идеального вытеснения и цилиндрические или трубчатые реакторы (реакторы с ламинарным потоком). Реактор 104 может представлять собой реактор, подходящий для газожидкостных реакций, например, автоклавный реактор с мешалкой, барботажный колоночный реактор (барботажный реактор) с прямоточным или противоточным вводом газа и жидкости или барботажный газлифтный реактор. Реактор может включать компоненты и приспособления, которые не проиллюстрированы на фиг. 1, такие как, например, один или несколько дополнительных питающих трубопроводов, один или впускных газопроводов, один или несколько выпускных газопроводов, один или несколько выпускающих отработавший газ трубопроводов, одна или несколько мешалок, реакционная зона, один или несколько нагревательных элементов и/или один или несколько вискозиметров. Эти компоненты и приспособления могут занимать разнообразные положения в реакторе, как известно в уровне техники.

Согласно некоторым вариантам осуществления металлоорганический катализатор в реакторе 104 может включать один или несколько источников переходных металлов. В качестве неограничительного примера один или несколько переходных металлов могут представлять собой Ti, Zr, Hf, Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Pt и их сочетания. В соответствии с настоящим изобретением металлоорганический катализатор мо-

жет включать хром (Cr). Металлоорганический катализатор может представлять собой гомогенный катализатор или гетерогенный катализатор.

Когда металлоорганический катализатор включает хром, источник хрома может представлять собой органические соединения хрома и/или неорганические соединения хрома. Степень окисления хрома в источнике хрома может различаться. Например, источники хрома могут включать соединения, в которых хром присутствует в степенях окисления 0, +1, +2, +3, +4, +5 и +6. Как правило, источник хрома может представлять собой соединение хрома с формулой CrX_n , где заместители X являются одинаковыми или различными, и где n представляет собой число от 1 до 6. Заместители X могут представлять собой органические или неорганические радикалы. В качестве неограничительного примера подходящие органические радикалы X могут включать от 1 до 20 атомов углерода и могут включать алкильные группы, алкоксильные группы, карбоксильные группы, ацетилацетонатные группы, аминогруппы, и амидогруппы. В качестве неограничительного примера подходящие неорганические радикалы X могут включать галогены (для образования галогенида хрома), сульфат (для образования сульфата хрома) и кислород (для образования оксида хрома). Примеры источников хрома могут включать хлорид хрома(III), ацетат хрома(III), трис-этилгексаноат хрома(III), ацетилацетонат хрома(III), пирролид хрома(III), ацетат хрома(II) и хромилхлорид (CrO_2Cl_2).

Металлоорганический катализатор в реакторе 104 может дополнительно включать алкилалюминиевое соединение. Согласно некоторым вариантам осуществления алкилалюминиевое соединение может представлять собой активатор каталитического центра на основе переходного металла (например, центра на основе хрома). Алкилалюминиевые соединения могут включать галогенированные алкилалюминиевые соединения, алкоксиалкилалюминиевые соединения или их смеси. Алкилалюминиевые соединения представляют собой соединения, которые включают по меньшей мере одну связь между атомом алюминия и алкильной группой, и согласно некоторым неограничительным вариантам осуществления они могут быть представлены общими формулами AlR_3 , AlR_2X , $AlRX_2$, AlR_2OR , $AlRXOR$ или $Al_2R_3X_3$, где R представляет собой алкильную группу, и X представляет собой атом галогена (например, Cl или Br). Неограничительные примеры алкилалюминиевых соединений включают триметилалюминий, триэтилалюминий, трипропилалюминий, трибутилалюминий, хлорид диэтилалюминия, дихлорид этилалюминия, сесквихлорид этилалюминия и метилалюмоксан (MAO).

Алкилалюминиевые соединения могут использоваться в форме смесей, содержащих множество алкилалюминиевых соединений. Согласно некоторым вариантам осуществления алкилалюминиевое соединение может представлять собой триэтилалюминий или смесь триэтилалюминия и хлорида диэтилалюминия.

В соответствии с настоящим изобретением один или несколько компонентов металлоорганического катализатора в реакторе 104 могут подвергаться облучению. Согласно некоторым вариантам осуществления алкилалюминиевое соединение может представлять собой облученное алкилалюминиевое соединение. Алкилалюминиевые соединения могут подвергаться облучению для увеличения их активности и для увеличения общей активности металлоорганического катализатора в реакторе 104. Согласно некоторым вариантам осуществления облучение может представлять собой микроволновое облучение. Микроволновое облучение алкилалюминиевых соединений, в общем, описано в публикации заявки на патент США № US 2012/0302715, содержание которой включается в настоящий документ посредством ссылки. В качестве неограничительного примера одно или несколько алкилалюминиевых соединений могут подвергаться облучению микроволновым излучением, имеющим частоту, составляющую приблизительно от 0,2 до 20 ГГц. Согласно некоторым вариантам осуществления, микроволновое излучение может иметь частоту, составляющую приблизительно 2,45 ГГц. Продолжительность облучения может составлять от приблизительно 0,5 мин (30 с) до приблизительно 20 мин. Согласно некоторым вариантам осуществления одно или несколько алкилалюминиевых соединений могут подвергаться облучению микроволновым излучением перед перемешиванием с другими компонентами каталитической композиции (например, с источником переходного металла). Если алкилалюминиевое соединение облучается перед смешением с другими компонентами каталитической композиции, может оказаться важным ограничение времени, которое проходит между облучением и перемешиванием. Например, данное время может составлять менее чем 10 мин, менее чем 5 мин или менее чем 3 мин. Согласно некоторым вариантам осуществления время между облучением алкилалюминиевого соединения и перемешиванием с другими компонентами каталитической композиции (например, с источником переходного металла) может составлять менее чем 3 мин. Согласно другим вариантам осуществления одно или несколько алкилалюминиевых соединений могут сначала объединяться с источником переходного металла (например, с источником хрома) и пиррольным соединением для получения композиции, и композиция может затем облучаться, как описано выше. Подробное описание облучения алкилалюминиевых соединений и других каталитических компонентов, в соответствии с настоящим изобретением, представляет международная заявка на патент (PCT), номер дела патентного поверенного 080474.0122, поданная в тот же день, как настоящая заявка, и во всей своей полноте включаемая в настоящий документ посредством ссылки.

Металлоорганический катализатор в реакторе 104 может дополнительно включать один или несколько галогенсодержащих соединений. Галогенсодержащее соединение может быть описано в качест-

ве источника галогенида. Галогенсодержащие соединения могут представлять собой соединения с формулой R_mX_n , в которой R представляет собой органический, металлоорганический или неорганический радикал, X представляет собой галоген (например, F, Cl, Br или I), и сумма (m+n) составляет более чем 0. Примеры галогенсодержащих соединений могут включать $AlEt_2Cl$, $AlEtCl_2$, $AlCl_3$, хлорид дибутилламина, бромид диэтилламина, йодид диэтилламина, бутилбромид, дихлорметан, тетрахлорид углерода, $CHCl_3$ (хлороформ), гексахлорэтан, трихлорид бора и тетрахлорид германия. Добавление одного или нескольких галогенсодержащих соединений может улучшать селективность, активность и/или производительность металлоорганического катализатора.

Металлоорганический катализатор в реакторе 104 может дополнительно включать соединение цинка. Согласно некоторым вариантам осуществления соединение цинка может представлять собой активатор каталитического центра на основе переходного металла (например, центра на основе хрома). Согласно некоторым вариантам осуществления соединение цинка может включать металлический цинк ($Zn(0)$), цинк-медную пару, алкилцинковые соединения (включая диалкилцинковые соединения), арилцинковые соединения (включая диарилцинковые соединения), амиды цинка (например, пирролиды цинка или порфириновые комплексы цинка), кислородные соединения цинка (например, формиаты цинка, ацетаты цинка, 2-этилгексаноаты цинка и другие карбоксилаты цинка), галогениды цинка (например, безводный хлорид цинка) или их сочетания. Согласно некоторым вариантам осуществления соединение цинка может включать диалкилцинковое соединение. Согласно некоторым вариантам осуществления диалкилцинковое соединение может включать диметилцинк, диэтилцинк, дибутилцинк или их сочетания. Согласно некоторым вариантам осуществления соединение цинка может включать диарильное соединение цинка. Согласно некоторым вариантам осуществления диарильное соединение цинка может включать дифенилцинк, дитоллилцинк или их сочетания.

