

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034108**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.27

(51) Int. Cl. *C07C 2/32* (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201791446

(22) Дата подачи заявки
2014.12.23

(54) **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ ОЛЕФИНА**

(43) **2017.10.31**

(56) EP-A1-2529832
WO-A1-2011140629
EP-A1-0780353

(86) **РСТ/RU2014/000973**

(87) **WO 2016/105227 2016.06.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Зильберштейн Тимур Михайлович,
Ленев Денис Алексеевич, Липских
Максим Владимирович (RU)**

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

(57) В изобретении представлены способы получения олигомеров олефина. Способы могут включать получение алкилалюминиевого соединения и облучение алкилалюминиевого соединения микроволновым излучением для получения облученного алкилалюминиевого соединения. Способы могут дополнительно включать смешение облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома, пиррольным соединением и соединением цинка для получения каталитической композиции. Способы могут дополнительно включать приведение в контакт олефина с композицией для образования олигомеров олефина. Олефин может включать этилен, и олигомеры олефина могут включать гексен-1.

B1

034108

**034108
B1**

Уровень техники

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способам получения олигомеров олефина. Например, настоящее изобретение относится к способам получения гексена-1 из этилена. Способы могут включать облущение алкилалюминиевого соединения и/или других компонентов каталитической композиции и введение соединения цинка в каталитическую композицию.

Описание предшествующего уровня техники

Посредством олигомеризации олефинов можно производить многочисленные ценные химические продукты. Например, простые исходные олефины можно подвергать олигомеризации, чтобы получить 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 (трансгексен-2, цис-гексен-2, трансгексен-3 и цис-гексен-3, которые могут в совокупности называться термином "внутренние олефины"), а также высшие олигомеры этилена (например, октен, децен и додецен) и полиэтилен.

Внутренние олефины могут представлять собой нежелательные примеси в олефиновом продукте. Например, внутренние олефины гексен-2 и гексен-3 могут представлять собой нежелательные примеси в гексене-1. В отличие от гексена-1 гексен-2 и гексен-3 не сополимеризуются с этиленом в стандартных условиях, в которых получают линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) и полиэтилен высокой плотности (HDPE). Кроме того, гексен-2 и гексен-3 могут ухудшать эксплуатационные характеристики катализаторов, используемых для полимеризации. Таким образом, может оказаться желательным получение гексена-1, имеющего низкое содержание гексена-2 и гексена-3.

Получение олефинов, имеющих низкое содержание внутренних олефинов, может быть достигнуто посредством отделения внутренних олефинов. Такое отделение может становиться затруднительным, поскольку внутренние олефины и их соответствующие α -олефины могут зачастую иметь аналогичные химические свойства. Например, гексен-1, трансгексен-2, цис-гексен-2, трансгексен-3 и цис-гексен-3 имеют близкие температуры кипения. Следовательно, разделение изомеров гексена посредством ректификации (дистилляции) может становиться неэффективным и энергозатратным. Для разделения изомеров гексена посредством ректификации (дистилляции) могут потребоваться большое число теоретических тарелок, высокий коэффициент дефлегмации и высокомошные донные теплообменники (ребойлеры), причем все эти факторы могут увеличивать стоимость очистки. Колонны типа супер С6 для суперфракционирования гексена-1 часто используются для отделения гексена-1 от внутренних олефиновых изомеров, и такие колонны являются дорогостоящими.

В целях уменьшения стоимости отделения внутренних олефинов от соответствующих α -олефинов может оказаться желательной разработка селективных процессов, в которых образуются α -олефины, содержащие лишь в минимальных количествах соответствующие внутренние олефины. Были предприняты разнообразные попытки разработки способов олигомеризации олефинов, которые обеспечивают высокую селективность в отношении α -олефинов. Например, патенты США №№ US 8252955 и 8252956, содержание которых во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки, описывают катализаторы и способы селективного получения гексена-1 посредством тримеризации этилена, но для описанных катализаторов требуются дорогостоящие лиганды, а также должны использоваться метилалюмоксан (MAO) и/или модифицированный метилалюмоксан (MMAO). Публикация международной заявки на патент (PCT) № WO 99/19280, содержание которой во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки, описывает тримеризацию этилена в гексен-1, в которой селективность в пользу гексена-1 по отношению к внутренним олефиновым изомерам составляет вплоть до 99,6:0,4, посредством катализатора, который включает соединение хрома, алкилалюминиевое соединение и пиррольный лиганд. Аналогичным образом, патент США № US 6455648, содержание которого во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки, описывает тримеризацию этилена в гексен-1, в которой селективность в пользу 1-гексена по отношению к внутренним олефиновым изомерам составляет вплоть до 99,6:0,4, посредством катализатора, который включает соединение хрома, алкилалюминиевое соединение и пиррольный лиганд. Однако указанные каталитические композиции могут иметь недостатки. Например, существующие катализаторы, которые проявляют селективность в отношении гексена-1, могут также катализировать образование нежелательного полимерного побочного продукта, представляющего собой полиэтилен (см., например, работу Yang и др. (Applied Catalysis A: General, 2000 г., т. 193, с. 29-38)).

Существуют сообщения о введении соединения цинка в каталитическую композицию, используе-

мую в процессе олигомеризации олефинов. Например, публикация международной заявки на патент (PCT) № WO 2011/140629, содержание которой во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки, описывает тримеризацию этилена в гексен-1 с помощью катализаторов, которые включают хром, алкилалюминиевое соединение и соединение цинка. Однако максимальная селективность в пользу гексена-1 по отношению к внутренним изомерам гексена, которая может быть достигнута с помощью описанных катализаторов, составляет лишь приблизительно 96:4.

Сохраняется потребность в способах получения олигомеров олефина с повышенной селективностью в пользу желательного α -олефинового изомера по отношению к внутренним олефиновым изомерам и другими благоприятными характеристиками. Таким образом, оказывается желательным предложение катализаторов и способов, посредством которых достигается повышенная селективность, уменьшается образование побочных продуктов и промежуточных продуктов, повышаются выходы желательного α -олефина, улучшаются экономические показатели и повышается эффективность.

Сущность изобретения

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

Для достижения указанных и других преимуществ и в соответствии с целями настоящего изобретения, которые реализуются и широко описываются, настоящее изобретение предлагает способы получения олигомеров олефина, включая способы получения гексена-1 из этилена.

В соответствии с настоящим изобретением предлагаются способы получения олигомеров олефина. Примерный способ может включать получение алкилалюминиевого соединения и облучение алкилалюминиевого соединения микроволновым излучением для получения облученного алкилалюминиевого соединения. Способ может дополнительно включать перемешивание облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома, пиррольным соединением и соединением цинка для получения каталитической композиции. Способ может дополнительно включать введение олефина в контакт с каталитической композицией для образования олигомеров олефина.

