

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040795**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.07.28**

(21) Номер заявки  
**201990746**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.11.14**

(51) Int. Cl. **C08F 4/50** (2006.01)  
**B01J 37/34** (2006.01)  
**C07C 2/32** (2006.01)  
**C07C 11/107** (2006.01)

---

(54) **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ В ПРОЦЕССЕ  
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ, И СПОСОБ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

---

(43) **2019.10.31**

(86) **PCT/RU2016/000778**

(87) **WO 2018/088924 2018.05.17**

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

(56) **WO-A1-2016105228  
US-B1-6455648**

(72) Изобретатель:  
**Ленев Денис Алексеевич, Асеведо  
Фореро Рафаэль (RU)**

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

---

(57) Изобретение относится к области олигомеризации олефинов с получением линейных  $\alpha$ -олефинов, в частности гексена-1, с использованием каталитической системы. Каталитическая система содержит соединение источника хрома, азотсодержащий лиганд, алкилалюминий и соединение цинка, причем каталитическая система активируется во время ее приготовления путем 1) нагревания некоторого количества и СВЧ-облучения (микроволновое облучение) алкилалюминия или смеси алкилалюминия и соединения цинка или 2) нагревания алкилалюминия или смеси алкилалюминия и соединения цинка с последующим выдерживанием (старением) приготовленной каталитической системы в течение определенного периода времени.

**040795**

**B1**

**040795**  
**B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области олигомеризации олефинов с целью получения линейных  $\alpha$ -олефинов, в частности гексена-1, используемых для производства линейного полиэтилена низкой, средней и высокой плотности, поли- $\alpha$ -олефинов для антитурбулентных присадок и т.д.

### Уровень техники

В процессе олигомеризации олефинов наряду с целевым линейным терминальным продуктом образуются примеси внутренних олефинов, двойная связь которых находится в отличном от  $\alpha$ -положении, примеси винилиденовых изомеров, под которыми понимают разветвленные  $\alpha$ -олефины, а также побочный полимерный продукт. Так, в процессе тримеризации этилена помимо целевого продукта - гексена-1 - образуются такие побочные продукты, как транс-гексен-2, цис-гексен-2, транс-гексен-3, цис-гексен-3, т.е. внутренние олефины, а также винилиденовые изомеры, например 2-метилпентен-1.

Такие побочные продукты являются нежелательными примесями к целевому линейному терминальному продукту. Например, образующиеся в процессе тримеризации этилена побочные внутренние олефины не сополимеризуются с этиленом на обычных катализаторах синтеза линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), а также понижают активность катализаторов полимеризации олефинов.

Кроме того, в случае производства ЛПЭНП и ПЭВП степень конверсии гексена-1 в сополимеры может быть ниже единицы и, следовательно, будет необходим рецикл гексена-1. В ходе данного рецикла изомерные примеси в гексене-1 могут накапливаться, что приведет к необходимости регулярного удаления части гексена-1 из системы и добавления свежего гексена-1. Для того чтобы снизить потери гексена-1 в ходе такого рецикла, предъявляются высокие требования к изомерной чистоте гексена-1.

Из уровня техники известен способ очистки  $\alpha$ -олефинов методом ректификации с помощью специальных колонн глубокой очистки  $\alpha$ -олефинов ("Super Six" column) (PERP Report Alpha Olefins 06/07-5, Nexant Inc., 2008). Однако выделение изомерно чистого  $\alpha$ -олефина с помощью ректификации является затруднительным, так как внутренние изомеры обладают близкой к целевому  $\alpha$ -олефину температурой кипения и поэтому их разделение требует больших энергозатрат, а также значительных капитальных и операционных расходов.

В патентах RU 2254318, US 8084659 предложен способ повышения изомерной чистоты  $\alpha$ -олефина путем изомеризации внутренних олефинов и винилиденовых примесей в присутствии гетерогенного катализатора с последующей ректификацией целевого  $\alpha$ -олефина. Также в патенте US 5144053, который относится к получению 1-олефина из внутренних олефинов, внутренние гексены изомеризуют с помощью гомогенного никелевого катализатора и используют алюминийорганическое соединение для выделения целевого гексена-1 путем вытеснения разветвленных алкилов на основе внутренних гексенов с образованием три-*n*-гексилалюминия. Недостатками данных способов являются использование дополнительной стадии - стадии изомеризации внутренних олефинов - для увеличения изомерной чистоты целевого  $\alpha$ -олефина, трудоемкость процесса отделения целевого  $\alpha$ -олефина от остатков изомеров методом ректификации, так как внутренние изомеры обладают близкой к целевому  $\alpha$ -олефину температурой кипения, а также необходимость использования дополнительных реагентов для выделения изомерно чистого  $\alpha$ -олефина.

Также известны способы повышения изомерной чистоты  $\alpha$ -олефинов непосредственно в ходе селективного получения  $\alpha$ -олефинов за счет использования в каталитической системе олигомеризации лигандов со сложной структурой. В патентах US 8252955 и US 8252956 предложены каталитические системы для олигомеризации этилена, позволяющие получать целевые  $\alpha$ -олефины с высокой селективностью. Недостатком указанных каталитических систем является необходимость использования дорогостоящих компонентов, таких как P-N-P лиганды, метилалюмоксан и/или модифицированный метилалюмоксан (MAO и MMAO соответственно).

Из уровня техники также известен способ увеличения селективности по целевому  $\alpha$ -олефину путем введения соединения цинка в каталитическую композицию, используемую для селективной олигомеризации олефинов. Так, в заявке WO 2011/140629 предложен способ олигомеризации этилена с получением гексена-1 в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, P-N-P лиганд, метилалюмоксан и соединение цинка. Однако максимальная изомерная чистота гексена-1 достигает только 96%. Недостатками данного способа являются использование дорогостоящих P-N-P лигандов в каталитической системе, а также образование относительно большого количества олигомеров, содержащих 10 и более атомов углерода.

В патенте RU 2260578, а также в заявках WO 99/19280, WO 2015/133805 описан способ тримеризации этилена в гексен-1 в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, пиррольный лиганд и алкилалюминий в качестве активатора без использования дополнительных приемов повышения активности и селективности каталитической системы. При этом максимальная изомерная чистота гексена-1 достигает 99,2-99,6%. Основным недостатком данных способов является проведение процесса олигомеризации при повышенном давлении этилена (приблизительно 50 атм и более), что приводит к необходимости использования специального оборудования и большим капитальным затратам.