Металлоорганический катализатор в реакторе 104 может дополнительно включать пиррольное соединение. Согласно некоторым вариантам осуществления пиррольное соединение может координироваться к переходному металлу и служить в качестве лиганда. Пиррольное соединение может представлять собой соединение, которое включает пиррольный фрагмент, т.е. пятичленный ароматический гетероцикл, который содержит один атом азота. В качестве неограничительного примера пиррольные соединения включают пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития (C_4H_4NLi), 2-этилпиррол, индол, 2-метилиндол и 4,5,6,7-тетрагидроиндол. Согласно некоторым вариантам осуществления пиррольное соединение может представлять собой пиррол или 2,5-диметилпиррол.

Металлоорганический катализатор в реакторе 104 может изменяться, что является понятным из уровня техники. Например, когда используются алкилалюминиевое соединение, соединение хрома и пиррольное соединение, мольные соотношения алюминия к хрому и пиррольного соединения к хрому могут изменяться. Например, как описывается в настоящем документе, соотношение алюминия и хрома может изменяться от приблизительно 10:1 до приблизительно 2000:1, например от приблизительно 20:1 до приблизительно 300:1. Например, как описывается в настоящем документе, соотношение пиррольного соединения и хрома может изменяться от приблизительно 2:1 до приблизительно 100:1, например от приблизительно 3:1 до приблизительно 7:1. Например, как описывается в настоящем документе, соотношение любого дополнительного галогенсодержащего соединения и хрома может изменяться от приблизительно 1:1 до приблизительно 150:1, например от приблизительно 8:1 до приблизительно 16:1 в расчете на основе элементарного галогена. Соединение цинка может присутствовать или отсутствовать.

Олефины, подходящие для использования в целях олигомеризации олефинов, могут включать простые исходные олефины, например этилен (этен), пропилен (пропен) и бутилен (бутен). Согласно некоторым вариантам осуществления олефин может представлять собой этилен. Олефины могут подвергаться олигомеризации с образованием подходящих для использования высших олефинов. Важные в промышленном отношении процессы включают получение альфа-олефинов (α -олефинов) из этилена. Альфа-олефины представляют собой олефиновые соединения, содержащие двойную связь между атомами углерода ($C=C$) в первичном или альфа-положении. Альфа-олефины, получаемые в результате олигомеризации, могут включать разнообразные C_5 - C_{40} -олефины и соответствующие смеси. Например, альфа-олефины, получаемые в результате олигомеризации, могут включать пентен-1, гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1, ундецен-1, додецен-1, тридецен-1, тетрадецен-1, высшие альфа-олефины или их сочетания. В соответствии с настоящим изобретением реакция олигомеризации олефина может включать тримеризацию этилена в гексен-1.

Когда олигомеризация олефинов в реакторе 104 представляет собой тримеризацию этилена в гексен-1, используемое давление этилена является переменным, что является понятным из уровня техники. Например, как описывается в настоящем документе, давление этилена может изменяться от приблизительно 1 бар (0,1 МПа) до приблизительно 200 бар (20 МПа). Согласно некоторым вариантам осуществления давление этилена может составлять более чем 4 бар (0,4 МПа). Согласно некоторым вариантам осуществления увеличение давления этилена может оказаться благоприятным для увеличения скорости олигомеризации.

Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения, температура внутри реактора 104 может составлять от приблизительно $0^\circ C$ до приблизительно $160^\circ C$. Температура внутри реак-

тора 104 может составлять от приблизительно 40°C до приблизительно 120°C. Например, когда олигомеризация олефинов в реакторе 104 представляет собой тримеризацию этилена в гексен-1, температура внутри реактора может составлять от приблизительно 40°C до приблизительно 120°C, например приблизительно 100°C. Согласно некоторым вариантам осуществления, как описано в настоящем документе, может оказаться преимущественным поддержание температуры реакции на уровне выше приблизительно 80°C, например выше приблизительно 95°C. При таких температурах полимерные побочные продукты (например, полиэтилен) могут оставаться полностью растворенными в растворителе, и металлоорганический катализатор может сохранять свою активность и селективность. В качестве неограничительного примера в некоторых реакциях тримеризации этилена до гексена-1, пониженные температуры (например, температуры на уровне ниже приблизительно 80°C) могут вызывать осаждение полиэтилена из раствора.

В соответствии с настоящим изобретением продолжительность реакции может изменяться, что является понятным из уровня техники. Продолжительность реакции может быть определена как продолжительность выдерживания исходного материала и растворителя в реакционной зоне олигомеризации. В случае проточных реакторов непрерывного действия продолжительность реакции может представлять собой среднюю продолжительность выдерживания, что является понятным из уровня техники. Продолжительность реакции может изменяться в зависимости от используемого олефина, температуры реакции, давления реакции и других параметров реакции. Согласно некоторым вариантам осуществления реакция может быть прекращена в течение менее чем одних суток. Согласно некоторым вариантам осуществления продолжительность реакции может составлять менее чем одни сутки, например, менее чем 12 ч, менее чем 6 ч, менее чем 3 ч, менее чем 2 ч, менее чем 1 ч, менее чем 30 мин, менее чем 15 мин, менее чем 10 мин, менее чем 5 мин, менее чем 3 мин, менее чем 2 мин, менее чем 1 мин, менее чем 30 с, менее чем 15 с, менее чем 10 с, менее чем 5 с, менее чем 3 с или приблизительно 1 с.

В соответствии с настоящим изобретением олефин и каталитическая композиция (например, композиция, которая включает алкилалюминиевое соединение, соединение хрома и углеводородный растворитель) может контактировать с водородом. Водород может подаваться в реактор 104. Согласно некоторым вариантам осуществления водород может служить в качестве разбавителя. Водород может ускорять реакцию олигомеризации и/или увеличивать активность металлоорганического катализатора. Согласно некоторым вариантам осуществления водород может уменьшать количество образующихся побочных полимерных продуктов и ограничивать отложение (осаждение) полимера внутри реактора 104 и в расположенном ниже по потоку оборудовании. Например, в процессе олигомеризации этилена до гексена-1, водород может уменьшать образование полиэтилена и предотвращать отложение полиэтилена.

В процессе олигомеризации олефинов в реакторе 104 могут использоваться один или несколько растворителей. Растворитель может включать одно или несколько углеводородных соединений. Углеводородные соединения могут включать алканы, в том числе имеющие неразветвленную цепь алканы, разветвленные алканы, и циклоалканы. Углеводородные соединения могут также включать алкены (например, гексен-1) и/или арены (ароматические соединения) (например, бензол, толуол). Углеводородные соединения могут представлять собой смесь углеводородов, например керосин. Углеводородные соединения могут представлять собой C4-C12-углеводороды. В качестве неограничительного примера растворитель может включать циклогексан, метилциклогексан, гептан (и его изомеры), циклогептан, октан (и его изомеры), циклооктан, нонан (и его изомеры), циклононан, декан (и его изомеры), циклодекан, ундекан (и его изомеры), циклоундекан, додекан (и его изомеры), циклододекан или их сочетания. Подробное описание растворителей, которые могут использоваться в соответствии с настоящим изобретением, представляет международная заявка на патент (РСТ), номер дела патентного поверенного 080474.0121, поданная в тот же день, как настоящая заявка, и во всей своей полноте включаемая в настоящий документ посредством ссылки. Согласно некоторым вариантам осуществления растворители могут быть предварительно нагреты перед использованием. Например, растворители могут быть предварительно нагреты до температуры, которая приблизительно равняется температуре реакции, например, составляет приблизительно 100°C.

