

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038432**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.08.27**

(21) Номер заявки  
**202091174**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.12.01**

(51) Int. Cl. **G01N 21/00** (2006.01)  
**C07C 2/20** (2006.01)  
**C07C 11/02** (2006.01)  
**G05D 11/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ С ОНЛАЙН ИЗМЕРЕНИЕМ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ**

---

(43) **2020.08.31**

(86) **PCT/RU2017/000890**

(87) **WO 2019/108081 2019.06.06**

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

(72) Изобретатель:  
**Ленев Денис Алексеевич, Домрачева  
Диана Сергеевна (RU)**

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

(56) **WO-A1-2016105227**

**SKOBELEV Igor. Y. et al.: In Situ EPR  
Monitoring of Chromium Species Formed during Cr-  
Pyrrolyl Ethylene Trimerization Catalyst Formation.  
Organometallics, 2010, 29, pp. 2943-2950, p. 2950,  
paragraph "Experimental Section"**

**SOARES Ricardo et al.: Simultaneous  
speciation of chromium by spectrophotometry and  
multicomponent analysis. Chemical Speciation and  
Bioavailability, 2009, 21(3): pp. 153-160**

(57) Изобретение относится к способу получения  $\alpha$ -олефинов путем олигомеризации  $C_2$ - $C_4$  олефинов. Способ олигомеризации олефинов осуществляют в присутствии каталитической системы, включающей в себя 1) источник хрома, 2) азотсодержащий лиганд, 3) алкилалюминий и, необязательно, в присутствии соединения цинка, при этом перед подачей каталитической системы в реактор олигомеризации осуществляют ее разбавление с последующим онлайн определением концентрации хрома в разбавленной каталитической системе путем измерения оптической плотности полученного разбавленного раствора после получения каталитической системы и корректирование, при необходимости, количества растворителя, подаваемого для разбавления каталитической системы, в ответ на сделанное измерение. Способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет значительно упростить контроль концентрации каталитической системы после ее разбавления и количества разбавленной каталитической системы, подаваемой в реактор олигомеризации олефинов, что, в свою очередь, позволяет обеспечить высокую селективность и производительность процесса олигомеризации олефинов.

**B1****038432****038432****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. В частности, изобретение относится к способу контроля и регулирования процессов разбавления и дозирования каталитической системы в реактор олигомеризации олефинов путем онлайн измерения концентрации каталитической системы олигомеризации олефинов.

### Уровень техники

Для эффективного управления процессом олигомеризации олефинов одним из важных факторов является осуществление мониторинга и контроля дозирования исходных реагентов в реактор олигомеризации. В частности, контроль концентрации каталитической системы, подаваемой в реактор олигомеризации, необходим для обеспечения эффективности и надежности производственного процесса. Так, из уровня техники известно, что концентрация каталитической системы, подаваемой в реактор олигомеризации олефинов, оказывает непосредственное влияние на активность, селективность и производительность процесса олигомеризации олефинов (см., например, заявку WO 2016105227, примеры 1.A.1-1.A.2). Таким образом, необходимо осуществлять контроль концентрации каталитической системы после ее разбавления путем определения содержания соединений хрома перед подачей каталитической системы в реактор олигомеризации олефинов.

Одним из вариантов определения концентрации активных компонентов каталитической системы является отбор небольшого количества образца каталитической системы с последующим аналитическим исследованием в удаленной лаборатории. При этом уже сам процесс отбора пробы является трудоемким и опасным, т.к. требуется отобрать образец из потока металлоорганических соединений. Кроме того, существует риск того, что образец не будет являться представительным, т.е. образец не будет отражать правильный состав и концентрацию каталитической системы, а удаление некоторого количества каталитической системы из процесса может привести к изменению его селективности и производительности. Также отбор проб занимает продолжительный промежуток времени, вследствие чего данные анализов образца, полученного с задержкой, имеют лишь ограниченную ценность для быстрого и эффективного управления технологическим процессом.