Наиболее близким к разрабатываемому способу является способ олигомеризации этилена по патенту RU 2412002 и по заявке WO 2012/092415. В изобретении по патенту RU 2412002 процесс олигомеризации проводят в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, пиррольный лиганд, алкилалюминий. При этом для увеличения активности и селективности каталитической системы используют СВЧ-облучение алкилалюминия, входящего в состав каталитической системы олигомеризации, а также галогенсодержащее соединение в качестве дополнительного компонента каталитической системы. Однако максимальная степень изомерной чистоты гексена-1 составляет только 97,4%. Недостатком данного способа является проведение процесса олигомеризации при относительно низкой температуре 50-60°C, при которой побочный полимер не растворяется, что приводит к образованию отложений в реакторе, теплообменниках и другом оборудовании.

В заявке WO 2012/092415 предложен способ повышения активности и селективности каталитической системы олигомеризации олефинов, включающей источник хрома, P-N-P лиганд, алкилалюминий, путем выдерживания (состаривания) каталитической системы по меньшей мере в течение 20 мин. Однако максимальная изомерная чистота гексена-1 достигает только 95%. Недостатком данного способа является необходимость использования дорогостоящего и труднодоступного P-N-P лиганда в каталитической системе.

Таким образом, известные из уровня техники способы увеличения селективности по целевому  $\alpha$ -олефину являются недостаточно эффективными, дорогостоящими и энергозатратными.

В связи с этим одним из перспективных направлений является разработка эффективного способа олигомеризации олефинов, характеризующегося высокими значениями селективности по целевому  $\alpha$ -олефину.

### **Сущность изобретения**

Задачей настоящего изобретения является разработка способа олигомеризации олефинов, характеризующихся повышенным значением селективности по отношению выхода целевого линейного  $\alpha$ -олефина к выходу всех его изомеров.

Данная задача решается за счет предоставления каталитической системы, используемой в процессе олигомеризации олефинов, содержащей источник хрома, пиррольное соединение, алкилалюминий в качестве активатора и соединения цинка. При этом особенностью является то, что используемую каталитическую систему активируют в процессе ее приготовления с помощью нагрева отдельных компонентов катализатора и СВЧ-облучения полученной каталитической системы в течение определенного промежутка времени. При этом нагреву и СВЧ-облучению подвергается алкилалюминий и, необязательно, соединение цинка до их смешения с остальными компонентами каталитической системы.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения каталитической системы, каталитической системе, полученной таким способом, способу олигомеризации олефинов в присутствии каталитической системы, получаемой способом согласно настоящему изобретению, и  $\alpha$ -олефинам, получаемым таким способом.

Также настоящее изобретение относится к способу получения каталитической системы, используемой в процессе олигомеризации олефинов, который включает смешение соединения - источника хрома, пиррольного соединения, алкилалюминия, соединения цинка, где алкилалюминий или смесь алкилалюминия и соединения цинка подвергают активации с помощью нагрева и СВЧ-облучения (микроволнового облучения) до их смешения с остальными компонентами каталитической системы.

Несмотря на то, что в заявке из уровня техники известно (например, US 20080177122), что повышение температуры синтеза селективной хром-пиррольной каталитической системы или добавление ее в реактор олигомеризации при температуре выше 25°C, негативно отражается на активности и селективности каталитической системы, авторами настоящего изобретения было обнаружено, что использование каталитической системы в процессе олигомеризации олефинов, при получении которой осуществляют нагрев алкилалюминия и, необязательно, соединения цинка с последующим СВЧ-облучением каталитической системы в течение определенного промежутка времени, способствует увеличению изомерной чистоты получаемого  $\alpha$ -олефина до 99,9%.

Настоящее изобретение обеспечивает повышение селективности каталитической системы олигомеризации олефинов по отношению выхода целевого линейного  $\alpha$ -олефина к выходу всех его изомеров, что, в свою очередь, позволяет снизить потери линейного  $\alpha$ -олефина при его рецикле в процессе производства полиолефинов. Изомерная чистота  $\alpha$ -олефина, в частности гексена-1, достигает 99,9%.

### **Описание фигур**

Для пояснения технических решений, раскрывающих суть предлагаемого изобретения, представлены фиг. 1 и 2.

На фиг. 1 представлена блок-схема, показывающая последовательность операций способа в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлена блок-схема, показывающая последовательность операций способа в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения.

### Подробное описание изобретения

Далее приводится подробное описание различных аспектов настоящего изобретения.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения предлагается способ олигомеризации олефинов с использованием каталитической системы, которую получают способом, включающим смешение соединения - хрома, азотсодержащего лиганда, алкилалюминия и соединения цинка, где алкилалюминия или смесь алкилалюминия и соединения цинка подвергают активации с помощью нагрева и СВЧ-облучения (микроволнового облучения) для их смешения с остальными компонентами каталитической системы.

Далее по тексту описания, если не сказано иное, в настоящем изобретении в качестве облучения используют СВЧ-облучение или, что-то же самое, микроволновое облучение.

Техническая сущность способа проиллюстрирована на фиг. 1, где 101 - теплообменный блок нагрева подаваемых компонентов каталитической системы, 102 - емкость, где компоненты каталитической системы подвергают СВЧ-облучению, 103 - реактор, в котором осуществляют смешение всех компонентов каталитической системы, 104 - промежуточная емкость для хранения полученной каталитической системы и 105 - реактор олигомеризации.

Согласно представленному способу отдельные компоненты каталитической системы, включающие алкилалюминий 1 или смесь алкилалюминия и соединения цинка 1 и 10 подают в теплообменный блок 101 с целью их нагрева, а затем - в емкость 102, где указанные компоненты подвергают СВЧ-облучению. Далее активированные таким образом компоненты каталитической системы 3 поступают в реактор 103, где осуществляют их смешение с остальными компонентами, включающими источник хрома и пиррольное соединение 4. Полученную таким образом каталитическую систему 5 помещают в емкость для хранения 104, откуда затем в необходимом количестве подают в реактор олигомеризации 105, куда также подают растворитель 8 и сырье 7.