В соответствии с настоящим изобретением используемые компоненты одного или нескольких растворителей могут быть выбраны на основании их температур кипения. Например, могут использоваться алканы, имеющие близкие температуры кипения, которые могут кипеть в пределах относительно узкого температурного диапазона (например, в пределах приблизительно 10°C, приблизительно 20°C, приблизительно 30°C или приблизительно 40°C). Выбор алканов, имеющих близкие температуры кипения, может упрощать разделение, поскольку такие соединения могут быть легко отделены посредством дистилляции от целевых продуктов олигомеризации олефинов (например, гексена-1). В продаже могут присутствовать разнообразные смеси алканов, имеющих близкие температуры кипения, например EXXSOL™ (EXXONMOBIL™) и ISOPAR™ (EXXONMOBIL™).

В соответствии с настоящим изобретением разнообразные компоненты, которые присутствуют в реакторе 104, могут смешиваться в любой последовательности. В качестве неограничительного примера алкилалюминиевое соединение может смешиваться с галогенсодержащим соединением в первом углеводородном растворителе для получения первой композиции. Первая композиция может смешиваться с

источником переходного металла (например, с источником хрома) и пиррольным соединением во втором углеводородном растворителе для получения второй композиции, которая может служить в качестве металлоорганического катализатора. Первый углеводородный растворитель и второй углеводородный растворитель могут быть одинаковыми или различными. Олефин может затем вводиться в контакт со второй композицией для образования олигомеров олефина. В качестве альтернативы, вторая композиция может дополнительно разбавляться третьим углеводородным растворителем для получения третьей композиции, и олефин может вводиться в контакт с третьей композицией.

В соответствии с настоящим изобретением реакции олигомеризации олефинов могут осуществляться при отсутствии воды и кислорода. Например, вода и кислород могут исключаться из реактора 104.

В соответствии с настоящим изобретением выходящий поток 106 реакции олигомеризации олефина может включать металлоорганический катализатор, разнообразные продукты, промежуточные продукты и побочные продукты реакции олигомеризации олефина и растворитель.

В соответствии с изобретением полимеры, которые образуются в процессе олигомеризации олефинов, могут включать полимеры олефина, подвергаемого олигомеризации. Например, полиэтилен может образовываться в процессе олигомеризации этилена. Полиэтилен может быть нерастворимым в реакционном растворителе и может образовывать отложения на внутренних частях реакторов олигомеризации и/или трубопроводах для продуктов, а также на другом оборудовании, которое вступает в контакт с реакционной смесью и смесью продуктов. Кроме того, может потребоваться отделение полимера, который остается растворенным в смеси продуктов олигомеризации, от целевого олигомерного продукта.

Сорбенты 108, подходящие для использования в способах согласно настоящему изобретению, могут включать разнообразные твердые материалы. В качестве неограничительного примера сорбенты могут включать глины (в том числе природные и синтетические), древесный уголь, диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, оксид магния, диоксид циркония, алюмосиликаты, цеолиты, молекулярные сита, диатомит, целлюлозные материалы, соли металлов (например, хлорид кальция, хлорид магния, сульфат кальция, сульфат магния и сульфат натрия), оксиды металлов (например, оксид кальция и оксид магния) или их сочетания. В соответствии с настоящим изобретением частицы сорбента могут включать частицы оксида алюминия, частицы диоксида кремния или их сочетание.

Согласно некоторым вариантам осуществления используемые сорбенты 108 могут иметь размер частиц в диапазоне от приблизительно 10 мкм до приблизительно 150 мкм. Например, по меньшей мере, некоторые из частиц сорбента могут иметь размер в диапазоне от приблизительно 10 мкм до приблизительно 60 мкм, например от 30 до 60 мкм. Частицы сорбента, имеющие размер в диапазоне от 10 до 60 мкм, например от 30 до 60 мкм, могут иметь преимущественные свойства, как описано ниже. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения по меньшей мере приблизительно 20% частиц сорбента могут иметь размер частиц в диапазоне от 10 до 60 мкм. Например, по меньшей мере приблизительно 40, 60, 80 или 90% частиц сорбента могут иметь размер частиц в диапазоне от 10 до 60 мкм.

Преимущество использования частиц сорбента 108, у которого размер частиц находится в диапазоне от 10 до 60 мкм, в соответствии с настоящим изобретением может заключаться в том, что указанные частицы осаждаются относительно медленно и остаются суспендированными в жидкой смеси, где они могут адсорбировать и удалять полимер и/или дезактивированный катализатор из жидкой смеси. В качестве неограничительного примера частицы, имеющие размеры в диапазоне от приблизительно 10 мкм до приблизительно 60 мкм, могут оставаться суспендированными в углеводородном растворителе (например, в алкане) в течение приблизительно одной минуты или более продолжительного времени. С другой стороны, частицы, имеющие больший размер, могут осаждаться с более высокой скоростью, что может сделать их менее эффективными для адсорбции растворенного полимера и/или дезактивированного катализатора. Частицы, имеющие очень малые размеры (например, составляющие менее чем 10 мкм), могут обладать рядом недостатков. Например, частицы сорбента меньше чем 10 мкм, могут закупоривать фильтрационные устройства, или для их осаждения может требоваться непрактично продолжительное время.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения частицы сорбента 108 могут включать дезактивирующий агент в количестве, составляющем менее чем 20 мас.%. Например, частицы сорбента могут включать дезактивирующий агент в количестве, составляющем от 5% до 10 мас.%. Согласно некоторым вариантам осуществления могут использоваться частицы сорбента, "имеющиеся в продаже", которые поступают из коммерческих источников, без добавления дополнительного дезактивирующего агента и без обработки для удаления дезактивирующего агента. Например, согласно некоторым вариантам осуществления, диоксид кремния или оксид алюминия может использоваться без добавления воды и без высушивания. Количество воды, которое присутствует в коммерчески доступных источниках диоксида кремния и оксида алюминия и которое может находиться в диапазоне от 5 до 10 мас.%, может оказываться подходящим для способов согласно настоящему изобретению. Когда дезактивирующий агент представляет собой воду, количество воды, которое присутствует в сорбенте, может быть определено посредством термического анализа. В качестве неограничительного примера, содержание воды может быть измерено посредством нагревания сорбента от 25 до 800°C и определением

процентной потери массы.

Согласно некоторым вариантам осуществления сорбенты 108 могут выбираться по признакам высокой активности удельной поверхности и/или большого объема пор. Сорбенты, имеющие высокоактивную удельную поверхность и большой объем пор, могут обладать улучшенной способностью одновременной адсорбции оксидов металлов и полимерных материалов. Согласно некоторым вариантам осуществления частицы сорбента могут иметь удельную поверхность, составляющую более чем $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, например более чем $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$, более чем $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, более чем $1 \text{ м}^2/\text{г}$, более чем $3 \text{ м}^2/\text{г}$, более чем $5 \text{ м}^2/\text{г}$ или более чем $10 \text{ м}^2/\text{г}$. В соответствии с настоящим изобретением частицы сорбента имеют удельную поверхность, составляющую более чем $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно некоторым вариантам осуществления частицы сорбента могут иметь объем пор, составляющий более чем $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$.