Например, как описывается в настоящем документе, смешение облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома может происходить в течение 10 мин облучения. Кроме того, смешение облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома может происходить в течение 3 мин облучения.

Следующий примерный способ получения олигомеров олефина может включать получение смеси алкилалюминиевого соединения и соединения цинка и облучение смеси микроволновым излучением для получения облученной смеси. Способ может дополнительно включать смешение облученной смеси с соединением хрома и пиррольным соединением для получения каталитической композиции и введение в контакт олефина с каталитической композицией для образования олигомеров олефина.

Например, как описывается в настоящем документе, смешение облученной смеси с соединением хрома может происходить спустя 10 мин после облучения. Кроме того, смешение облученной смеси с соединением хрома может происходить спустя 3 мин после облучения.

Согласно некоторым вариантам осуществления алкилалюминиевое соединение может включать по меньшей мере одно алкилалюминиевое соединение, выбранное из группы, состоящей из триэтилалюминия и хлорида диэтилалюминия. Соединение цинка может включать диалкилцинковое соединение. Диалкилцинковое соединение может включать диэтилцинк.

Например, как описывается в настоящем документе, микроволновое излучение может включать частоту в диапазоне от приблизительно 0,2 ГГц до приблизительно 20 ГГц. Микроволновое излучение может включать частоту, составляющую приблизительно 2,45 ГГц. Кроме того, олефин может включать этилен. Согласно некоторым вариантам осуществления олигомеры олефина могут включать гексен-1. Олигомеры олефина могут дополнительно включать другие изомеры гексена, и соотношение гексена-1 и других изомеров гексена может составлять по меньшей мере 99,7:0,3. Кроме того, способы получения олигомеров олефина могут включать введение в контакт олефина и композиции с водородом.

В соответствии с настоящим изобретением предлагаются способы получения гексена-1 из этилена. Примерный способ может включать введение в контакт этилена с катализатором для получения гексена-1 и других изомеров гексена. Соотношение гексена-1 и других изомеров гексена может составлять по меньшей мере 99,7:0,3.

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

Сопровождающий чертеж, который включается в качестве неотъемлемой части в настоящее описание, предназначается в целях иллюстрации и обеспечения лучшего понимания настоящего изобретения. Вместе с описанием чертеж служит для разъяснения принципов настоящего изобретения.

Краткое описание чертежа

Чертеж представляет схематическое изображение, показывающее иллюстративную систему, которая может быть использована в сочетании со способами согласно настоящему изобретению.

Хотя настоящее изобретение подробно описывается ниже со ссылками на чертеж, это сделано в связи с иллюстративными вариантами осуществления, но не в качестве ограничения.

Подробное описание предпочтительного варианта осуществления

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.

Используемый 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.

Используемые 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, н-ундекан) 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 определятся 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 получения олигомеров олефина могут, как правило, включать получение алкилалюминиевого соединения и облучение алкилалюминиевого соединения микроволновым излучением для получения облученного алкилалюминиевого соединения. Способ может дополнительно включать смешение облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома, пиррольным соединением и соединением цинка для получения каталитической композиции. Способ может дополнительно включать введение в контакт олефина с каталитической композицией для образования олигомеров олефина. Согласно указанным способам алкилалюминиевое соединение может подвергаться облучению перед смешением с соединением цинка и другими компонентами каталитической композиции.

В соответствии с настоящим изобретением способы получения олигомеров олефина могут, как правило, включать получение смеси алкилалюминиевого соединения и соединения цинка и облучение смеси микроволновым излучением для получения облученной смеси. Способ может дополнительно включать смешение облученной смеси с соединением хрома и пиррольным соединением для получения каталитической композиции и введение в контакт олефина с каталитической композицией для образования олигомеров олефина. Согласно указанным способам алкилалюминиевое соединение может смешиваться

с соединением цинка перед облучением, и получаемая в результате смесь может подвергаться облучению перед перемешиванием с другими компонентами каталитической композиции.

Способы и соответствующие технологии согласно настоящему изобретению будут представлены в сочетании с данным подробным описанием.

Сопровождающий чертеж служит 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 получения олигомеров олефина в соответствии с иллюстративным вариантом осуществления настоящего изобретения представлены в сочетании с чертежом. Хотя настоящее изобретение описывается по отношению к системе, проиллюстрированной на чертеже 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 получения олигомеров олефина в любой подходящей реакции или системе.

В соответствии с настоящим изобретением согласно иллюстрации на чертеже описанные в настоящем документе способы могут осуществляться в сочетании с иллюстративной системой 100. Система 100 может включать микроволновое устройство 94, в котором материалы могут подвергаться облучению. Микроволновое устройство 94 может присоединяться к одному или нескольким питающим трубопроводам 92. Хотя на чертеже представлен единственный питающий трубопровод 92, следует понимать, что множество питающих трубопроводов может присоединяться к микроволновому устройству 94. Через один или несколько питающих трубопроводов 92 могут подаваться разнообразные компоненты в микроволновое устройство 94. Согласно некоторым вариантам осуществления компоненты, поступающие в микроволновое устройство 94, могут включать алкилалюминиевое соединение и растворитель.

Согласно некоторым вариантам осуществления компоненты, поступающие в микроволновое устройство 94, могут дополнительно включать соединение цинка. Поток облученной композиции 96, содержащий облученную композицию, может удаляться из микроволнового устройства 94. Поток облученной композиции 96 может включать облученное алкилалюминиевое соединение. Поток облученной композиции 96 может дополнительно включать облученное соединение цинка. Таким образом, поток облученной композиции 96 может включать облученную смесь, которая одновременно включает облученное алкилалюминиевое соединение и облученное соединение цинка.