Следует отметить, что соединение цинка линия 10 можно добавлять на любой стадии процесса, в том числе на стадии активации компонентов каталитической системы в блоке 101, на стадии смешения компонентов каталитической системы в реакторе 103 или в процессе хранения каталитической системы в емкости 104, а также на стадии олигомеризации в реакторе 105.

Активации путем нагрева и СВЧ-облучения подвергается алкилалюминий. Также нагреву и СВЧ-облучению может подвергаться алкилалюминий совместно с соединением цинка. Нагрев указанных компонентов каталитической системы осуществляют до температуры по меньшей мере 40°C, предпочтительно до температуры 50°C, наиболее предпочтительно до температуры 60°C. При этом нагрев компонентов каталитической системы осуществляют предварительно или в процессе СВЧ-облучения (микроволновое облучение), до их смешения с источником хрома и пиррольным соединением.

Нагрев и СВЧ-облучение алкилалюминия и соединения цинка можно осуществлять как в виде соединений как таковых, преимущественно в жидком агрегатном состоянии, так и в виде раствора этих соединений в углеводородном растворителе, например в гексане, циклогексане, C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>-углеводородных фракциях.

В ходе облучения необходимо, чтобы компоненты каталитической системы, которые подвергают активации, находились в сосуде, прозрачном для СВЧ-излучения, например в сосуде, изготовленном из стекла, фторопласта, полипропилена.

Используемое СВЧ-излучение может иметь частоту в диапазоне от 0,2 до 20 ГГц. Особенно предпочтительно использование СВЧ-излучения с частотой 2,45 ГГц, которое не создает радиопомех и широко используется в бытовых и промышленных источниках СВЧ-излучения.

Номинальная мощность СВЧ-облучения составляет от 1 до 5000 Вт на 1 г используемого алкилалюминия в пересчете на элементарный алюминий.

Для достижения лучших результатов предпочтительно, чтобы время облучения составляло от 20 с до 20 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, предпочтительно 15 мин. Облучение длительностью свыше 20 мин обычно не дает дополнительных преимуществ для свойств получаемой каталитической системы. Облучение длительностью менее 20 с может оказаться недостаточным для существенного изменения свойств компонентов, которые подвергаются активации, что, в свою очередь, приведет к недостаточному увеличению активности и/или селективности получаемой каталитической системы.

Смешение активированного с помощью нагрева и СВЧ-облучения (микроволнового облучения) алкилалюминия или смеси алкилалюминия и соединения цинка с источником хрома и пиррольным соединением осуществляют спустя не более 3 мин после окончания облучения, предпочтительно не более 1 мин после окончания облучения.

В случае, если промежуток времени между смешением облученных алкилалюминия или смеси алкилалюминия и соединения цинка с источником хрома и пиррольным соединением составляет 3 мин и более, свойства получаемой каталитической системы значительно ухудшаются по сравнению с системой, в которой указанный промежуток времени составляет менее 1 мин.

Смешение компонентов каталитической системы можно осуществлять любым способом, известным в данной области техники. Смешение компонентов каталитической системы осуществляют в течение от 1 до 30 мин предпочтительно не менее чем 2 мин, не менее чем 4 мин, не менее чем 8 мин, не менее чем 15 мин, не менее чем 25 мин. Альтернативно, компоненты, которые подвергают активации путем нагрева и последующего СВЧ-облучения, могут постепенно подаваться на смешение с другими компонентами каталитической системы непосредственно из емкости, подвергающейся действию СВЧ-облучения, так что время смешения может быть любым удобным временем, без утраты облучаемым компонентом или их смесью особых свойств, приобретаемых под действием нагрева и СВЧ-излучения.

Порядок смешения компонентов каталитической системы может быть любым. Предпочтительно алкилалюминий и соединение цинка добавляют к смеси источника хрома и пиррольного соединения. Смешение компонентов осуществляют в любом из подходящих устройств, известных из уровня техники, например в барботажном аппарате, аппарате с мешалкой, статическом смесителе, в присутствии углеводородного растворителя.

В предпочтительном варианте осуществления все стадии получения каталитической системы проводят в условиях, исключающих контакт компонентов каталитической системы с водой и кислородом воздуха.

При этом стадии смешения компонентов каталитической системы проводят в присутствии углеводородного растворителя. Подходящими углеводородными растворителями являются, но не ограничиваются ими, гексен-1, бензол, толуол, этилбензол, ксилол или их смеси. Предпочтительно в качестве растворителя используют ароматические углеводороды, способствующие увеличению стабильности каталитической системы и получению высокоактивной и селективной каталитической системы. Предпочтительно ароматический углеводородный растворитель выбирают из группы, состоящей из толуола, этилбензола или их смесей. Наиболее предпочтительным ароматическим углеводородом является этилбензол.

После осуществления стадии смешения и получения каталитической системы возможно удаление углеводородного растворителя из смеси. Как известно из уровня техники (патент RU 2104088), присутствие ненасыщенного ароматического углеводорода в реакционной смеси при проведении процесса олигомеризации может снизить активность каталитической системы и увеличить количество побочных продуктов, таких как полимеры. Удаление растворителя можно проводить любым известным способом, например созданием разрежения (вакуумированием). Однако стоит отметить, что в случае проведения процесса олигомеризации олефинов при повышенных температурах присутствие ненасыщенного углеводородного растворителя, например, такого как этилбензол, может быть и предпочтительным, так как указанный растворитель повышает стабильность каталитической системы.

Способ олигомеризации олефинов включает олигомеризацию исходного сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин, в условиях процесса олигомеризации, в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, пиррольное соединение, алкилалюминий и соединение цинка, и получаемую согласно способу по настоящему изобретению.