В соответствии с настоящим изобретением частицы сорбента 108 могут вводиться в выходящий поток 106 в форме суспензии в растворителе. Например, частицы сорбента могут вводиться в форме суспензии в углеводородном растворителе, например, в форме суспензии в циклогексане. Согласно некоторым вариантам осуществления растворитель, используемый для суспендирования сорбента, может представлять собой такой же растворитель, который используется для реакции олигомеризации олефина. Подходящие суспензии могут включать сорбент в разнообразных количествах, составляющих, например, менее чем приблизительно 0,5% сорбента, приблизительно 0,5% сорбента, приблизительно 1% сорбента, приблизительно 2% сорбента, приблизительно 3% сорбента, приблизительно 4% сорбента, приблизительно 5% сорбента, приблизительно 6% сорбента, приблизительно 7% сорбента, приблизительно 8% сорбента, приблизительно 9% сорбента, приблизительно 10% сорбента, приблизительно 12% сорбента, приблизительно 15% сорбента, или приблизительно 20% сорбента по отношению к массе. Суспензия сорбента 108 может перекачиваться в выходящий поток 106, например, в реакционную смесь, которая удаляется из реактора олигомеризации олефина 104.

В соответствии с настоящим изобретением частицы сорбента 108 вводятся в выходящий поток 106 в количестве, составляющем от 0,1 г до 1,0 г частиц сорбента в расчете на 1 кг выходящего потока. В качестве неограничительного примера, как описывается в настоящем документе, 0,1 г, приблизительно 0,2 г, приблизительно 0,3 г, приблизительно 0,4 г, приблизительно 0,5 г, приблизительно 0,6 г, приблизительно 0,7 г, приблизительно 0,8 г, приблизительно 0,9 г, или 1,0 г частиц сорбента можно вводить в расчете на 1 кг выходящего потока.

Могут использоваться подходящие дезактивирующие агенты, известные специалисту в данной области техники, в том числе вода, спирты, амины, аминокспирты или их сочетания. Примеры спиртов могут включать метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, 2-бутанол, 2-этилгексанол или их сочетания. Примеры аминов могут включать аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, три-н-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-н-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин или их сочетания. Примеры аминокспиртов могут включать этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол или их сочетания. В соответствии с настоящим изобретением дезактивирующий агент может представлять собой воду. Один или несколько дезактивирующих агентов могут добавляться в выходящий поток 106 отдельно от сорбента 108. Однако, как реализовано в примерах, добавление дезактивирующего агента отдельно от сорбента не требуется.

Согласно некоторым вариантам осуществления выходящий поток 106 может охлаждаться приблизительно в то же самое время, когда вводятся частицы сорбента 108. В качестве альтернативы, выходящий поток может охлаждаться перед тем, как вводятся частицы сорбента, или выходящий поток может охлаждаться после того, как вводятся частицы сорбента. В качестве неограничительного примера частицы сорбента могут вводиться, когда выходящий поток находится при температуре в диапазоне от приблизительно 65°C до приблизительно 130°C , например от приблизительно 75°C до приблизительно 115°C или от приблизительно 85°C до приблизительно 105°C .

Охлаждение выходящего потока может включать удаление выходящего потока от источника тепла, например удаление выходящего потока от нагреваемого реактора. Охлаждение выходящего потока может также включать пропускание выходящего потока через охлаждающий блок, например теплообменник. Охлаждение выходящего потока может включать смешение горячего выходящего потока с охлажденным выходящим потоком. Охлаждение выходящего потока может включать охлаждение выходящего потока до температуры в диапазоне между 100 и 20°C , например, до менее чем приблизительно 95°C , приблизительно 90°C , приблизительно 85°C , приблизительно 80°C , приблизительно 75°C , приблизительно 70°C , приблизительно 65°C , приблизительно 60°C , приблизительно 55°C , приблизительно 50°C , приблизительно 45°C , приблизительно 40°C , приблизительно 35°C , приблизительно 30°C или приблизительно 25°C . Охлаждение выходящего потока может включать выдерживание выходящего потока на воздухе. Охлаждение выходящего потока может включать охлаждение выходящего потока до температуры окружающей среды, например, до температуры в диапазоне от приблизительно 20°C до приблизительно 25°C . Температура, до которой охлаждается выходящий поток, может быть выбрана таким образом, чтобы вызвать осаждение полимера при одновременном предотвращении чрезмерного расхода энергии в течение процесса охлаждения. В качестве неограничительного примера выходящий поток может охлаж-

даться от приблизительно 110°C до приблизительно 70°C в осадителе-холодильнике, посредством рециркуляции потока в контуре охлаждения при температуре, составляющей приблизительно 40°C, и продолжительности выдерживания в осадителе-холодильнике, составляющей приблизительно 1 ч. Скорость, с которой охлаждается выходящий поток, может производить некоторое воздействие на размер частиц, составляющих полимерный осадок. Например, повышенная скорость охлаждения может вызывать образование полимерного осадка, содержащего частицы меньших размеров.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения осадок может включать осажденные частицы, имеющие размер частицы в диапазоне от 1 мкм до 1000 мкм (1 мм). Согласно некоторым вариантам осуществления, как проиллюстрировано в представленных ниже примерах, менее чем 8% осажденных частиц могут иметь размер частиц, составляющий менее чем 10 мкм. Согласно некоторым вариантам осуществления, как проиллюстрировано в представленных ниже примерах, менее чем 0,8% осажденных частиц могут иметь размер частиц, составляющий менее чем 5 мкм. Уменьшение количества осажденных частиц, имеющих размер частиц менее 10 мкм и менее 5 мкм, может улучшить общую эффективность олигомеризации олефина и очистки продукта.

В соответствии с настоящим изобретением способы осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина могут дополнительно включать отделение осадка от выходящего потока 106 для получения очищенного продукта 114. Отделение может производить отделенный осадок 112, а также очищенный продукт 114. Отделение может осуществляться посредством разделительного блока 110. Согласно некоторым вариантам осуществления разделительный блок может представлять собой один или несколько отстойников, центробежных сепараторов или фильтров, или их сочетание. Например, как описывается в настоящем документе, осадок может концентрироваться в одном или нескольких отстойниках и периодически выгружаться. Центробежные сепараторы могут также использоваться для отделения осадка, с осуществлением или без осуществления предварительного концентрирования. Фильтрация может также использоваться для отделения осадка, с осуществлением или без осуществления предварительного концентрирования.

В качестве неограничительного примера выходящий поток 106 может охлаждаться, и твердые вещества (например, полимер и сорбент) могут осаждаться под давлением. Выходящий поток может затем подвергаться фильтрации и направляться в колонну деэтанзации, которая может отделять этилен и водород и направлять их в рециркуляционный компрессор. После фильтрации и дегазации выходящий поток может затем направляться в колонну для выделения продукта, где гексен-1 может отгоняться и выделяться как продукт верхней фракции. Более тяжелые соединения, включая растворитель и высшие олефины, могут удаляться из нижней части колонны для выделения продукта.

Согласно настоящему изобретению можно получать олигомеры олефинов (например, гексен-1), имеющие очень низкие уровни загрязнения металлами. Например, из очищенного продукта 114 может быть получен олигомер олефина, содержащий хром, цинк и алюминий на уровнях, составляющих менее чем 1 часть на миллион.

Примеры

Изобретение становится более понятным посредством ссылки на следующие примеры, которые представлены в качестве иллюстрации, но не в качестве ограничения.

Все измерения размеров частиц, которые описываются в представленных ниже примерах, были выполнены методом рассеяния лазерного излучения с использованием анализатора размера частиц HORIBA LA-950V2.

Пример 1. Получение катализатора.