Поэтому предпочтительным способом контроля концентрации каталитической системы, дозируемой в реактор олигомеризации олефинов, является контроль концентрации онлайн-методом, т.е. непосредственно во время дозирования компонентов каталитической системы в реактор олигомеризации олефинов или после такого дозирования, или, по возможности, сразу после разбавления. Такой онлайн метод позволит быстро получать необходимые измерения, а также повысит безопасность производственного процесса.

Известны различные способы мониторинга и контроля процессов химической технологии путем физико-химических измерений концентрации различных веществ. Так, для измерения концентрации веществ в потоке используют различные не нарушающие протекающий процесс способы. К таким способам относятся, в частности, такие виды спектроскопии, как инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), оптическая спектроскопия, ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия), Раман-спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния). Кроме того, к таким способам могут также относиться такие виды спектроскопии как ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), которые, однако, являются более трудоемкими и требуют больших затрат.

В патентах US 7315369, US 7396970, US 7505129, US 9040605 предложен способ мониторинга и контроля концентрации реагентов, продуктов реакции олигомеризации или полимеризации олефинов и других химических соединений методом Раман-спектроскопии. Оборудование для олигомеризации или полимеризации олефинов включает в себя по меньшей мере один зонд для Раман-спектроскопии, расположенный до, после или в реакторе олигомеризации или полимеризации, оборудование для Раман-спектроскопии, расположенное за пределами реактора олигомеризации или полимеризации и соединенное с по меньшей мере одним зондом для Раман-спектроскопии. Способ включает: а) контактирование в реакционной зоне при необходимых условиях мономера и каталитической системы, с б) получением олигомера или полимера, с) осуществление первого измерения остаточной концентрации мономера с использованием оборудования для Раман-спектроскопии и d) определение свойств получаемого продукта и корректирование, при необходимости, по меньшей мере одного условия процесса олигомеризации или полимеризации в ответ на первое измерение. Данный способ позволяет эффективно осуществлять контроль концентрации исходного мономера и получаемого целевого олигомера или полимера *in situ*, и, таким образом, позволяет создавать необходимые условия проведения процесса олигомеризации или полимеризации олефинов, однако в указанных патентах отсутствуют данные о возможности использования такого способа для определения концентрации каталитической системы.

Известен способ мониторинга частиц хрома, образующихся в каталитической системе, используемой в процессе тримеризации этилена, методом ЭПР-спектроскопии (Igor Y. Skobelev, Valentina N. Panchenko, Oleg Y. Lyakin, Konstantin P. Bryliakov, Vladimir A. Zakharov, Evgenii P. Talsi. *In situ* EPR monitor-

ing of chromium species formed during Cr-pyrrolyl ethylene trimerization catalyst formation. *Organometallics*, 2010, 29 (13), pp. 2943-2950). Указанная каталитическая система включает источник хрома, в частности ацетилацетонат хрома (III), пиррол, триэтилалюминий и диэтилалюминийхлорид, в циклогексане. Указанный способ позволяет определить зависимость активности процесса тримеризации этилена от концентрации частиц хрома. Однако данные экспериментов показывают, что только 20% от общего количества хрома, находящегося в системе, может быть определено указанным способом. Таким образом, указанный способ является неэффективным для определения концентрации и количества всего хрома, находящегося в системе, т.к. большая часть хрома находится в диамагнитном состоянии и, следовательно, не может быть определена методом ЭПР-спектроскопии.

Кроме того, известен способ измерения поглощения УФ-видимого излучения растворами металлоорганических комплексов хрома, в частности, являющихся индивидуальными соединениями диазахромоценов (Markus Kreye, Constantin G. Daniliuc, Matthias Freytag, Peter G. Jones, Marc D. Walter. *Coordination chemistry of sterically encumbered pyrrolyl ligands to chromium(II): mono(pyrrolyl)-chromium and diazachromocene formation. Dalton Trans*, 2014, 43, pp. 9052-9060). При этом УФ-спектроскопию используют с целью изучения строения металлоорганических комплексов хрома. Однако данные о возможности использования результатов измерений, полученных методом УФ-спектроскопии, для определения концентрации и количества хрома в указанных растворах в указанном документе отсутствуют. Также в указанном способе осуществляют измерение поглощения УФ-видимого излучения металлоорганических комплексов, являющихся индивидуальными соединениями диазахромоценов, и не упоминают о возможности анализа растворов более сложного состава, содержащих смесь различных комплексов хрома.