Согласно другим вариантам осуществления компоненты, поступающие в микроволновое устройство 94, могут включать алкилалюминиевое соединение, но не включать соединение цинка. Как представлено на чертеже, система 100 может необязательно включать блок смешения катализатора 98, и поток облученной композиции 96 может направляться в блок смешения катализатора 98. Блок смешения катализатора 98 может далее присоединяться к одному или нескольким питающим трубопроводам 97. Через один или несколько питающих трубопроводов 97 могут подаваться соединение цинка, источник переходного металла (например, соединение хрома), галогенсодержащее соединение и/или пиррольное соединение в блок смешения катализатора 98. Когда блок смешения катализатора 98 присутствует в системе 100, в блоке смешения катализатора может смешиваться облученное алкилалюминиевое соединение, поступающее из потока облученной композиции 96, с другими каталитическими компонентами для получения каталитической композиции. Каталитическая композиция может удаляться из блок смешения катализатора 98 с потоком катализатора 99. Когда система 100 включает блок смешения катализатора 98, алкилалюминиевое соединение может подвергаться облучению индивидуально, перед смешением с другими каталитическими компонентами. Система 100 может также включать реактор 104, в котором может осуществляться реакция олигомеризации олефина. Реактор 104 может присоединяться к одному или нескольким питающим трубопроводам 102. Реактор 104 может далее присоединяться непосредственно к потоку облученной композиции 96. В качестве альтернативы, когда блок смешения катализатора 98 присутствует, реактор 104 может присоединяться к потоку катализатора 99, как представлено на чертеже. Хотя на чертеже 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, соединение цинка, пиррольное соединение, олефин, водород и/или также один или несколько растворителей. В качестве неограниченного примера согласно некоторым вариантам осуществления могут присутствовать один или несколько питающих трубопроводов, которые подают раствор металлоорганического катализатора, один или несколько питающих трубопроводов, которые подают один или несколько растворителей, один или несколько питающих трубопроводов, которые подают олефин (например, этилен), и/или один или несколько питающих трубопроводов, которые подают водород. Поток облученной композиции 96, поток катализатора 99 и/или разнообразные компоненты, поступающие через один или несколько питающих трубопроводов 102, могут перемешиваться внутри реактора 104, и в результате этого объединяются каталитическая композиция и реакционная смесь. Когда поток облученной композиции 96 поступает в реактор 104 и не присутствует блок смешения катализатора 98, поток облученной композиции 96 может предварительно

перемешиваться с одним или несколькими компонентами (например, соединением хрома), которые поступают через один или несколько питающих трубопроводов 102, перед поступлением в реактор 104. В качестве альтернативы, когда присутствует блок смешения катализатора 98, поток катализатора 99 может предварительно перемешиваться с одним или несколькими компонентами (например, растворителем), которые поступают через один или несколько питающих трубопроводов 102, перед поступлением в реактор 104.

Реакция олигомеризации олефина может происходить в реакторе 104, в котором образуются продукты олигомеризации, а также побочные продукты и промежуточные продукты (например, полимер). Выходящий поток 106, содержащий продукты олигомеризации (олигомеры олефина), а также побочные полимерные продукты и металлоорганический катализатор, может удаляться из реактора 104. Согласно некоторым вариантам осуществления выходящий поток 106 может охлаждаться. Согласно некоторым вариантам осуществления дезактивирующий агент (например, вода) и/или сорбент может добавляться в выходящий поток 106. Подробное описание сорбентов, которые могут использоваться в соответствии с настоящим изобретением, представляет международная заявка на патент (РСТ), номер дела патентного поверенного 080474.0120, поданная в тот же день, как настоящая заявка, и во всей своей полноте включаемая в настоящий документ посредством ссылки. Дезактивирующий агент может дезактивировать металлоорганический катализатор, производя дезактивированный катализатор. Охлаждение выходящего потока 106, добавление дезактивирующего агента и/или добавление сорбента могут переводить в осадок полимер, а также дезактивированный катализатор. Осадок, содержащий сорбент, полимер и/или дезактивированный катализатор, может необязательно отделяться в разделительном блоке 110 с образованием осадка 112 и потока очищенного продукта 114.

Микроволновое облучение алкилалюминиевых соединений и других материалов, в общем, описывается в публикации заявки на патент США № US 2012/0302715, содержание которой во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки. В качестве неограничительного примера микроволновое устройство 94 может представлять собой микроволновый проточный облучатель. Например, как реализовано в представленных ниже примерах, микроволновый проточный облучатель может представлять собой трубчатый реактор вытеснения (например, содержащий перфторалкоксиалканы (ПФА) трубчатый реактор вытеснения), расположенный с микроволновой резонансной камерой. Микроволновое устройство 94 может включать необлучаемую зону, а также облучаемую зону. Согласно некоторым вариантам осуществления микроволновое устройство 94 может иметь номинальную мощность, составляющую приблизительно 800 Вт. Согласно некоторым вариантам осуществления мощность может составлять от приблизительно 800 Вт до приблизительно 1500 Вт в расчете на 1 моль элементарного алюминия.

В качестве неограничительного примера материалы, поступающие в микроволновое устройство 94 (например, алкилалюминиевое соединение или смесь алкилалюминиевого соединения и соединения цинка) могут подвергаться облучению микроволновым излучением, имеющим частоту, составляющую приблизительно от 0,2 до 20 ГГц. Согласно некоторым вариантам осуществления микроволновое излучение может включать или 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 продолжительность облучения может составлять приблизительно 0,5 мин, приблизительно 1 мин, приблизительно 2 мин, приблизительно 3 мин, приблизительно 4 мин, приблизительно 5 мин, приблизительно 6 мин, приблизительно 8 мин, приблизительно 10 мин, приблизительно 12 мин, приблизительно 15 мин или приблизительно 20 мин. Согласно некоторым вариантам осуществления продолжительность облучения может составлять приблизительно 4 мин.

Поток облученной композиции 96 (которая может включать облученное алкилалюминиевое соединение или облученную смесь, которая содержит алкилалюминиевое соединение и облученное соединение цинка) может удаляться из микроволнового устройства 94. Может оказаться преимущественным ограничение времени, которое проходит между облучением и введением облученной композиции или смеси, включающей облученную композицию, в реактор 104. Например, согласно некоторым вариантам осуществления время между облучением и введением облученной композиции в реактор 104 может составлять менее чем 10 мин, менее чем 5 мин или менее чем 3 мин. После введения облученной композиции в реактор 104 каталитическая композиция может образовываться внутри реактора 104. Алкилалюминиевые соединения могут подвергаться облучению для увеличения их активности и для увеличения общей активности металлоорганического катализатора в реакторе 104.

Одно или несколько алкилалюминиевых соединений могут подвергаться облучению в микроволновом устройстве 94. 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, алкоксилалюминиевые соединения и 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. Алкилалюминиевое соединение может использоваться в форме раствора в растворителе, например в углеводородном растворителе.