Согласно настоящему изобретению соединение - источник хрома, входящий в состав каталитической системы, может представлять собой органические и/или неорганические соединения хрома. Степень окисления хрома в соединениях может варьироваться и составлять 0, +1, +2, +3, +4, +5 и +6. В общем случае источник хрома представляет собой соединение с общей формулой  $CrX_n$ , где X могут быть одинаковыми или различными органическими или неорганическими заместителями, а n представляет собой целое число от 1 до 6. Органические X заместители могут содержать от 1 до 20 атомов углерода и представлять собой алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонат, аминокгруппу, амидогруппу и др. Подходящими неорганическими X заместителями являются галогениды, сульфаты, оксиды хрома и др. Примеры источников хрома включают хлорид хрома(III), ацетат хрома(III), 2-этилгексаноат хрома(III), ацетилацетонат хрома(III), пирролид хрома(III), ацетат хрома(II), диоксид дихлорид хрома(IV) ( $CrO_2Cl_2$ ) и др.

Подходящими пиррольными соединениями являются пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития  $C_4H_4NLi$ , 2-этилпиррол, 2-аллилпиррол, но не ограничиваются ими. Наиболее предпочтительно использование пиррола или 2,5-диметилпиррола.

Алкилалюминий, входящий в состав каталитической системы, может представлять собой алкилалюминиевое соединение, а также галогенированное алкилалюминиевое соединение, алкоксиалкилалюминиевое соединение и их смеси. Для повышения селективности предпочтительно использование не контактировавших с водой (не гидролизованных) указанных соединений, представленных общими формулами  $AlR_3$ ,  $AlR_2X$ ,  $AlRX_2$ ,  $AlR_2OR$ ,  $AlRXOR$  и/или  $Al_2R_3X_3$ , где R - алкильная группа, X - атом галогена. Подходящими алкилалюминиевыми соединениями являются, но не ограничиваются ими, триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид и/или этилалюминийсесквихлорид или их смеси. Наиболее предпочтительным является использование триэтилалюминия или смеси триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида.

В составе каталитической системы олигомеризации олефинов используют одно или несколько соединений цинка. Соединение цинка может использоваться как в виде индивидуального соединения, так и

в смеси с другими соединениями, например в виде раствора в углеводородах.

Соединения цинка могут быть напрямую добавлены в каталитическую систему при ее получении или отдельно в реактор олигомеризации. Соединение цинка используют в качестве дополнительного активатора каталитического центра, в частности хрома. Предпочтительно соединение цинка используют в отсутствие видимого и УФ-излучения с целью увеличения его стабильности.

Соединение цинка может представлять собой металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности диметил, диэтил и дибутилцинк, арилцинковые соединения, такие как дифенил и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка (включая формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат и другие карбоксилаты цинка), галогениды цинка, в частности безводный хлорид цинка, или их комбинации. Предпочтительно использование соединений цинка, растворимых в растворителях, используемых в процессе олигомеризации.

Соотношения компонентов каталитической системы, в том числе и соединения цинка, могут варьироваться.

Мольное соотношение алюминий:хром может составлять от 5:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 100:1, наиболее предпочтительно от 20:1 до 50:1.

Мольное соотношение пиррольное соединение:хром может варьироваться от 2:1 до 50:1, предпочтительно, от 2,5:1 до 5:1.

Мольное соотношение цинк:хром может варьироваться и составлять от 2:1 до 100:1, предпочтительно от 5:1 до 50:1.

Каталитическую систему, получаемую способом, описанным выше, вводят в реактор олигомеризации любым известным из уровня техники способом в разбавленном или неразбавленном виде. Предпочтительно осуществлять разбавление каталитической системы углеводородным растворителем, например, таким как алифатические или циклоалифатические углеводороды, содержащие от 6 до 16 атомов углерода, например ундекан, циклогексан, Isopar™ (ExxonMobil) или их смеси. По причинам, изложенным выше, особенно предпочтительно использовать разбавление насыщенным углеводородным растворителем или их смесью. Однако предпочтительно, чтобы содержание ароматических соединений не превышало 2 мас. %.

В качестве растворителя в процессе олигомеризации используют углеводородный растворитель, например алкан, циклоалкан, смесь различных алканов и/или циклоалканов. В состав углеводородного растворителя могут входить также ненасыщенные углеводороды, такие как олефины или ароматические соединения. Подходящими углеводородными растворителями или компонентами растворителя являются гептан, циклогексан, декан, ундекан, изодекановая фракция, гексен-1.

Процесс олигомеризации осуществляют путем взаимодействия полученной каталитической системы с сырьем, в качестве которого используют олефины, представляющие собой этилен (этен), пропилен (пропен) и бутилен (бутен). Процесс олигомеризации олефинов проводят с целью получения высших олефинов. Промышленно важными процессами являются процессы получения  $\alpha$ -олефинов из этилена,  $\alpha$ -олефины представляют собой соединения с двойной углерод-углеродной связью (C=C) в  $\alpha$ -положении.  $\alpha$ -олефины, получаемые в процессе олигомеризации, могут включать различные C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-олефины и их смеси. Например,  $\alpha$ -олефины, полученные в процессе олигомеризации этилена, могут представлять собой пентен-1, гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1, ундецен-1, додецен-1, высшие  $\alpha$ -олефины или их смеси. Предпочтительно процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации этилена с получением гексена-1.

Процесс олигомеризации может быть осуществлен в любом из реакторов, известных из уровня техники. Подходящими реакторами являются реактор с мешалкой непрерывного действия, реактор периодического действия, реактор идеального вытеснения, трубчатый реактор. Реактор может представлять собой газожидкостной реактор, например автоклав с мешалкой, барботажную колонну (барботажный реактор) с прямо- или противотоком подачи газа и жидкости, а также барботажный газлифтный реактор.

В процессе олигомеризации давление исходного сырья, включающего олефин, составляет от 1 до 200 атм. В предпочтительном варианте осуществления способа, когда процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации этилена с получением гексена-1, давление этилена может варьировать в интервале от 1 до 200 атм, предпочтительно от 10 до 60 атм, наиболее предпочтительно от 15 до 40 атм. Предпочтительно увеличивать давление этилена для увеличения скорости олигомеризации.

Температура процесса олигомеризации может изменяться в диапазоне от 0 до 160°C, предпочтительно от 40 до 130°C. Наиболее предпочтительно поддерживать температуру в реакторе в диапазоне от 80 до 120°C. При такой температуре побочный полимерный продукт, в частности полиэтилен, не будет осаждаться из раствора и будет выводиться из реактора в виде раствора, а каталитическая система будет наиболее активной и селективной. Проведение процесса олигомеризации при более высоких температурах (выше 120°C) может привести к дезактивации каталитической системы.