Каталитическая система была получена посредством объединения соединения хрома, алкилалюминиевого соединения, пиррольного соединения и растворителя для получения каталитической композиции. Навеску 460 мг этилгексаноата хрома(III) в форме 70 мас.% раствора в керосине объединяли с 2,5-диметилпирролом (ДМП), триэтилалюминием (ТЭА) и хлоридом диэтилалюминия (ДЭАХ) в молярном соотношении 1:5:30:14. Этилбензол в количестве, составляющем 50 мл, был использован в качестве растворителя для каталитической композиции. ТЭА использовали в форме раствора в толуоле в концентрации, составляющей 1,9М. ДЭАХ использовали в форме раствора в смеси изомеров гексана в концентрации, составляющей 1М. Растворы ТЭА и ДЭАХ сначала перемешивали друг с другом, чтобы получался объединенный раствор алкилалюминиевых соединений, а затем добавляли одновременно в смесь этилгексаноата хрома(III) и ДМП. После перемешивания в течение 15 мин растворители выпаривали досуха при температуре от 30 до 40°C и давлении 5 мбар (500 Па), получая остаток. Остаток затем разбавляли циклогексаном до концентрации 2 мг Сг/мл.

Реакция олигомеризации.

Был подготовлен стальной однолитровый реактор, оборудованный термостатической рубашкой и трубопроводами для введения этилена и водорода. Реактор вакуумировали, а затем наполняли водородом до относительного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). В реактор затем загружали 400 г ундекана, используя дозирующий насос. Каталитическая композиция (1 мг Сг) в форме раствора в циклогексане (0,5 мл), имеющего концентрацию 2 мг Сг/мл, была добавлена в реактор противоположно току водорода с использованием шприца. Начали перемешивание при 800 об/мин с использованием пропеллерной

мешалки. Водород вводили до манометрического давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). После этого этилен вводили до манометрического давления, составляющего 12,1 бар (0,121 МПа). В процессе реакции температуру в реакторе поддерживали на уровне 100°C с использованием термостата, и этилен вводили непрерывно для поддержания относительного давления на уровне 12,1 бар (0,121 МПа).

Введение частиц сорбента и образование осадка. Через 60 мин реакционную смесь, содержащуюся в реакторе олигомеризации, удаляли из реактора в форме выходящего потока. Выходящий поток охлаждали до 80°C и перемешивали с суспензией, содержащей в 10 мл ундекана 1 г оксида алюминия (глинозема), имеющего номинальный размер частиц, составляющий от 100 до 200 мкм, при отсутствии воздуха. Смесь затем охлаждали до комнатной температуры, используя окружающий воздух. Оксид алюминия имел влагосодержание, составляющее от 5 до 10 мас.%. Количество осадка оксида алюминия осаждалось быстро, в течение 20 с. Через 2 мин наблюдалось обесцвечивание раствора и образование дополнительного рыхлого желтого осадка, который полностью осаждался в течение 5 мин. Общий объем образовавшегося осадка был неомогенным. Затем определяли распределение по размерам частиц всего объема осадка, как проиллюстрировано на фиг. 2. Как представлено на фиг. 2, осадок в примере 1 имел бимодальное распределение по размерам частиц и модальный размер частиц составлял приблизительно 94 мкм. Бимодальное распределение наблюдалось вследствие присутствия частиц двух различных типов, включая частицы первого типа, имеющие размеры, составляющие от приблизительно 5 мкм до приблизительно 30 мкм, которые представляли собой, главным образом, полимер, осажденный непосредственно из раствора, и частицы второго типа, имеющих размер, составляющий от приблизительно 30 мкм до приблизительно 300 мкм, которые представляли собой, главным образом, частицы сорбента, содержащие адсорбированный полимер, дезактивированный катализатор и другие примеси. Дополнительная информация в отношении сорбента и осадка в примере 1 представлена в табл. 1 и 2.

Пример 2.

Прежде всего, каталитическая композиция была получена согласно процедуре, описанной в примере 1. Реакция олигомеризации олефина (олигомеризации этилена) проводилась, как в примере 1.

Через 60 мин реакционную смесь, содержащуюся в реакторе олигомеризации, удаляли из реактора в форме выходящего потока и охлаждали до 75°C. Выходящий поток затем смешивали с суспензией, содержащей в 10 мл ундекана 1 г диоксида кремния, имеющего номинальный размер частиц, составляющий от 35 до 70 мкм, при отсутствии воздуха. Смесь затем охлаждали до комнатной температуры, используя окружающий воздух. Диоксид кремния имел влагосодержание, составляющее от 5 до 10 мас.%. Наблюдалось обесцвечивание раствора. Желтый гомогенный осадок образовывался через 2-3 мин. Затем определяли распределение по размерам частиц всего количества осадка, как проиллюстрировано на фиг. 3. Одно распределение на фиг. 3 представляет размер частиц, составляющих сорбент на основе диоксида кремния (SiO₂) до введения в выходящий поток, в то время как второе распределение на фиг. 3 представляет размер частиц, составляющих получаемый в результате осадок. Заштрихованная область на фиг. 3 представляет собой область перекрытия двух распределений. Как представлено на фиг. 3, сорбент на основе диоксида кремния, используемый в примере 2, имел модальный размер частиц, составляющий приблизительно 73 мкм, в то время как осадок в примере 2 имел модальный размер частиц, составляющий приблизительно 82 мкм. Дополнительная информация в отношении сорбента и осадка в примере 2 представлена в табл. 1 и 2.

Пример 3. Получение катализатора.

Каталитическая композиция была получена в форме остатка, как в примере 1, затем ее разбавляли циклогексаном, чтобы получить раствор катализатора, имеющий концентрацию 10 мг Ст/л.

Реакция олигомеризации.

Реакция олигомеризации этилена проводилась при непрерывном перемешивании в двухлитровом проточном реакторе непрерывного действия, оборудованного мешалкой, где объем реакционной смеси поддерживался на уровне 50% объема реактора. Температуру в реакторе поддерживали на уровне 100°C посредством нагревания с помощью термостатической рубашки, окружающей реактор. В реактор вводили раствор катализатора (10 мг Ст/л, скорость введения 0,4 л/ч), циклогексан (скорость введения 2,0 л/ч), водород (30 мл/мин) и этилен (переменная скорость введения для поддержания полного давления в реакторе на уровне 14 бар (1,4 МПа)). Средняя продолжительность выдерживания составляла от 20 до 30 мин, и полная продолжительность эксперимента составляла 4 ч.

Введение частиц сорбента и образование осадка.

После истечения заданного периода реакции реакционную смесь, содержащуюся в реакторе олигомеризации, удаляли из реактора в форме выходящего потока и смешивали при температуре, составляющей приблизительно 100°C, с суспензией, содержащей циклогексан и диоксид кремния (кремнезем), имеющий номинальный размер частиц, составляющий от 35 до 70 мкм. Суспензия была изготовлена таким образом, что она содержала 2 мас.% диоксида кремния. Диоксид кремния имел влагосодержание, составляющее не более чем 10 мас.%. Суспензию поддерживали посредством перемешивания смеси. Выходящий поток из реактора олигомеризации (2,5 кг/ч) непрерывно смешивали с потоком суспензии диоксида кремния в циклогексане (0,3 кг/ч). Получаемый в результате объединенный поток направляли в резервуар, охлажденный до температуры, составляющей приблизительно от 40 до 50°C, с использовани-

ем внешней рубашки. Очищенная прозрачная жидкость из наполненного жидкостью резервуара направлялась в дегазатор через понижающий давление клапан в целях снижения давления. Через 4 ч течение выходящего потока и суспензии диоксида кремния прекращали, и накопленный осадок выпускали через донный клапан. Продолжительность осаждения составляла приблизительно 1 ч. Затем определяли распределение по размерам частиц осадка, которое проиллюстрировано на фиг. 4. Как представлено на фиг. 4, осадок в примере 3 имел бимодальное распределение по размерам частиц и модальный размер частиц составлял приблизительно 245 мкм. Бимодальное распределение наблюдалось вследствие присутствия частиц двух различных типов, включая частицы первого типа, имеющие размеры, составляющие от приблизительно 10 мкм до приблизительно 40 мкм, которые представляли собой частицы сорбента, содержащие адсорбированный полимер, дезактивированный катализатор и другие примеси, и частицы второго типа, имеющие размеры, составляющие от приблизительно 40 мкм до приблизительно 500 мкм, которые включали агломераты частиц сорбента, содержащие адсорбированный полимер, дезактивированный катализатор и другие примеси. Дополнительная информация в отношении сорбента и осадка в примере 3 представлена в табл. 1 и 2.