В соответствии с настоящим изобретением алкилалюминиевое соединение может нагреваться (например, до приблизительно 80°C) перед облучением. Согласно некоторым вариантам осуществления облученное алкилалюминиевое соединение (например, облученная композиция, которая включает облученное алкилалюминиевое соединение) может нагреваться (например, до приблизительно 80°C) перед поступлением в реактор 104. Без ограничения какой-либо конкретной теорией может происходить так, что предварительное нагревание облученного алкилалюминиевого соединения может сдвигать равновесие между алкилалюминиевыми олигомерами (например, димерами) и мономерами в сторону алкилалюминиевых мономеров. Согласно некоторым вариантам осуществления алкилалюминиевые мономеры могут лучше координироваться с содержащим переходный металл (например, хром) центрами и могут увеличивать каталитическую активность. Одно или несколько соединений цинка могут подвергаться облучению в микроволновом устройстве 94. Одно или несколько соединений цинка могут также добавляться непосредственно в блок смешения катализатора 98 и/или реактор 104 без облучения, например, через питающий трубопровод 102. 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) и их сочетания. Согласно некоторым вариантам осуществления соединение цинка может включать диалкилцинковое соединение. Согласно некоторым вариантам осуществления диалкилцинковое соединение может включать диметилцинк, диэтилцинк, дибутилцинк и их смеси. Согласно некоторым вариантам осуществления соединение цинка может включать диарилцинковое соединение. Согласно некоторым вариантам осуществления диарилцинковое соединение может включать дифенилцинк, дитоллилцинк и их смеси. Может оказаться преимущественным использование соединения цинка, которое является растворимым в растворителях, используемых в способах в соответствии с настоящим изобретением, например в углеводородных растворителях. Соединение цинка может использоваться в форме раствора в растворителе, например в углеводородном растворителе.

Реакции олигомеризации олефинов в соответствии с настоящим изобретением могут осуществляться в разнообразных реакторах, известных из уровня техники. В качестве неограничительного примера подходящие реакторы 104 могут включать емкостные 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 чертеже, такие как, например, один или несколько дополнительных питающих трубопроводов, один или несколько 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 из уровня 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 включать Ti, Zr, Hf, Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Pt и их сочетания. В соответствии с настоящим изобретением металлоорганический катализатор может 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 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 формулы CrX_n, где заместители X являются одинаковыми или различ-

ными, 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 один или несколько галогенсодержащих соединений. Галогенсодержащее соединение может быть описано в качестве источника галогенида. Галогенсодержащие соединения могут представлять собой соединения формулы 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. Примерные галогенсодержащие соединения могут включать $AlEt_2Cl$, $AlEtCl_2$, $AlCl_3$, хлорид дибутилалюминия, бромид диэтилалюминия, йодид диэтилалюминия, 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 пиррольное соединение. Согласно некоторым вариантам осуществления пиррольное соединение может координироваться с переходным металлом 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 и хрома и пиррольного соединения и хрома 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. Когда соединение цинка используется в сочетании с алкилалюминиевым соединением и соединением хрома, соотношение соединения цинка и соединения хрома может изменяться. Например, как описывается в настоящем документе, соотношение цинка и хрома может изменяться от приблизительно 2:1 до приблизительно 1000:1, например от приблизительно 5:1 до приблизительно 200:1. Согласно некоторым вариантам осуществления соотношение цинка и хрома может составлять приблизительно 12:1, приблизительно 25:1 или приблизительно 50:1. Согласно некоторым вариантам осуществления меньшее молярное количество алкилалюминиевого соединения может использоваться, когда соединение цинка включается в металлоорганический катализатор внутри реактора 104.

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 их 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 и их смеси. 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 преимущественным для увеличения скорости олигомеризации.

Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения температура внутри реактора 104 может составлять от приблизительно 0 до приблизительно 160°C. Температура внутри реактора 104 может составлять от приблизительно 40 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 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. Согласно некоторым вариантам осуществления, когда олефин представляет собой этилен и олигомеризация представляет собой тримеризацию этилена с образованием гексена-1, продолжительность реакции может составлять приблизительно 30 мин или приблизительно 60 мин.

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 и их сочетания. Подробное описание растворителей, которые могут использоваться в соответствии с настоящим изобретением, представляет международная заявка на патент (PCT), 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.

Согласно некоторым вариантам осуществления более чем одно углеводородное соединение можно использовать в качестве растворителя, и различные смеси растворителей могут использоваться для получения разнообразных растворов. Например, согласно некоторым вариантам осуществления первый растворитель (например, n-октан) может использоваться для растворения соединения цинка, второй растворитель может использоваться для растворения алкилалюминиевого соединения, и третий растворитель может использоваться для растворения других компонентов каталитической композиции. Все растворители могут объединяться и/или необязательно смешиваться с четвертым растворителем в реакторе 104

для получения объединенного реакционного растворителя.

Согласно некоторым вариантам осуществления реакционный растворитель в реакторе 104 может включать одно или несколько соединений, представляющих собой гептан, циклогексан, н-декан, н-ундекан и гексен-1. Согласно некоторым вариантам осуществления может оказаться желательным использование реакционного растворителя, который включает приблизительно 2% или менее ароматических компонентов. Без ограничения какой-либо конкретной теорией может происходить так, что реакционный растворитель, который включает приблизительно 2% или менее ароматических компонентов, может обеспечивать более высокую каталитическую активность, чем реакционный растворитель, содержащий ароматические компоненты в большем количестве. 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 упростить разделение, поскольку такие соединения могут быть легко отделены посредством дистилляции от целевых продуктов олигомеризации олефинов (например, гексена-1). В способах получения гексена-1 из этилена может оказаться преимущественным исключение использования гексана в качестве растворителя, поскольку отделение гексана от гексена-1 посредством дистилляции может оказаться затруднительным. 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 неограниченного 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. Соединение цинка может добавляться в любой точке, например, в первую композицию или во вторую композицию. Соединение цинка может также облучаться вместе с алкилалюминиевым соединением для получения облученной смеси, которая одновременно включает облученное соединение цинка и облученное алкилалюминиевое соединение, и облученная смесь может объединяться с другими каталитическими компонентами для получения металлоорганической каталитической композиции. Первый углеводородный растворитель и второй углеводородный растворитель могут быть одинаковыми или различными. Олефин может затем контактировать со второй композицией для образования олигомеров олефина.

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, а также один или несколько растворителей. Выходящий поток может включать полимеры.

В соответствии с настоящим изобретением полимеры, которые образуются в процессе олигомеризации олефинов, могут включать полимеры олефина, подвергаемого олигомеризации. Например, полиэтилен может образовываться в процессе олигомеризации этилена. Одно или несколько дезактивирующих агентов могут добавляться в выходящий поток 106. Могут использоваться подходящие дезактивирующие агенты, известные специалисту в данной области техники, в том числе вода, спирты, амины, аминокислоты и их сочетания. Примеры спиртов могут включать метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, 2-бутанол, 2-этилгексанол и их сочетания. Примеры аминов могут включать аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, три-н-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-н-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин и их сочетания. Примеры аминокислот могут включать этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол и их сочетания. В соответствии с настоящим изобретением дезактивирующий агент может представлять собой воду.