Сложностью для хром-пиррольной каталитической системы, используемой в процессе олигомеризации олефинов, является тот факт, что эта каталитическая система содержит 30-50-кратный избыток металлоорганических соединений, которые могут образовывать различные комплексы с пиррольными лигандами, а сам комплекс хрома, как считается, является смесью неопределенного состава. Таким образом, не исключено, что при изменении концентрации каталитической системы изменяется и ее химический состав, что значительно усложняет возможность определения концентрации хрома в такой системе.

Таким образом, известные из уровня техники онлайн-методы измерения концентрации различных веществ, в том числе и в процессе олигомеризации олефинов, являются недостаточно эффективными.

В связи с этим одним из перспективных направлений является разработка способа олигомеризации олефинов, в котором будет осуществляться онлайн контроль концентрации и количества каталитической системы после ее разбавления и перед подачей в реактор олигомеризации олефинов.

#### **Сущность изобретения**

Задачей настоящего изобретения является разработка способа онлайн контроля концентрации и количества каталитической системы, используемой в олигомеризации олефинов, перед ее подачей в реактор олигомеризации олефинов, а также способа олигомеризации олефинов, характеризующегося повышенным значением селективности, производительности и уменьшением количества побочных продуктов.

Технический результат настоящего изобретения заключается в реализации способа олигомеризации олефинов, в котором осуществляют контроль концентрации каталитической системы, подаваемой в реактор олигомеризации, в режиме онлайн, что в свою очередь, позволяет обеспечить высокую селективность и производительность процесса олигомеризации олефинов.

Данная техническая задача решается и достижение желаемого технического результата обеспечивается за счет использования в способе олигомеризации олефинов онлайн метода контроля концентрации хрома в каталитической системе после ее разбавления путем измерения длины волны в диапазоне от 400 до 300 нм и регистрации поглощения в УФ-ячейке в емкости разбавления или трубопроводе спустя по меньшей мере 60 мин после приготовления раствора каталитической системы.

Таким образом, в одном из вариантов реализации настоящее изобретение представляет собой способ онлайн определения концентрации хрома в каталитической системе олигомеризации олефинов, содержащей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, который включает

разбавление углеводородным растворителем каталитической системы до необходимой общей концентрации хрома в диапазоне от 0,5 до 10 мг/л и

определение концентрации хрома в разбавленной каталитической системе путем измерения оптической плотности полученного разбавленного раствора в диапазоне длин волн от 400 до 300 нм спустя по меньшей мере 60 мин после получения каталитической системы.

В другом варианте реализации настоящее изобретение представляет собой способ регулирования концентрации хрома в каталитической системе олигомеризации олефинов, содержащей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, который включает

разбавление углеводородным растворителем каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, до необходимой концентрации в диапазоне от 0,5 до 10 мг/л;

онлайн-определение концентрации хрома в разбавленной каталитической системе способом, описанным выше; и

корректирование, при необходимости, количества растворителя, подаваемого для разбавления каталитической системы, и/или количества подаваемой концентрированной каталитической системы в ответ на сделанное измерение.

В еще одном варианте реализации настоящее изобретение представляет собой способ олигомеризации олефинов, который включает

а) получение каталитической системы путем смешения источника хрома, азотсодержащего лиганда и алкилалюминия,

б) разбавление углеводородным растворителем каталитической системы, полученной на стадии а), до необходимой концентрации;

с) подачу в реактор олигомеризации разбавленной каталитической системы, сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин, и, необязательно, соединения цинка;

д) взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин, в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд, алкилалюминий, и, необязательно, соединения цинка, при этом способ отличается тем, что перед подачей разбавленной каталитической системы в реактор олигомеризации (стадия с) осуществляют регулирование концентрации хрома в разбавленной каталитической системе указанным выше способом регулирования.