В соответствии с предлагаемым способом время реакции может варьироваться. Время реакции может быть определено как время пребывания сырья и растворителя в реакционной зоне олигомеризации.

При использовании проточных реакторов непрерывного действия время реакции может быть определено как среднее время пребывания. Время реакции может варьироваться в зависимости от используемого в качестве сырья олефина, температуры реакции, давления и других параметров процесса. В вариантах осуществления способа время реакции не превышает 24 ч. Время реакции может быть 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. Наиболее предпочтительное время реакции составляет от 30 до 90 мин.

Согласно предлагаемому способу олефин и каталитическая система могут контактировать с водородом, который подают в реактор олигомеризации и используют в качестве разбавителя. Водород может ускорять реакцию олигомеризации и/или увеличивать активность металлорганического катализатора. Кроме того, водород может приводить к уменьшению количества образуемого в качестве побочного продукта полимера и ограничивать осаждение полимера на стенках оборудования.

Процесс олигомеризации олефинов осуществляют в отсутствие воды и кислорода.

Исходное сырье, растворитель, каталитическая система могут быть введены в реактор олигомеризации в любой последовательности. Предпочтительно компоненты вводят в следующей последовательности: растворитель, каталитическая система с последующим дозированием исходного олефина.

Согласно предлагаемому способу поток, выходящий из реактора, может содержать металлорганический катализатор, целевой продукт, побочные продукты, растворитель, а также полимеры, которые могут образоваться в процессе олигомеризации.

Олигомеры олефина могут включать изомеры олефина, и массовое соотношение  $\alpha$ -олефина к соответствующим изомерам должно быть по меньшей мере 99,5:0,5.

Поток, выходящий из реактора, может быть обработан агентом, дезактивирующим каталитическую систему. Подходящими дезактивирующими агентами, известными из уровня техники, являются вода, спирты, амины, аминспирты или их смеси, а также различные сорбенты, такие как силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты или их смеси с водой, спиртами, аминами, аминспиртами. В качестве спиртов могут быть использованы метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, *n*-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, 2-этилгексанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоль или их смеси. Примерами подходящих аминов являются аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, три-*n*-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-*n*-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин или их смеси. Примеры аминспиртов включают этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол, или их смеси. Предпочтительно в качестве дезактивирующего агента используют спирты или аминспирты, нанесенные на силикагель.

Дополнительно поток, выходящий из реактора, может быть охлажден путем пропускания его, например, через теплообменник. Охлаждение потока, выходящего из реактора, может включать смешение горячего выходящего потока с охлажденным выходящим потоком. Охлаждение выходящего потока осуществляют до температуры в диапазоне от 20 до 100°C, предпочтительно до температуры менее чем 95°C, менее чем 90°C, менее чем 85°C, менее чем 80°C, менее чем 75°C, менее чем 70°C, менее чем 65°C, менее чем 60°C, менее чем 55°C, менее чем 50°C, менее чем 45°C, менее чем 40°C, менее чем 35°C, менее чем 30°C, менее чем 25°C. Охлаждение выходящего потока могут осуществлять до температуры окружающей среды, например в диапазоне от 20 до 25°C. Выбор температуры, до которой охлаждают выходящий поток, осуществляют с учетом того, чтобы увеличить осаждение полимера из растворителя.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает повышение селективности каталитической системы олигомеризации олефинов по отношению выхода целевого линейного  $\alpha$ -олефина к выходу всех его изомеров, что, в свою очередь, позволяет снизить потери линейного  $\alpha$ -олефина при его рецикле в процессе производства полиолефинов. Изомерная чистота  $\alpha$ -олефина, в частности гексена-1, достигает 99,9%.

Далее изобретение будет проиллюстрировано следующими примерами.

#### **Осуществление изобретения**

Для проведения реакции олигомеризации этилена используют каталитическую систему, включающую 1) источник хрома - 2-этилгексаноат хрома(III); 2) пиррольное соединение - 2,5-диметилпиррол; 3) активатор - алкилалюминий, триэтилалюминий (ТЭА) и диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ); 4) диэтилцинк. Под действием указанной каталитической системы происходит процесс олигомеризации олефина, в частности тримеризации этилена, с получением продуктов тримеризации.

Пример 1. Получение каталитической системы (нагрев алкилалюминия и диэтилцинка).

Соотношение компонентов получаемой каталитической системы: пиррольное соединение:хром:ТЭА:ДЭАХ:цинк = 3,2:1:32:16:16.

В стеклянной колбе на 1000 мл смешивают 2,5-диметилпиррол (0,92 г, 9,7 ммоль), этилбензол (73,4 г), циклогексан (21,5 г). К полученной смеси прибавляют 2-этилгексаноат хрома(III) (2,32 г, 3,0 ммоль), перемешивают до гомогенизации, оставляют на 1 ч при 20°C в токе азота. В отдельной емкости готовят смесь 25%-ного раствора триэтилалюминия в гексане (52 мл, 96,7 ммоль), 15%-ного раствора диэтилалюминийхлорида в гексане (54 мл, 47,8 ммоль) и 1 М раствора диэтилцинка в гексане (47 мл,

47 ммоль). Полученную смесь нагревают до 62°C и добавляют к первому раствору порциями по 20 мл в течение 20 мин. Максимальная температура смеси достигает 37°C (через 15 мин после начала добавления первого раствора), затем падает до 30°C (через 45 мин). Получаемый раствор сначала приобретает коричневый цвет, а затем цвет становится темно-желтым. Наблюдают выпадение небольшого количества серого осадка (цинк). Полученный раствор используют в качестве каталитической системы олигомеризации этилена.

Пример 2. Получение каталитической системы (СВЧ-облучение алкилалюминия и диэтилцинка).