Согласно некоторым вариантам осуществления выходящий поток 106 может охлаждаться. Охлаждение выходящего потока может включать удаление выходящего потока из источника тепла, например удаление выходящего потока из нагреваемого реактора. Охлаждение выходящего потока может также включать пропускание выходящего потока через охлаждающий блок, например теплообменник. Охлаждение выходящего потока может включать перемешивание 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

но 45°C, приблизительно 40°C, приблизительно 35°C, приблизительно 30°C или приблизительно 25°C. Охлаждение выходящего потока может включать охлаждение выходящего потока до температуры окружающей среды, например, до температуры в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 25°C. Охлаждение выходящего потока может включать выдерживание выходящего потока на воздухе. Согласно некоторым вариантам осуществления выходящий поток может охлаждаться до температуры, составляющей от приблизительно 70 до приблизительно 20°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 неограниченного примера выходящий поток может охлаждаться от приблизительно 110 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.

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 выходящий поток может охлаждаться в разделительном блоке 110. Согласно некоторым вариантам осуществления разделительный блок может представлять собой один или несколько баков-отстойников, центробежных сепараторов или фильтров или их сочетание. Например, как описывается в настоящем документе, осадок может концентрироваться в одном или нескольких баках-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 неограниченного 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 некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения реакции олигомеризации олефинов могут осуществляться с использованием металлоорганического катализатора, который одновременно включает облученное алкилалюминиевое соединение и соединение цинка. Было обнаружено, что такие катализаторы могут иметь неожиданные и непредсказуемые преимущества по сравнению с другими катализаторами. Как представлено в приведенных ниже примерах, такие катализаторы имеют улучшенные свойства, в том числе одновременное повышение активности и увеличение селективности по отношению к олефину, по сравнению с катализаторами, которые не включают облученное алкилалюминиевое соединение, и по сравнению с катализаторами, которые не включают соединение цинка. Такие результаты демонстрируют неожиданные и синергетические преимущества сочетания облученного алкилалюминиевого соединения с соединением цинка в целях получения металлоорганического катализатора для олигомеризации олефинов.

Катализаторы и способы согласно настоящему изобретению обеспечивают получение гексена-1, у которого селективность в пользу гексена-1 по отношению к внутренним изомерам составляет 99,7:0,3 или более. При увеличении селективности в отношении гексена-1 получается продукт, имеющий более высокую чистоту, и уменьшается расход энергии в процессе отделения гексена-1 от внутренних изомеров. Катализаторы и способы согласно настоящему изобретению могут также использоваться для получения других олефинов.

В соответствии с настоящим изобретением, как описывается в настоящем документе, может оказываться особенно преимущественным объединение облученного алкилалюминиевого соединения с соединением цинка перед началом реакции олигомеризации олефина. Предварительное перемешивание облученного алкилалюминиевого соединения с соединением цинка может улучшать селективность и активность катализатора.

Настоящее изобретение обеспечивает получение гексена-1 из этилена с улучшенной селективностью посредством использования простых и дешевых реагентов. Катализаторы на основе хрома могут использоваться в сочетании с недорогими пиррольными лигандами, недорогими соединениями цинка и недорогими алкилалюминиевыми соединениями. Не требуются хелатообразующие лиганды, такие как 1,1-бис-(дифенилфосфиноэтил)-н-пропиламин (PNP). Могут использоваться негидролизированные алкилалюминиевые соединения. Селективность и активность катализаторов и способов согласно настоящему изобретению может быть, по меньшей мере, сопоставимой с использованием более дорогостоящих катализаторов и способов, в которых требуется использование хелатообразующих лигандов типа PNP и частично гидролизированных алкилалюминиевых соединений (например, MAO). Как про-

иллюстрировано в приведенных ниже примерах, может быть достигнута каталитическая активность в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60 кг этилена, расходуемого в расчете на 1 г хрома (Cr) в час.

Примеры

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

Во всех следующих примерах смеси продуктов анализировали методом газовой хроматографии (ГХ). Каталитическая активность была вычислена на основании количества этилена в расчете на 1 г хрома (Cr), присутствующего в растворе, в час, посредством измерения с помощью массового расходомера. Чистота гексена-1 определяется как соотношение гексена-1 и совокупности всех внутренних изомеров гексена, включая цис- и трансгексен-2 и цис- и трансгексен-1.

Пример 1. Тримеризация этилена с использованием катализаторов, полученных с использованием облученного алкилалюминия.

Получение катализатора.

Смесь 100 г 25 мас.% раствора триэтилалюминия в гексане и 80 г 15 мас.% раствора хлорида диэтилалюминия в гексане перекачивали через микроволновый проточный облучатель, имеющий номинальную мощность 800 Вт. Микроволновый проточный облучатель включал трубчатый реактор вытеснения из ПФА, расположенный в микроволновой резонансной камере. Продолжительность выдерживания раствора составляла 4 мин в облучателе, а затем 20 с в необлучаемой зоне. Смесь перекачивали при постоянной скорости в течение 5 мин в раствор 3,50 г 2,5-диметилпиррола (ДМП) и 3,50 г этилгексаноата хрома(III) в 200 мл этилбензола. Через 30 мин получаемую в результате смесь выпаривали в вакууме в процессе перемешивания для удаления более чем 90% этилбензола. Получаемый в результате остаток разбавляли циклогексаном до полного объема 750 мл и концентрации 0,5 мг Cr/мл.

Примеры без использования соединения цинка.

Пример 1.A.1. Пример с использованием 4 мл раствора катализатора и н-ундекана в качестве растворителя.

Был подготовлен однолитровый стальной реактор, оборудованный нагревательной/охлаждающей рубашкой, мешалкой и входами для газа и жидкости. Реактор вакуумировали, а затем в реактор вводили водород до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). Затем в реактор перекачивали 400 г н-ундекана. Аликвоту (4 мл) раствора катализатора, полученного, как описано выше, вводили в реактор с помощью шприца в направлении, противоположном току водорода. Включали пропеллерную мешалку при скорости 800 об/мин. Водород вводили до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа), а затем этилен вводили до достижения в реакторе полного избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Температуру в реакторе в процессе реакции поддерживали на уровне 100°C с помощью термостата, и этилен вводили для поддержания избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Через 60 мин извлекали образец из реактора и прекращали введение этилена. Давление в реакторе снижали, его охлаждали до 40°C и выпускали его содержимое, которое представляло собой выходящий поток.