В следующем варианте реализации изобретение также относится к устройству для регулирования концентрации хрома в каталитической системе олигомеризации олефинов, содержащей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, включающему в себя блок подготовки каталитической системы, соединенный по потоку, через регулирующий расходомер, с блоком смешения каталитической системы и растворителя; емкость с растворителем для разбавления каталитической системы, соединенную по потоку, через регулирующий расходомер, с блоком смешения каталитической системы и растворителя; блок смешения каталитической системы и растворителя; УФ-анализатор, выполненный с возможностью измерения оптической плотности раствора разбавленной каталитической системы в диапазоне длин волн от 400 до 300 нм после выхода разбавленной каталитической системы из блока смешения; и блок обратной связи для осуществления корректировки объемных расходов растворителя, подаваемого из емкости с растворителем в блок смешения (по механизму положительной обратной связи), и раствора катализатора, подаваемого из блока подготовки каталитической системы в блок смешения (по механизму отрицательной обратной связи), в ответ на измерение, сделанное УФ-анализатором. Кроме того, изобретение также относится к применению такого устройства в вышеуказанном способе олигомеризации олефинов.

Настоящее изобретение позволяет значительно упростить контроль концентрации каталитической системы после ее разбавления, а также количества разбавленной каталитической системы, подаваемой в реактор олигомеризации олефинов, что, в свою очередь, позволяет обеспечить высокую селективность и производительность процесса олигомеризации олефинов.

#### **Описание фигур**

Для пояснения технических решений, раскрывающих суть настоящего изобретения, представлены фиг. 1-4.

На фиг. 1 представлена блок-схема, показывающая последовательность операций в способах настоящего изобретения;

на фиг. 2 представлена блок-схема, иллюстрирующая устройство согласно настоящему изобретению;

на фиг. 3 представлена кинетика формирования каталитической системы олигомеризации олефинов;

на фиг. 4 представлены калибровочные зависимости оптической плотности раствора каталитической системы при поглощении волн с длиной 343 и 300 нм от концентрации хрома.

#### **Подробное описание изобретения**

Далее приводится подробное описание различных аспектов реализации настоящего изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением способ олигомеризации олефинов включает следующие стадии:

а) получение каталитической системы путем смешения источника хрома, азотсодержащего лиганда и алкилалюминия,

б) разбавление углеводородным растворителем каталитической системы, полученной на стадии а), до необходимой концентрации;

с) подача в реактор олигомеризации разбавленной каталитической системы, сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин, и, необязательно, соединения цинка;

д) взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин, в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд, алкилалюминий, и, необязательно, соединения цинка.

При этом данный способ отличается тем, что перед подачей разбавленной каталитической системы в реактор олигомеризации (стадия с) осуществляют определение концентрации хрома в разбавленной

каталитической системе путем измерения оптической плотности полученного разбавленного раствора при длине волны от 400 до 300 нм спустя, по меньшей мере 60 мин после получения каталитической системы, и корректирование, при необходимости, количества растворителя, подаваемого для разбавления каталитической системы, и/или количества подаваемой концентрированной каталитической системы в ответ на сделанное измерение.

В соответствии с настоящим изобретением олигомеризацию олефинов осуществляют в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий.

С целью реализации предлагаемого в настоящем изобретении способа олигомеризации олефинов каталитическую систему для олигомеризации олефинов, содержащую источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, перед подачей в реактор олигомеризации разбавляют углеводородным растворителем.