Соотношение компонентов получаемой каталитической системы: пиррольное соединение:хром:ТЭА:ДЭАХ:цинк = 3,2:1:32:16:16

Процесс проводят по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что не используют циклогексан, и смесь растворов триэтилалюминия в гексане, диэтилалюминийхлорида в гексане, диэтилцинка в гексане не подвергают нагреву, а порциями по 50 мл подвергают СВЧ-облучению (микроволновое облучение) в камере СВЧ-облучателя (микроволновое облучение) MARS-6 при номинальной мощности 400 Вт в течение 6 мин при температуре 25°C. Каждую последующую порцию СВЧ-облученных растворов триэтилалюминия, диэтилалюминийхлорида и диэтилцинка сразу после облучения добавляют к раствору 2-этилгексаноата хрома(III) и 2,5-диметилпиррола в течение 30 с. Полученную смесь используют в качестве каталитической системы олигомеризации этилена.

Пример 3. Получение каталитической системы (нагрев и СВЧ-облучение алкилалюминия и диэтилцинка).

Способ 1.

Соотношение компонентов получаемой каталитической системы: пиррольное соединение:хром:ТЭА:ДЭАХ:цинк = 3:1:3 0:15:15.

В стеклянной колбе на 1000 мл смешивают 2,5-диметилпиррол (0,275 г, 2,9 ммоль), этилбензол (21,7 г), прибавляют 2-этилгексаноат хрома(III) (0,463 г, 0,96 ммоль) с получением раствора 1, перемешивают до гомогенизации, оставляют на 0,2 ч при 20°C в токе азота. В отдельной емкости готовят смесь 25%-ного раствора триэтилалюминия в гексане (15,5 мл, 28,9 ммоль), 15%-ного раствора диэтилалюминийхлорида в гексане (16,3 мл, 14,4 ммоль) и 1 М раствора диэтилцинка в гексане (14,2 мл, 14,2 ммоль) с получением раствора 2, нагревают до 66°C в токе азота с обратным холодильником (при этом смесь приобретает серый цвет, выпадает немного осадка цинка) и подвергают первые 50 мл смеси СВЧ-облучению в камере СВЧ-облучателя MARS-6 при номинальной мощности 400 Вт в течение 6 мин. Затем эту порцию быстро добавляют к раствору 1 с получением раствора 3. Затем облучают последующие 50 мл смеси металлоорганических соединений в течение 60 с. Затем эту порцию быстро добавляют к полученному раствору 3. Затем облучают последующие 50 мл смеси металлоорганических соединений в течение 90 с. Затем эту порцию быстро добавляют к раствору 3. Получаемый раствор сначала приобретает коричневый цвет, затем становится грязно-зеленым (болотным). Наблюдают выпадение небольшого количества серого осадка (цинк). Полученный раствор используют в качестве каталитической системы олигомеризации этилена.

Пример 4. Получение каталитической системы (нагрев и СВЧ-облучение алкилалюминия).

Способ 2.

Соотношение компонентов получаемой каталитической системы: пиррольное соединение:хром:ТЭА:ДЭАХ:цинк = 3:1:3 0:15:15.

В стеклянной колбе на 1000 мл смешивают 2,5-диметилпиррол (2,20 г, 23,1 ммоль), этилбензол (173,3 г), прибавляют 2-этилгексаноат хрома(III) (3,70 г, 7,69 ммоль), перемешивают до гомогенизации, последовательным вакуумированием до 40 мбар/добавлением азота (3-4 раза) обеспечивают дегазацию растворителя и создание в емкости атмосферы азота (получают раствор 1). В отдельной емкости готовят смесь 25%-ного раствора триэтилалюминия в гексане (124 мл, 230,8 ммоль) и 15%-ного раствора диэтилалюминийхлорида в гексане (15%, 130,4 мл, 115,4 ммоль) с получением раствора 2. Добавляют к раствору 20,5 мл раствора катализатора, полученного в примере 2, с получением раствора 3. Затем 125 мл раствора 3 подвергают СВЧ-облучению в камере СВЧ-облучателя MARS-6 при номинальной мощности 200 Вт в течение 60 с. При этом раствор 3 начинает закипать. Горячий раствор 3 быстро добавляют к раствору 1 по стенкам сосуда. Смесь оставляют при комнатной температуре без перемешивания. Через 20 мин добавляют к полученной смеси остаток раствора 3 при 20°C и 1 М раствор диэтилцинка в гексане (113,4 мл, 113,4 ммоль). Полученный раствор используют в качестве каталитической системы олигомеризации этилена.

Пример 5. Получение каталитической системы в отсутствие видимого и УФ-излучения.

Процесс проводят по методике, описанной в примере 3, за исключением того, что в качестве источника хрома используют соль, приготовленную по способу, приведенному в заявке WO 2011/093748 (с. 15), с содержанием хрома 14,75%, определенному методом ИСП-МС. Кроме этого, используют колбу из темного стекла, препятствующего проникновению видимого и УФ-излучения. При отборе проб выпадения серого осадка (цинка) из каталитической системы не наблюдается.

Пример 6. Олигомеризация этилена в реакторе с мешалкой.

Каталитическую систему получают по методикам, описанным в примерах 1-3. Затем полученную каталитическую систему выдерживают в атмосфере азота в течение нескольких суток (табл. 1), а затем используют в процессе олигомеризации этилена в периодическом режиме.

В осушенный циклогексан (150 мл) добавляют требуемое количество (см. таблицу) раствора каталитической системы в атмосфере азота, затем полученную смесь переносят в вакуумированный реактор Рагг на 300 мл за счет перепада давления. В реактор дозируют водород (2 атм) и термостатируют содержимое при перемешивании (650 об/мин) за счет циркуляции теплоносителя с температурой 103°C в рубашке реактора до стабилизации температуры внутри диапазона 97-99°C. Затем в реактор непрерывно дозируют этилен, доводя общее давление до X+3 атм, где X - желаемое парциальное давление этилена (см. таблицу), и продолжают дозирование при постоянном давлении по мере расходования газа (температура внутри реактора в диапазоне 100-110°C). По истечении 30 или 60 мин дозирование этилена прекращают, смесь охлаждают до 55-60°C и сливают жидкую фазу, с одновременной дегазацией от этилена, через нижний шаровый кран. Затем к жидкой фазе добавляют силикагель (5 г), охлаждают и анализируют методом газовой хроматографии (ГХ).

Чистоту гексена-1 определяют по соотношению пиков гексена-1, цис-гексена-2 и транс-гексена-2. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Пример 7. Олигомеризация этилена в барботажном реакторе.