Пример 1.A.2. Пример с использованием 2 мл раствора катализатора и н-ундекана в качестве растворителя.

Был подготовлен однолитровый стальной реактор, оборудованный нагревательной/охлаждающей рубашкой, мешалкой и входами для газа и жидкости. Реактор вакуумировали, а затем в реактор вводили водород до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). Затем в реактор перекачивали 400 г н-ундекана. Аликвоту (2 мл) раствора катализатора, полученного, как описано выше, вводили в реактор с помощью шприца в направлении, противоположном току водорода. Включали пропеллерную мешалку при скорости 800 об/мин. Водород вводили до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа), а затем этилен вводили до достижения в реакторе полного избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Температуру в реакторе в процессе реакции поддерживали на уровне 100°C с помощью термостата, и этилен вводили для поддержания избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Через 60 мин извлекали образец из реактора и прекращали введение этилена. Давление в реакторе снижали, его охлаждали до 40°C и выпускали его содержимое, которое представляло собой выходящий поток.

Пример 1.A.3. Пример с использованием 3 мл раствора катализатора и циклогексана в качестве растворителя.

Был подготовлен однолитровый стальной реактор, оборудованный нагревательной/охлаждающей рубашкой, мешалкой и входами для газа и жидкости. Реактор вакуумировали, а затем в реактор вводили водород до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). Затем в реактор перекачивали 400 г циклогексана. Аликвоту (3 мл) раствора катализатора, полученного как описано выше, вводили в реактор с помощью шприца в направлении, противоположном току водорода. Включали пропеллерную мешалку при скорости 800 об/мин. Водород вводили до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа), а затем этилен вводили до достижения в реакторе полного избыточного давления, составляющего 14,1 бар (1,41 МПа). Температуру в реакторе в процессе реакции поддерживали

ли на уровне 100°C с помощью термостата, и этилен вводили для поддержания избыточного давления, составляющего 14,1 бар (1,41 МПа). После 30 мин извлекали образец из реактора и прекращали введение этилена. Давление в реакторе снижали, его охлаждали до 40°C и выпускали его содержимое, которое представляло собой выходящий поток.

Примеры с использованием соединения цинка.

Пример 1.В.1. Пример с использованием 4 мл раствора катализатора, 1 ммоль Zn и н-ундекана в качестве растворителя.

Был подготовлен однолитровый стальной реактор, оборудованный нагревательной/охлаждающей рубашкой, мешалкой и впусками для газа и жидкости. Реактор вакуумировали, а затем в реактор вводили водород до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). Затем в реактор перекачивали 400 г н-ундекана. Аликвоту (4 мл) раствора катализатора, полученного как описано выше, вводили в реактор с помощью шприца в направлении, противоположном току водорода. Раствор диэтилцинка в циклогексане (1,0 М, 1 мл) также вводили в реактор с помощью шприца. Включали пропеллерную мешалку при скорости 800 об/мин. Водород вводили до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа), а затем этилен вводили до достижения в реакторе полного избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Температуру в реакторе в процессе реакции поддерживали на уровне 100°C с помощью термостата, и этилен вводили для поддержания избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Через 60 мин извлекали образец из реактора и прекращали введение этилена. Давление в реакторе снижали, его охлаждали до 40°C и выгружали его содержимое, которое представляло собой выходящий поток.

Пример 1.В.2. Пример с использованием 3 мл раствора катализатора, 1,5 ммоль Zn и циклогексана в качестве растворителя.

Был подготовлен однолитровый стальной реактор, оборудованный нагревательной/охлаждающей рубашкой, мешалкой и входами для газа и жидкости. Реактор вакуумировали, а затем в реактор вводили водород до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). Затем в реактор перекачивали 400 г циклогексана. Аликвоту (3 мл) раствора катализатора, полученного как описано выше, вводили в реактор с помощью шприца в направлении, противоположном току водорода. Раствор диэтилцинка в циклогексане (1,0 М, 1,5 мл) также вводили в реактор с помощью шприца. Включали пропеллерную мешалку при скорости 800 об/мин. Водород вводили до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа), а затем этилен вводили до достижения в реакторе полного избыточного давления, составляющего 14,1 бар (1,41 МПа). Температуру в реакторе в процессе реакции поддерживали на уровне 100°C с помощью термостата, и этилен вводили для поддержания избыточного давления, составляющего 14,1 бар (1,41 МПа). После 30 мин извлекали образец из реактора и прекращали введение этилена. Давление в реакторе снижали, его охлаждали до 40°C и выпускали его содержимое, которое представляло собой выходящий поток.

Продукт (выходящий поток) в каждом примере затем анализировали, чтобы определять активность и селективность катализатора в отношении гексена-1. Результаты анализа представлены в табл. 1 (н-ундекан в качестве растворителя) и табл. 2 (циклогексан в качестве растворителя).

Таблица 1

	Пример 1.А.1. (отсутствие соединения цинка, 4 мл раствора катализатора)	Пример 1.А.2. (отсутствие соединения цинка, 2 мл раствора катализатора)	Пример 1.В.1. (присутствие соединения цинка, 4 мл раствора катализатора)
Каталитическая активность через 60 минут (расход этилена, кг/ (г Сг·ч)	23,2	67,4	36,2
Молярное соотношение гексена-1 и внутренних изомеров гексена	98,1:1,9	99,0:1,0	99,3:0,7

Таблица 2

	Пример 1.А.3. (отсутствие соединения цинка, 3 мл раствора катализатора)	Пример 1.В.2. (присутствие соединения цинка, 3 мл раствора катализатора)
Каталитическая активность через 60 минут (расход этилена, кг/(г Сг·ч)	32,7	42,1
Молярное соотношение гексена-1 и внутренних изомеров гексена	99,0:1,0	99,7:0,3

Данные в табл. 1 и 2 демонстрируют, что в сочетании облученное алкилалюминиевое соединение и соединение цинка могут производить катализаторы, обладающие улучшенной активностью и селективностью. Добавление соединения цинка в каталитическую композицию обеспечивало увеличение каталитической активности и увеличение селективности в отношении гексена-1, как можно видеть, сравнивая, например, пример 1.В.1. и пример 1.А.1., а также пример 1.В.2. и пример 1.А.3.

Пример 2. Тримеризация этилена с использованием катализаторов, полученных без облучения. Получение катализатора.