Разбавление каталитической системы обычно осуществляют до концентрации хрома от 0,5 до 10 мг/л, предпочтительно от 2 до 5 мг/л. В случае, если концентрация хрома будет более 10 мг/л, это может привести к перегреву реакционной массы из-за невозможности эффективного съема тепла и, как следствие, снижению селективности по целевому  $\alpha$ -олефину. В случае, если концентрация хрома будет менее 0,5 мг/л, это может привести к снижению активности каталитической системы, переохладению реакционной массы, что в свою очередь, приведет к снижению количества получаемого  $\alpha$ -олефина.

Таким образом, даже относительно небольшое изменение концентрации хрома в каталитической системе может оказать негативное влияние на процесс олигомеризации олефинов. В связи с этим необходимо осуществлять контроль концентрации и количества хрома в каталитической системе после ее разбавления перед подачей каталитической системы в реактор олигомеризации олефинов.

Однако это осложняется следующими факторами:

- трудоёмкость и опасность отбора пробы из потока металлоорганических соединений;
- длительность процесса отбора пробы и осуществления анализа в удаленной лаборатории;
- сложность и неопределенность состава каталитической системы, а именно образующихся комплексов хрома, в ходе получения каталитической системы.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что быстро и эффективно определять концентрацию хрома в каталитической системе можно за счет онлайн-измерения оптической плотности раствора каталитической системы с последующим анализом полученного результата.

Предлагаемый согласно настоящему изобретению способ определения концентрации хрома в каталитической системе, содержащей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, включает разбавление углеводородным растворителем каталитической системы до необходимой концентрации и

определение концентрации хрома в разбавленной каталитической системе путем измерения оптической плотности полученного разбавленного раствора.

В свою очередь, способ регулирования концентрации хрома в каталитической системе по изобретению включает

разбавление углеводородным растворителем каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, до необходимой концентрации;

определение концентрации хрома в разбавленной каталитической системе вышеуказанным способом по настоящему изобретению и

корректирование, при необходимости, количества растворителя, подаваемого для разбавления каталитической системы, и/или количества подаваемой концентрированной каталитической системы в ответ на сделанное измерение.

В качестве углеводородного растворителя для разбавления каталитической системы используют алифатические или циклоалифатические углеводороды, содержащие от 6 до 16 атомов углерода. 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, Isopar™ (ExxonMobil), или их смеси. Особенно предпочтительно использовать разбавление насыщенным углеводородным растворителем или их смесью, поскольку, как известно из уровня техники (патент RU 2104088), присутствие ненасыщенного или ароматического углеводорода в реакционной смеси при проведении процесса олигомеризации может снизить активность каталитической системы и увеличить количество побочных продуктов, таких как полимеры.

Определение концентрации хрома в каталитической системе после ее разбавления осуществляют путем измерения оптической плотности разбавленного раствора каталитической системы в кювете закрытого типа, через которую непрерывно проходит поток разбавленной каталитической системы, подаваемый из блока смешения каталитической системы и растворителя в реактор олигомеризации олефинов, при длине волны в диапазоне от 400 до 300 нм в инертной атмосфере без доступа кислорода воздуха. Предпочтительно проводить измерения при длинах волн 300 или 343 нм, наиболее предпочтительно 343 нм.

Измерение оптической плотности в УФ-ячейке разбавленного раствора каталитической системы осуществляют спустя по меньшей мере 60 мин после приготовления разбавленного раствора каталитической системы. Измерение ранее чем через 60 мин может привести к некорректному определению концентрации хрома в каталитической системе из-за незавершенного процесса образования каталитического комплекса, что в свою очередь может привести к некорректным данным измерения, а также нарушениям в ходе технологического процесса вследствие использования не до конца сформировавшегося каталитического комплекса.

Регулирование степени разбавления каталитической системы осуществляют путем изменения расхода концентрированного катализатора и расхода растворителя в соответствии с отклонением наблюдаемого значения концентрации каталитической системы от требуемого значения концентрации каталитической системы. В случае более высокого значения наблюдаемой концентрации каталитической системы осуществляют увеличение расхода растворителя (положительная обратная связь) и/или снижение расхода концентрированной каталитической системы (отрицательная обратная связь), и, наоборот, в случае более низкого значения наблюдаемой концентрации каталитической системы осуществляют снижение расхода растворителя (положительная обратная связь) и/или увеличение расхода концентрированной каталитической системы (отрицательная обратная связь).