Каталитическую систему получают по методике, описанной в примере 3. Раствор каталитической системы, разбавленный циклогексаном до концентрации 5 мг/кг, подают со скоростью 2 кг/ч в трубное пространство барботажного трубчатого реактора с термостатируемой рубашкой. Расход этилена при этом составляет 300 г/ч, расход водорода 0,16 г/ч. Процесс ведут в течение 72 ч при среднем общем давлении 15 атм и средней температуре 102°C. Средняя концентрация гексена-1 на выходе из реактора составила 7,7% за 72 ч. Чистота гексена-1 составила 99,65% без поправки на накопление изомерных гексенов в рециркулируемом растворителе.

Результаты процесса олигомеризации этилена в циклогексане с разными катализаторами при разных давлениях и концентрациях хрома

№	Катализатор по Примеру, №	СВ ч	Т	t, ч	P, атм	m(Cr), мг	Сутки*	C(C6-1), %	S(C6-1), %	Y, г	A, кг/г*ч	S, %
1	2	+	-	1	15	3,33	0	23,5	99,1	44	13	89,4
2						21,1		99,5	36	54	92,9	
3						18,0		99,4	29	44	93,3	
4	2	+	-	0,5	20	2	1	21,0	99,4	36	36	92,8
5						21,2		99,6	35	106	94,0	
6						17,1		99,5	26	79	94,9	
7	1	-	+	0,5	20	3	50	19,5	98,7	36	24	88,4
8								17,2	97,2	31	21	86,5
9								23,6	99,8	46	31	89,0
10						1,8	21	26,4	99,0	51	56	89,7
11						1,2	50	19,1	99,9	32	53	93,7
12						28,8	99,9	59	98	90,0		
13	0,6	22	16,1	99,6	25	83	95,0					
14			12,2	99,5	18	60	96,0					
15			13,8	99,3	20	66	95,3					
16	1	-	+	0,5	24	0,6	16,7	99,5	25	83	95,4	
17	1	-	+	0,5	30	3,6	28	16,7	97,4	30	17	87,4
18						0,6		21,9	99,6	37	122	93,7
19						27,8		99,6	52	172	93,0	
20	3	+	+	0,5	20	3,33	2	25,5	99,9	48	29	91,6
21								29,2	99,2	62	37	88,7
22								17,2	99,9	27	41	94,2
23						1,33	10	11,4	99,9	17	26	94,4
24								22,2	99,9	40	60	92,0
25								0,66	0	15,3	99,9	24
26	0,66	0	13,3	99,9	20	61	95,0					
27			17,2	98,3	30	18	88,6					
28			15,1	98,1	25	15	89,6					
29	3	+	+	0,5	15	3,33	6	14,8	99,9	23	35	93,5
29	3	+	+	0,5	15	1,33	6	14,8	99,9	23	35	93,5
29						1,33		14,8	99,9	23	35	93,5

t - время проведения процесса олигомеризации;

Т - нагрев: "+" - нагрев используют, "-" - нагрев не используют;

\*- Время выдерживания каталитической системы;

C(C6-1)-концентрация гексена-1 в растворе, определенная методом газовой хроматографии;

S(C6-1)-селективность по гексену-1 среди его изомеров;

Y - выход олефинов;

A - активность каталитической системы (1 кг олефинов на 1 г хрома в ч);

S - отношение концентрации гексена-1 к сумме концентраций гексена-1 и всех деценов.

По результатам экспериментов 2, 3, 5, 6 таблицы видно, что селективность по гексену-1 (по отношению ко всем его изомерам) каталитической системы с СВЧ-облучением активатора и диэтилцинка

составляет 99,4-99,6% со средней активностью 93 кг/г·ч при 20 атм. и массе хрома 0,66 мг. Также при использовании каталитической системы, в которой металлорганические компоненты подвергались предварительному нагреву, селективность по гексену-1 составляет, например, 99,5-99,6% (эксперименты 27, 28) со средней активностью около 77 кг/г·ч при 20 атм и массе хрома 0,6 мг.

Результаты экспериментов 25 и 26 показывают, что наблюдается увеличение селективности каталитической системы по гексену-1 до 99,9% при одновременном использовании нагрева и СВЧ-облучения алкилалюминия и диэтилцинка при получении каталитической системы. При этом средняя активность каталитической системы составляет 67 кг/г·ч при 20 атм и массе хрома 0,66 мг.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает повышение селективности каталитической системы олигомеризации олефинов по отношению выхода целевого линейного  $\alpha$ -олефина к выходу всех его изомеров, что, в свою очередь, позволяет снизить потери линейного  $\alpha$ -олефина при его рецикле в процессе производства полиолефинов. Изомерная чистота  $\alpha$ -олефина, в частности гексена-1, достигает 99,9%.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения каталитической системы, используемой в процессе олигомеризации олефинов, включающий смешение соединения источника хрома, пиррольного соединения, алкилалюминия, соединения цинка, отличающийся тем, что алкилалюминий или смесь алкилалюминия и соединения цинка подвергают активации с помощью нагрева и СВЧ-облучения до их смешения с остальными компонентами каталитической системы, при этом при получении каталитической системы соединение цинка используют в отсутствие видимого и УФ-излучения.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве соединения - источника хрома используют соединение с общей формулой  $\text{CrX}_n$ , где X - одинаковые или различные органические или неорганические заместители, а n представляет собой целое число от 1 до 6.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что X - органические заместители, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, выбранные из группы, включающей алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонат, аминогруппу, амидогруппу или неорганические заместители, выбранные из группы, включающей галогениды, сульфаты, оксиды хрома.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что в качестве соединения - источника хрома используют соединение, выбранное из группы, включающей хлорид хрома(III), ацетат хрома(III), 2-этилгексаноат хрома(III), ацетилацетонат хрома(III), пирролид хрома(III), ацетат хрома(II), диоксид дихлорид хрома(IV) ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ).