Смесь 100 г 25% раствора триэтилалюминия в гексане и 80 г 15% раствора хлорида диэтилалюминия в гексане перекачивали в раствор 3,50 г 2,5-диметилпиррола (ДМП) и 3,50 г этилгексаноата хрома(III) в 200 мл этилбензола. Через 30 мин получаемую в результате смесь выпаривали в вакууме в процессе перемешивания, чтобы удалить более чем 90% этилбензола. Получаемый в результате остаток разбавляли циклогексаном до полного объема 750 мл и концентрации 0,5 мг Сг/мл.

Примеры с использованием циклогексана в качестве растворителя.

Примеры 2.А.-2.Е.

Был изготовлен стальной реактор объемом 0,3 л, оборудованный нагревательной/охлаждающей рубашкой, мешалкой и входами для газа и жидкости. Реактор вакуумировали, а затем в реактор загружали 114 г циклогексана с использованием перепада давления. Включали пропеллерную мешалку при скорости 800 об/мин. Водород затем вводили в реактор до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). Растворитель нагревали до 100°C, и этилен вводили до достижения в реакторе избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Аликвоту (2 мл) раствора катализатора вводили в реактор с помощью шприца под давлением водорода. Аликвоту 1,0 М раствора диэтилцинка в циклогексане также вводили в реактор с помощью шприца. Объемы раствора диэтилцинка, которые были добавлены в каждом эксперименте 2.А, 2.В, 2.С, 2.Д и 2.Е, представлены в табл. 3. Примеры 2.В и 2.С представляют собой дублирующие эксперименты; оба из них включали добавление 0,25 мл раствора диэтилцинка. Водород вводили до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа), затем этилен вводили до достижения в реакторе избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Температуру в реакторе поддерживали на уровне 100°C в течение всей реакции с помощью термостата, и этилен вводили для поддержания избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Через 60 мин извлекали образец из реактора и прекращали введение этилена. Давление в реакторе снижали, его охлаждали до 40°C и выпускали его содержимое, которое представляло собой выходящий поток.

Продукты (выходящие потоки) в каждом эксперименте затем анализировали, чтобы определять активность и селективность катализатора в отношении гексена-1. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Номер примера	2.А	2.В	2.С	2.Д	2.Е
Цинк (мл добавляемого 1,0 М раствора диэтилцинка)	0	0,25	0,25	0,5	1
Каталитическая активность через 60 минут (расход этилена, кг/(г Сг·ч)	17,9	6,0	5,0	5,6	7,8
Молярное соотношение гексена-1 и внутренних изомеров гексена	99,1:0,9	98,5:1,5	98,7:1,3	99,0:1,0	99,1:0,9

Примеры с использованием н-ундекана в качестве растворителя.

Примеры 2.Ф. и 2.Г.

Был подготовлен стальной реактор объемом 0,3 л, оборудованный нагревательной/охлаждающей

рубашкой, мешалкой и входами для газа и жидкости. Реактор вакуумировали, а затем в реактор загружали 114 г н-ундекана с использованием перепада давления. Включали пропеллерную мешалку при скорости 800 об/мин. Водород затем вводили в реактор до достижения избыточного давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа). Растворитель нагревали до 100°C, и этилен вводили до достижения в реакторе избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Аликвоту (2 мл) раствора катализатора вводили в реактор с помощью шприца под давлением водорода. Аликвоту 1,0 М раствора диэтилцинка в циклогексане также вводили в реактор с помощью шприца. Количество раствора диэтилцинка, добавляемого в каждом из экспериментов 2.F и 2.G, представлено в табл. 4. Водород вводили до достижения манометрического давления, составляющего 0,1 бар (10 кПа), затем этилен вводили до достижения в реакторе избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Температуру в реакторе поддерживали на уровне 100°C в течение всей реакции с помощью термостата, и этилен вводили для поддержания избыточного давления, составляющего 12,1 бар (1,21 МПа). Через 60 мин извлекали образец из реактора и прекращали введение этилена. Давление в реакторе снижали, его охлаждали до 40°C и выгружали его содержимое, которое представляло собой выходящий поток.

Продукты (выходящие потоки) в каждом эксперименте затем анализировали, чтобы определять активность и селективность катализатора в отношении гексена-1. Результаты анализа представлены в табл. 6.

Таблица 4

Номер эксперимента	2.F	2.G
Цинк (мл добавляемого 1,0 М раствора диэтилцинка)	0	1
Каталитическая активность через 60 минут (расход этилена, кг/(г Сг·ч))	12,3	6,5
Молярное соотношение гексена-1 и внутренних изомеров гексена	98,6:1,4	98,6:1,4

Для цели иллюстрации данные в табл. 1-4 демонстрируют, что добавление соединения цинка в каталитическую композицию, полученную с использованием облученного алкилалюминиевого соединения, обеспечивало неожиданные и улучшенные свойства по сравнению с каталитическими композициями, в которых отсутствовало цинковое и/или облученное алкилалюминиевое соединение. Например, использование в тримеризации этилена каталитической композиции, в которой одновременно содержались соединение цинка и облученное алкилалюминиевое соединение, обеспечивало селективность по гексену-1 относительно других изомеров гексена, составляющую 99,3:0,7 (пример 1.B.1) и 99,7:0,3 (пример 1.B.2), в то время как использование каталитических композиций, в которых отсутствовало соединение цинка (примеры 1.A. 1-1.A.3) или облученное алкилалюминиевое соединение (примеры 2.A-2.G), обеспечивало менее высокую селективность, составляющую 99,1:0,9 или менее.

Использование в тримеризации этилена каталитической композиции, в которой одновременно содержались соединение цинка и облученное алкилалюминиевое соединение, также обеспечивало улучшенную активность. Например, примеры 1.A.1 и 1.B.1 показывают, что добавление диэтилцинка в идентичную в остальных отношениях реакцию смесь в н-ундекане в качестве растворителя, в которой отсутствовало соединение цинка, обеспечивало увеличение каталитической активности. В примере 1.B.1, в котором присутствовал диэтилцинк, каталитическая активность составляла 36,2 кг израсходованного этилена/(г Сг·ч), в то время как в примере 1.A.1, в котором присутствовало соединение цинка, каталитическая активность составляла 23,2 кг израсходованного этилена/(г Сг·ч). Аналогичным образом, пример 1.A.3 и пример 1.B.2 показывают, что добавление диэтилцинка в идентичную в остальных отношениях реакцию смесь в циклогексане в качестве растворителя, в которой отсутствовало соединение цинка, обеспечивало увеличенную каталитическую активность. В примере 1.B.2, в котором присутствовал диэтилцинк, каталитическая активность составляла 42,1 кг израсходованного этилена/(г Сг·ч), в то время как в примере 1.A.3, в котором отсутствовало соединение цинка, каталитическая активность составляла 32,7 кг израсходованного этилена/(г Сг·ч).