Далее разбавленная до необходимой концентрации каталитическая система поступает в реактор олигомеризации.

Как было указано выше, каталитическая система в соответствии с настоящим изобретением включает источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий.

При этом 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 хрома, сульфаты хрома, 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 (VI) ( $CrO_2Cl_2$ ) и др.

Азотсодержащий лиганд, входящий в состав каталитической системы, представляет собой органическое соединение, включающее в себя фрагмент пиррольного кольца, т.е. пятичленное ароматическое кольцо с одним атомом азота. Подходящими азотсодержащими лигандами являются пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития  $C_4H_4NLi$ , 2-этилпиррол, 2-аллилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол, 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.

Согласно настоящему изобретению указанная каталитическая система может быть получена путем смешения источника хрома и азотсодержащего лиганда, с последующим их смешением с алкилалюминием. При этом предпочтительно дополнительно активировать алкилалюминий перед смешением с помощью СВЧ-облучения (микроволновое облучение).

В контексте настоящей заявки термины "СВЧ-излучение/облучение" и "микроволновое излучение/облучение" используются взаимозаменяемым образом.

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, более предпочтительно не менее чем 4 мин, не менее чем 8 мин, не менее чем 15 мин, наиболее предпочтительно не менее чем 25 мин.

Альтернативно, согласно настоящему изобретению указанная каталитическая система может быть получена путем смешения источника хрома, азотсодержащего лиганда и алкилалюминия, при этом алкилалюминий предпочтительно подвергают активации путем СВЧ-облучения и постепенно подают 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 особых свойств, приобретаемых под действием СВЧ-излучения.

Порядок смешения компонентов каталитической системы может быть любым. Предпочтительно алкилалюминий добавляют к смеси источника хрома и азотсодержащего лиганда. 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.

Подходящими углеводородными растворителями для смешения компонентов каталитической системы 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 или 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, т.к. указанный растворитель повышает стабильность каталитической системы.

СВЧ-облучение алкилалюминия можно осуществлять как в отношении алкилалюминия в виде соединения как такового, преимущественно в жидком агрегатном состоянии, так и в отношении раствора соединения алкилалюминия 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 подвергаются 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-излучения 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, 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 СВЧ-облучения (микроволнового облучения) алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом осуществляют спустя не более 3 мин после окончания облучения, предпочтительно не более 1 мин после окончания облучения.

В случае если промежуток времени между смешением облученного алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом составляет 3 мин и более, свойства получаемой каталитической системы значительно ухудшаются по сравнению с системой, в которой указанный промежуток времени составляет менее 1 мин.

Соотношения компонентов каталитической системы 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 лиганд:хром может варьироваться от 2:1 до 50:1, предпочтительно от 2,5:1 до 5:1.

Процесс олигомеризации олефинов осуществляют путем взаимодействия описанной выше каталитической системы, разбавленной углеводородным растворителем, с сырьем, в качестве которого используют  $\alpha$ -олефины, и, необязательно, с соединением цинка.

Соединение цинка может использоваться как в виде индивидуального соединения, так и в смеси с другими соединениями, например, в виде раствора в углеводородах.

Соединение цинка или смесь таких соединений напрямую добавляют в реактор олигомеризации. Соединение цинка используют в качестве дополнительного активатора каталитического центра, в частности хрома.

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 цинкпорфириновые 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.

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

$\alpha$ -Олефины, используемые в способе олигомеризации олефинов согласно настоящему изобретению, предпочтительно представляют собой этилен(этен), пропилен(пропен) и бутилен(бутен).

Процесс олигомеризации олефинов проводят с целью получения высших олефинов.