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что в качестве пиррольного соединения используют соединение, выбранное из группы, включающей пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NLi}$ , 2-этилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что в качестве алкилалюминия используют соединение, выбранное из группы, включающей триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид, этилалюминийсесквихлорид или их смеси.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что в качестве соединения цинка используют соединение, выбранное из группы, включающей металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности диметил, диэтил и дибутилцинк, арилцинковые соединения, такие как дифенил и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка, включая формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат, галогениды цинка, в частности безводный хлорид цинка, или их комбинации.

8. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что мольное соотношение алюминий:хром в каталитической системе составляет от 5:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 100:1, наиболее предпочтительно от 20:1 до 50:1.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что мольное соотношение пиррольное соединение:хром в каталитической системе составляет от 2:1 до 50:1, предпочтительно от 2,5:1 до 5:1.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что мольное соотношение цинк:хром в каталитической системе составляет от 2:1 до 100:1, предпочтительно 5:1 до 50:1.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что нагрев алкилалюминия или смеси алкилалюминия и соединения цинка при получении каталитической системы осуществляют до температуры по меньшей мере 40°C, предпочтительно по меньшей мере до 50°C, наиболее предпочтительно по меньшей мере до 60°C.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что частоту СВЧ-облучения выбирают в пределах от 0,2 до 20 ГГц.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что частота СВЧ-облучения составляет 2,45 ГГц.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что время СВЧ-облучения составляет от 20 с до 20 мин.

15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что смешение активированного с помощью

нагрева и СВЧ-облучения алкилалюминия или смеси алкилалюминия и соединения цинка с источником хрома и пиррольным соединением осуществляют спустя не более 3 мин после окончания облучения, предпочтительно не более 1 мин после окончания облучения.

16. Каталитическая система, используемая в процессе олигомеризации олефинов, полученная способом по любому из пп.1-15.

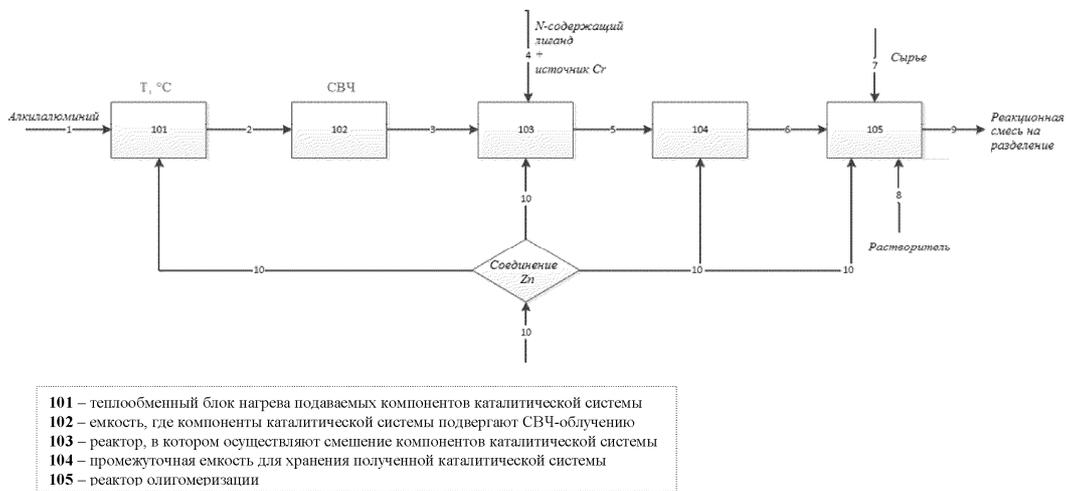
17. Способ олигомеризации олефинов в присутствии каталитической системы по п.16 или каталитической системы, полученной способом по любому из пп.1-15.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что способ олигомеризации олефина осуществляют при температуре от 0 до 160°C, предпочтительно от 40 до 130°C, наиболее предпочтительно при температуре от 80 до 120°C.

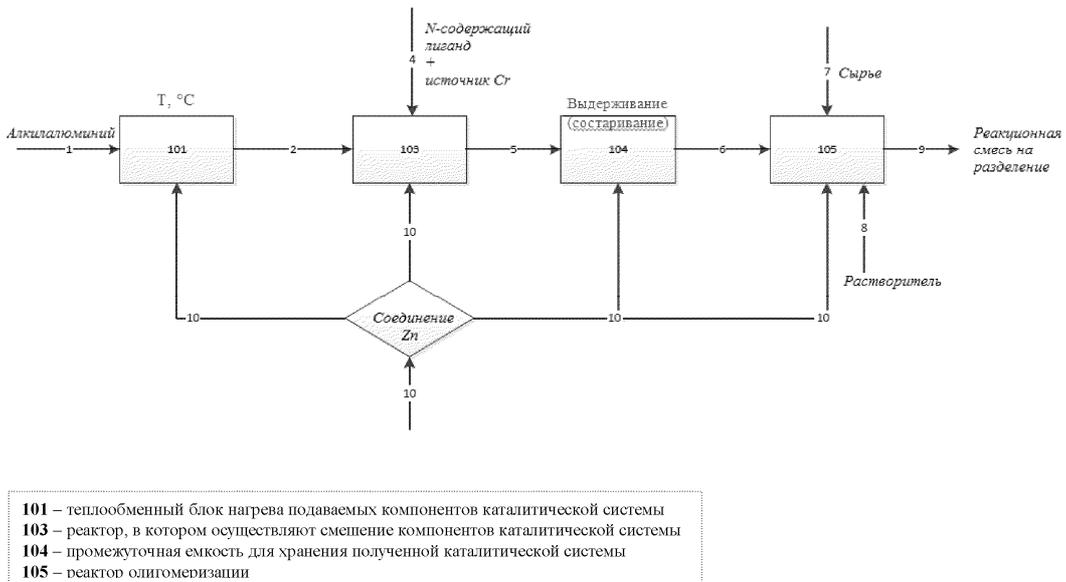
19. Способ по п.17 или 18, отличающийся тем, что способ олигомеризации олефинов осуществляют в отсутствие воды и кислорода.

20. Способ по любому из пп.17-19, отличающийся тем, что осуществляют олигомеризацию олефина, выбираемого из этилена, пропилена и бутилена.

21. Способ по любому из пп.17-20, отличающийся тем, что в качестве олефина в процессе олигомеризации используют этилен.



Фиг. 1



Фиг. 2