Пример 4.

Каталитическая композиция была получена согласно процедуре, описанной в примере 1. Реакция олигомеризации олефина (олигомеризации этилена) проводилась, как в примере 1.

Через 60 мин 470 г реакционной смеси, содержащейся в реакторе олигомеризации, удаляли из реактора в форме выходящего потока и охлаждали до 75°C. Выходящий поток затем смешивали с 1 мл воды и смесь охлаждали до комнатной температуры, используя окружающий воздух. Сорбент не добавляли. Наблюдали помутнение и пожелтение раствора. Через 1-2 мин наблюдали образование тонкодисперсного желтоватого осадка. Осаждение данного осадка происходило очень медленно. Затем определяли распределение по размерам частиц осадка, которое проиллюстрировано на фиг. 5. Как представлено на фиг. 5, осадок в примере 4 имел модальный размер частиц, составляющий приблизительно 12 мкм. Дополнительная информация в отношении осадка в примере 4 представлена в табл. 2.

Таблица 1. Свойства сорбентов в примерах 1-4

	Фракция частиц сорбента, имеющих размеры частиц от 10 до 60 мкм, %	Фракция частиц сорбента, имеющих размеры частиц от 30 до 60 мкм, %	Фракция частиц сорбента, имеющих размеры частиц от 50 до 100 мкм, %	Фракция частиц сорбента, имеющих размеры частиц от 50 до 100 мкм, %
Пример 1	6	н. и.	н. и.	н. и.
Пример 2	40	14	40	17
Пример 3	40	14	40	17
Пример 4	отсутствие добавки сорбента	отсутствие добавки сорбента	отсутствие добавки сорбента	отсутствие добавки сорбента

Таблица 2. Свойства осадков в примерах 1-4

	Фракция частиц осадка с размером частиц менее 5 мкм, %	Фракция частиц осадка с размером частиц от 5 до 10 мкм, %	Фракция частиц осадка с размером частиц от 10 до 20 мкм, %	Фракция частиц осадка с размером частиц более 100 мкм, %
Пример 1	0,9	8,1	16,2	33,2
Пример 2	0,0	0,8	10,0	17,2
Пример 3	0,0	1,4	7,7	64
Пример 4	5,0	27,5	45,7	0,6

Для цели иллюстрации табл. 1 показывает, что сорбент, используемый в примере 1 (оксид алюминия, имеющий номинальный размер частиц, составляющий от 100 до 200 мкм), содержал относительно небольшую фракцию (6%) частиц, имеющих размеры между 10 и 60 мкм. Указанные большие частицы сорбента осаждались значительно быстрее, чем остальные частицы, суспендированные в выходящем потоке, что препятствовало сорбенту в удалении оптимальных количеств полимера и дезактивированного катализатора из выходящего потока. В результате этого значительные количества полимера и дезактивированного катализатора осаждаются без адсорбции на сорбенте, и в результате этого получался неомогенный осадок, который включал значительные количества рыхлого осадка. Неомогенный осадок

включал в значительных количествах осадок с размерами частиц, составляющими менее чем 5 мкм (0,9%), и осадок с размерами частиц между 5 до 10 мкм (8,1%). Такие мелкие осажденные частицы могут вызывать проблемы, например замедление осаждения, закупоривание фильтрационных устройств и/или прохождение через фильтрационные устройства и загрязнение расположенных ниже по потоку трубопроводов и продуктов.

С другой стороны, сорбент, используемый в примерах 2 и 3 (т.е. диоксид кремния с номинальным размером частиц, составляющим от 35 до 70 мкм, в котором 40% частиц имели размеры между 10 до 60 мкм), в соответствии с настоящим изобретением, содержал относительно большую фракцию (40%) частиц, имеющих размеры между 10 и 60 мкм. Частицы сорбента, имеющие размеры в пределах данного диапазона, не осаждались немедленно и могли эффективно адсорбировать полимер (например, полиэтилен) и дезактивированный катализатор (например, гидратированные оксиды хрома и гидратированные оксиды алюминия) с образованием относительно крупных осажденных частиц, имеющих размеры, составляющие 10 мкм или более. Такие частицы могут легко удаляться посредством фильтрации. В примерах 2 и 3 осадок, образующийся после введения сорбента, не включал осадок, имеющий размеры частиц, составляющие менее чем 5 мкм, включал лишь в небольших количествах (менее чем 1,5%) осадок, имеющий размеры частиц между 5 до 10 мкм.

Хотя в примерах 2 и 3 был использован один и тот же сорбент, осадки, полученные в данных двух примерах, имели различные распределения частиц по размерам. Указанные различия могут быть обусловлены разнообразными различиями в экспериментальной процедуре, например различиями в экспериментальной установке, растворителе, процессах охлаждения, температуре, при которой был добавлен сорбент, и продолжительности осаждения. Однако несмотря на эти различия в экспериментальной процедуре в обоих примерах 2 и 3 осадок имел улучшенные свойства по сравнению с примерами 1 и 4. В примерах 2 и 3 40% частиц сорбента имели размеры между 10 и 60 мкм, в то время как в примере 1 только 6% частиц сорбента имели размеры между 10 и 60 мкм. Содержание воды в сорбентах в примерах 1, 2 и 3 было сопоставимым. В результате большей фракции (40%) частиц, имеющих размеры, составляющие от 10 до 60 мкм, в примерах 2 и 3, образовывался осадок, содержащий значительно меньшие частицы (т.е. осадок, имеющий размеры частиц, составляющие менее чем 10 мкм), по сравнению с примером 1.

В примере 4 сорбент не использовался. Когда отсутствует сорбент, который адсорбирует полимер и дезактивированный катализатор (например, гидратированные оксиды металлов), указанные материалы осаждались в форме тонкодисперсного легко осаждающегося осадка. Этот осадок включал в значительных количествах осадок, имеющий размеры частиц, составляющие менее чем 5 мкм (5,0%), и осадок, имеющий размеры частиц между 5 и 10 мкм (27,5%). Такие мелкие осажденные частицы могут вызывать проблемы, например замедление осаждения, закупоривание фильтрационных устройств и/или прохождение через фильтрационные устройства и загрязнение расположенных ниже по потоку трубопроводов и продуктов.

Соответственно, промежуточные продукты и побочные продукты (полимер и дезактивированный катализатор) могли более эффективно удаляться из выходящих потоков в примерах 2 и 3 по сравнению с выходящими потоками в примерах 1 и 4, обеспечивая повышенную простоту работы, улучшенную эффективность и повышенную чистоту продуктов. Дополнительные преимущества включают повышение скорости фильтрации, снижение перепада давления на фильтрах и улучшенное удаление следовых примесей (например, пиррольных соединений и металлов). Как конкретно подтверждено в примерах 2 и 3, в способах согласно настоящему изобретению не требуется добавление отдельного дезактивирующего агента помимо самого сорбента.

Дополнительные варианты осуществления.

В качестве дополнения или в качестве альтернативы, настоящее изобретение может включать один или несколько из следующих вариантов осуществления:

Вариант осуществления 1. Способ осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина, включающий получение выходящего потока из реакции олигомеризации олефина, в котором выходящий поток включает полимер и металлоорганический катализатор, введение частиц сорбента в выходящий поток, в котором частицы сорбента включают дезактивирующий агент, выбранный из группы, которую составляют вода, спирты, амины, аминокислоты, и соответствующие сочетания, и в котором по меньшей мере 10% частиц сорбента имеют размер частицы в диапазоне от 10 до 60 мкм, и охлаждение выходящего потока, и в результате этого происходит осаждение полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора из выходящего потока, и получается осадок, включающий сорбент, полимер и дезактивированный катализатор.