Данные, представленные в табл. 3 и 4, демонстрируют, что добавление соединения цинка в каталитические композиции, полученные без облучения алкилалюминия, не обеспечивают увеличение активности или увеличение селективности в отношении гексена-1. Например, в примере 2.A, в котором отсутствовало соединение цинка, каталитическая активность была выше, чем в примерах 2.B-2.E, в которых присутствовало соединение цинка. Селективность в отношении гексен-1 была такой же или меньшей в примерах 2.B-2.E по сравнению с примером 2.A. Аналогичным образом, в примере 2.F, в котором отсутствовало соединение цинка, каталитическая активность была выше, чем в примере 2.G, в котором присутствовало соединение цинка. Селективность в отношении гексена-1 оставалась одинаковой в примерах 2.F и 2.G. Таким образом, примеры демонстрируют, что существуют неожиданные и синергетические преимущества, которые возникают в результате одновременного использования соединения цинка и облученного алкилалюминиевого соединения в катализаторах для олигомеризации олефинов.

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 получения олигомеров олефина, включающий получение алкилалюминиевого соединения, облучение алкилалюминиевого соединения микроволновым излучением для получения облученного алкилалюминиевого соединения, перемешивание облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома, пиррольным соединением и соединением цинка для получения каталитической композиции и приведение в контакт олефина с каталитической композицией для образования олигомеров олефина.

Вариант осуществления 2. Способ согласно вышеупомянутому варианту осуществления, в котором смешение облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома происходит в течение 10 мин с момента облучения.

Вариант осуществления 3. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором смешение облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома происходит в течение 3 мин с момента облучения.

Вариант осуществления 4. Способ получения олигомеров олефина, включающий получение смеси алкилалюминиевого соединения и соединения цинка, облучение смеси микроволновым излучением для получения облученной смеси, смешение облученной смеси с соединением хрома и пиррольным соединением для получения каталитической композиции и приведение в контакт олефина с каталитической композицией для образования олигомеров олефина.

Вариант осуществления 5. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором смешение облученной смеси с соединением хрома происходит в течение 10 мин с момента облучения.

Вариант осуществления 6. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором смешение облученной смеси с соединением хрома происходит в течение 10 мин с момента облучения.

Вариант осуществления 7. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором алкилалюминиевое соединение включает по меньшей мере одно алкилалюминиевое соединение, выбранное из группы, состоящей из триэтилалюминия и хлорида диэтилалюминия.

Вариант осуществления 8. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором соединение цинка включает диалкилцинковое соединение.

Вариант осуществления 9. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором диалкилцинковое соединение включает диэтилцинк.

Вариант осуществления 10. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором микроволновое излучение включает частоту в диапазоне от приблизительно 0,2 ГГц до приблизительно 20 ГГц.

Вариант осуществления 11. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором микроволновое излучение включает частоту, составляющую приблизительно 2,45 ГГц.

Вариант осуществления 12. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором олефин включает этилен.

Вариант осуществления 13. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором олигомеры олефина включают гексен-1.

Вариант осуществления 14. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, в котором олигомеры олефина дополнительно включают другие изомеры гексена, и соотношение гексена-1 и других изомеров гексена составляет по меньшей мере 99,7:0,3.

Вариант осуществления 15. Способ согласно любому из вышеупомянутых вариантов осуществления, дополнительно включающий приведение в контакт олефина и каталитической композиции с водородом.

Вариант осуществления 16. Способ получения гексена-1 из этилена, включающий приведение в контакт этилена с катализатором, содержащим облученное микроволновым излучением алкилалюминиевое соединение, соединение хрома, пиррольное соединение и соединение цинка, для получения гексена-1 и других изомеров гексена, в котором соотношение гексена-1 и других изомеров гексена составляет по меньшей мере 99,7:0,3.

Вариант осуществления 17. 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 осуществле-

ствления 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 получения олигомеров олефина, включающий получение алкилалюминиевого соединения; облучение алкилалюминиевого соединения микроволновым излучением для получения облученного алкилалюминиевого соединения; перемешивание облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома, пиррольным соединением и соединением цинка для получения каталитической композиции; и приведение олефина в контакт с каталитической композицией для образования олигомеров олефина.
2. Способ по п.1, в котором перемешивание облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома происходит в течение 10 мин с момента облучения.
3. Способ по п.2, в котором перемешивание облученного алкилалюминиевого соединения с соединением хрома происходит в течение 3 мин с момента облучения.
4. Способ получения олигомеров олефина, включающий получение смеси алкилалюминиевого соединения и соединения цинка; облучение смеси микроволновым излучением для получения облученной смеси; смешение облученной смеси с соединением хрома и пиррольным соединением для получения каталитической композиции; и приведение олефина в контакт с каталитической композицией для образования олигомеров олефина.
5. Способ по п.4, в котором смешение облученной смеси с соединением хрома происходит в течение 10 мин с момента облучения.
6. Способ по п.5, в котором смешение облученной смеси с соединением хрома происходит в течение 3 мин с момента облучения.
7. Способ по п.1 или 4, в котором алкилалюминиевое соединение включает по меньшей мере одно алкилалюминиевое соединение, выбранное из группы, состоящей из хлорида диэтилалюминия и триэтилалюминия.
8. Способ по п.1 или 4, в котором соединение цинка включает диалкилцинковое соединение.
9. Способ по п.8, в котором диалкилцинковое соединение включает диэтилцинк.
10. Способ по п.1 или 4, в котором микроволновое излучение включает частоту в диапазоне от приблизительно 0,2 до приблизительно 20 ГГц.
11. Способ по п.10, в котором микроволновое излучение включает частоту, составляющую приблизительно 2,45 ГГц.
12. Способ по п.1 или 4, в котором олефин включает этилен.
13. Способ по п.12, в котором олигомеры олефина включают гексен-1.
14. Способ по п.13, в котором олигомеры олефина дополнительно включают другие изомеры гексена, и соотношение гексена-1 и других изомеров гексена составляет по меньшей мере 99,7:0,3.
15. Способ по п.1 или 4, дополнительно включающий приведение олефина и каталитической композиции в контакт с водородом.
16. Способ получения гексена-1 из этилена, включающий приведение этилена в контакт с катализатором, содержащим облученное микроволновым излучением алкилалюминиевое соединение, соединение хрома, пиррольное соединение и соединение цинка для получения гексена-1 и других

изомеров гексена, в котором соотношение гексена-1 и других изомеров гексена составляет по меньшей мере 99,7:0,3.