Вариант осуществления 2. Способ согласно вышеупомянутому варианту осуществления в котором металлоорганический катализатор включает хром.

Вариант осуществления 3. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором реакция олигомеризации олефина включает тримеризацию этилена в гексен-1.

Вариант осуществления 4. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором выходящий поток из реактора содержит растворитель.

Вариант осуществления 5. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления,

в котором частицы сорбента включают частицы, выбранные из группы, состоящей из частиц оксида алюминия, частиц диоксид кремния и их сочетаний.

Вариант осуществления 6. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором по меньшей мере 20% частиц сорбента имеют размер частицы в диапазоне от 10 до 60 мкм.

Вариант осуществления 7. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором 40% частиц сорбента имеют размер частицы в диапазоне от 10 до 60 мкм.

Вариант осуществления 8. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором частицы сорбента включают дезактивирующий агент в количестве, составляющем менее чем 20 мас. %.

Вариант осуществления 9. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором частицы сорбента включают дезактивирующий агент в количестве, составляющем от 5 до 10 мас. %.

Вариант осуществления 10. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором частицы сорбента имеют удельную поверхность, составляющую более чем $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вариант осуществления 11. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором частицы сорбента вводятся в выходящий поток в форме суспензии в растворителе.

Вариант осуществления 12. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором частицы сорбента вводятся в выходящий поток в количестве, составляющем от 0,1 г до 1,0 г частиц сорбента в расчете на 1 кг выходящего потока.

Вариант осуществления 13. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором дезактивирующий агент включает воду.

Вариант осуществления 14. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором выходящий поток охлаждается в то же самое время, когда частицы сорбента вводятся в выходящий поток.

Вариант осуществления 15. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором осадок включает осажденные частицы, имеющие размер частицы в диапазоне от 1 до 1000 мкм.

Вариант осуществления 16. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором менее чем 8% осажденных частиц имеют размер частицы, составляющий менее чем 10 мкм.

Вариант осуществления 17. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором менее чем 0,8% осажденных частиц имеют размер частицы, составляющий менее чем 5 мкм.

Вариант осуществления 18. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, дополнительно включающий отделение осадка от выходящего потока для получения очищенного продукта.

Вариант осуществления 19. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, сочетающийся со способом согласно любому другому варианту осуществления.

Помимо конкретных вариантов осуществления, которые представлены ниже в формуле изобретения, настоящее изобретение также предлагает и другие варианты осуществления, имеющие любое другое возможное сочетание зависимых отличительных признаков, которые представлены ниже в формуле изобретения и описаны выше. Таким образом, конкретные отличительные признаки, представленные в зависимых пунктах формулы изобретения и описанные выше, могут сочетаться друг с другом иным образом в пределах объема настоящего изобретения, таким образом, что настоящее изобретение следует рассматривать в качестве конкретно предлагающего также и другие варианты осуществления, имеющие любые другие возможные сочетания. Таким образом, вышеупомянутое описание конкретных вариантов осуществления настоящего изобретения было представлено для целей иллюстрации и описания. Оно не предназначается для использования в качестве исчерпывающего или ограничивающего настоящее изобретение описанными выше вариантами осуществления.

Для специалистов в данной области техники является очевидным, что могут быть произведены разнообразные модификации и видоизменения способов и систем согласно настоящему изобретению без отклонения от идеи или выхода за пределы объема настоящего изобретения. Таким образом, предусматривается, что настоящее изобретение включает модификации и видоизменения, которые находятся в пределах объема пунктов прилагаемой формулы изобретения и соответствующих эквивалентов.

Хотя настоящее изобретение описывается в данном документе в отношении предпочтительных вариантов осуществления, специалисты в данной области техники понимают, что могут быть произведены разнообразные модификации и усовершенствования настоящего изобретения без выхода за пределы его объема. Кроме того, хотя индивидуальные отличительные признаки некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения могут обсуждаться в настоящем документе или представляться на чертежах указанных вариантов осуществления и не в других вариантах осуществления, должно быть очевидным, что индивидуальные отличительные признаки некоторых вариантов осуществления могут сочетаться с одним или несколькими отличительными признаками другого варианта осуществления или с отличительными признаками множества вариантов осуществления.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ осаждения полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора в реакции олигомеризации олефина, включающий

получение из реактора олигомеризации олефина выходящего потока, включающего продукты олигомеризации олефина, полимер, представляющий собой побочный продукт, и металлоорганический катализатор;

введение в выходящий поток частиц сорбента, которые включают дезактивирующий агент, выбранный из группы, состоящей из воды, спиртов, аминов, аминок спиртов и их сочетаний, где по меньшей мере 10% частиц сорбента имеют размер в диапазоне от 10 до 60 мкм; и

охлаждение выходящего потока, в результате которого происходит осаждение полимера и дезактивированного металлоорганического катализатора с образованием осадка, включающего сорбент, полимер и дезактивированный катализатор, и потока очищенных продуктов олигомеризации олефинов.

2. Способ по п.1, в котором металлоорганический катализатор содержит хром.

3. Способ по п.1, в котором реакция олигомеризации олефина включает тримеризацию этилена в гексен-1.

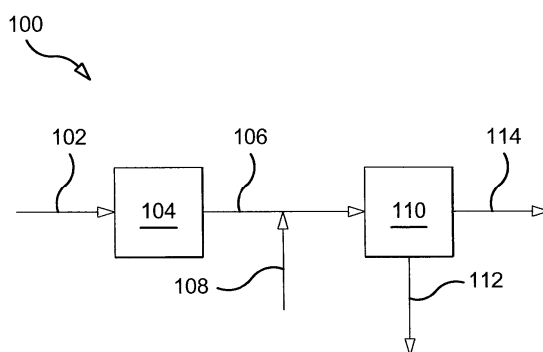
4. Способ по п.1, в котором выходящий из реактора поток содержит растворитель.

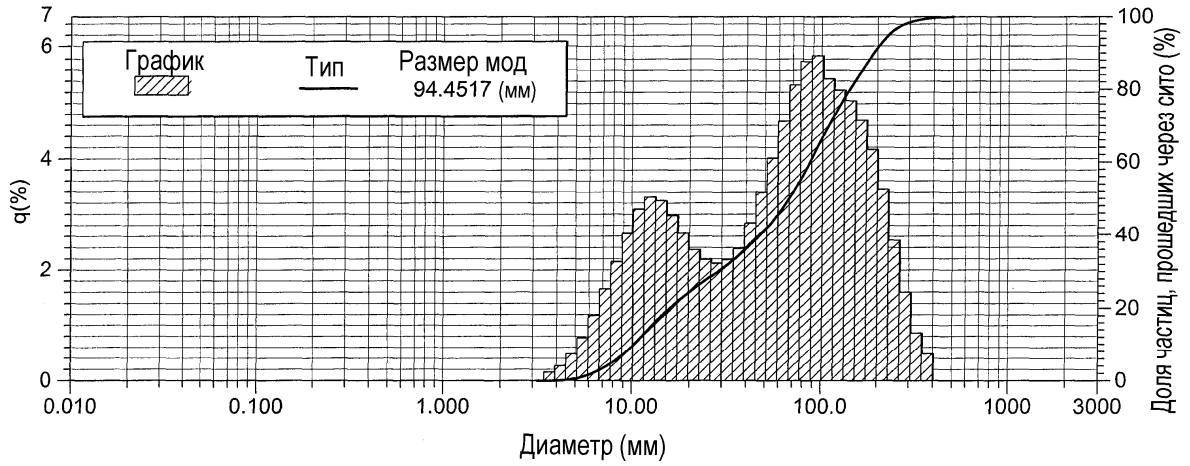
5. Способ по п.1, в котором частицы сорбента включают частицы, выбранные из группы, состоящей из частиц оксида алюминия, частиц диоксида кремния и их сочетаний.

6. Способ по п.1, в котором по меньшей мере 20% частиц сорбента имеют размер в диапазоне от 10 до 60 мкм.

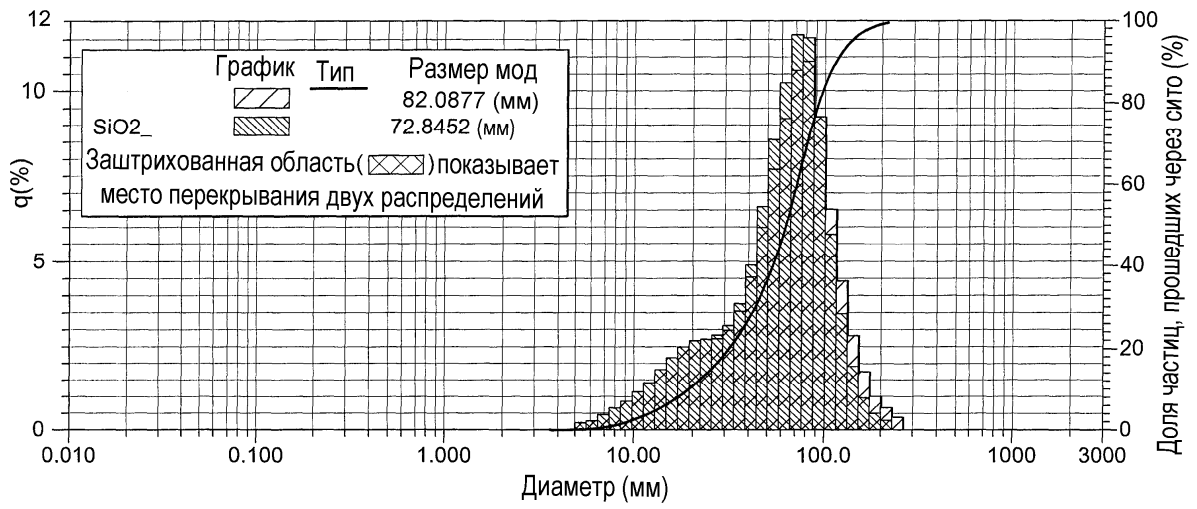
7. Способ по п.6, в котором 40% частиц сорбента имеют размер в диапазоне от 10 до 60 мкм.

8. Способ по п.1, в котором частицы сорбента включают дезактивирующий агент в количестве, составляющем менее чем 20 мас.%.
9. Способ по п.8, в котором частицы сорбента включают дезактивирующий агент в количестве, составляющем от 5 до 10 мас.%.
10. Способ по п.1, в котором частицы сорбента имеют удельную поверхность, составляющую более чем $10 \text{ м}^2/\text{г}$.
11. Способ по п.1, в котором частицы сорбента вводят в выходящий поток в форме суспензии в растворителе.
12. Способ по п.1, в котором частицы сорбента вводят в выходящий поток в количестве от 0,1 до 1,0 г в расчете на 1 кг выходящего потока.
13. Способ по п.1, в котором дезактивирующий агент содержит воду.
14. Способ по п.1, в котором выходящий поток охлаждают одновременно с введением частиц сорбента в выходящий поток.
15. Способ по п.1, в котором осадок включает осажденные частицы, имеющие размер в диапазоне от 1 до 1000 мкм.
16. Способ по п.15, в котором менее чем 8% осажденных частиц имеют размер менее чем 10 мкм.
17. Способ по п.15, в котором менее чем 0,8% осажденных частиц имеют размер менее чем 5 мкм.
18. Способ по п.1, дополнительно включающий отделение осадка от выходящего потока для получения потока очищенных продуктов.

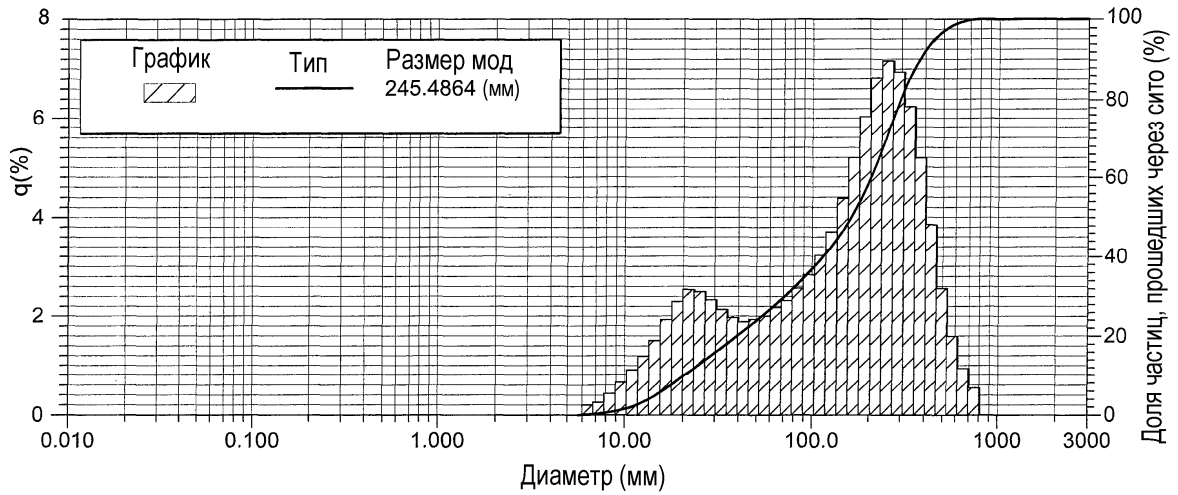




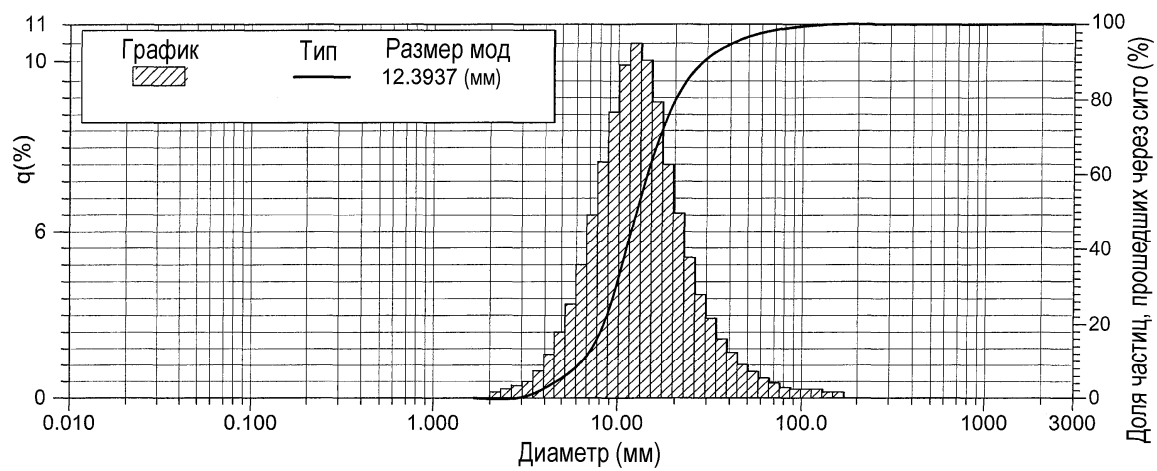
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