Промышленно важными процессами являются процессы получения олигомерных  $\alpha$ -олефинов из этилена.  $\alpha$ -Олефины представляют собой соединения с двойной углерод-углеродной связью (C=C) в  $\alpha$ -положении. Олигомерные  $\alpha$ -олефины, получаемые в процессе олигомеризации, могут включать различные  $C_5$ - $C_{40}$  олефины и их смеси. Например, олигомерные  $\alpha$ -олефины, полученные в процессе олигомеризации этилена, могут представлять собой гексен-1, октен-1, децен-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, обычно 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 можно 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 обычно может изменяться в диапазоне от 0 включительно до 160°C включительно, предпочтительно от 40 включительно до 130°C включительно. Наиболее предпочтительно поддерживать температуру в реакторе в диапазоне от 80 включительно до 120°C включительно. 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 160°C включительно) 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 сырья и растворителя в реакционной зоне олигомеризации. 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 часов, 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 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 обычно осуществляют при отсутствии воды и кислорода.

Исходное сырье, разбавленная растворителем каталитическая система и, необязательно, соединение цинка могут быть введены в реактор олигомеризации в любой последовательности. Предпочтительно компоненты вводят в следующей последовательности: разбавленная растворителем каталитическая система, затем, необязательно, соединение цинка, с последующим дозированием исходного олефина.

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

Олигомеры олефина могут включать изомеры олефина, и массовое соотношение целевого олигомерного  $\alpha$ -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, н-пропанол, изопропанол, н-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-н-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-н-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин или их смеси. Примеры аминоспиртов включают этаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, метилдиэтаноламин, додецилдиэтаноламин, 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 включительно до 100°C включительно, предпочтительно до температуры менее чем 95°C включительно, менее чем 90°C включительно, менее чем 85°C включительно, менее чем 80°C включительно, менее чем 75°C включительно, менее чем 70°C включительно, менее чем 65°C включительно, менее чем 60°C включительно, менее чем 55°C включительно, менее чем 50°C включительно, менее чем 45°C включительно, менее чем 40°C включительно, менее чем 35°C включительно, менее чем 30°C включительно, менее чем 25°C включительно. Охлаждение выходящего потока можно осуществлять до температуры окружающей среды, например, в диапазоне от 20°C включительно до 25°C включительно. Выбор температуры, до которой охлаждают выходящий поток, осуществляют таким образом, чтобы увеличить осаждение полимера из растворителя.

Техническая сущность предлагаемого способа осуществления изобретения более подробно представлена на фиг. 1, где 101 - емкость, из которой дозируют растворитель для разбавления каталитической системы, 102 - блок смешения каталитической системы и растворителя, УФ-анализатор - прибор, с помощью которого осуществляют измерение оптической плотности раствора каталитической системы, 103 - реактор олигомеризации.

Согласно представленному способу растворитель (1) из емкости 101 направляют в блок 102 для смешения с каталитической системой (2) с получением разбавленной каталитической системы (3). Далее осуществляют определение концентрации хрома в разбавленной каталитической системе (3) путем измерения оптической плотности полученного разбавленного раствора с помощью УФ-анализатора, и при необходимости, корректирование количества растворителя (1), подаваемого для разбавления каталитической системы (2), и/или количества разбавленной каталитической системы (3) в ответ на сделанное измерение - обратная связь (4). Полученную разбавленную каталитическую систему (5) направляют в реактор олигомеризации 103, в который также подают сырье (7), содержащее  $\alpha$ -олефин, и, необязательно, соединение цинка (6).

Техническая сущность предлагаемого устройства более подробно представлена на фиг. 2, где 101 - емкость, из которой дозируют растворитель для разбавления каталитической системы, 102 - блок смешения каталитической системы и растворителя, 104 - расходомер, регулирующий объемный расход растворителя, 105 - расходомер, регулирующий объемный расход каталитической системы, УФ-анализатор - прибор, с помощью которого осуществляют измерение оптической плотности раствора каталитической системы, блок обратной связи - блок, с помощью которого осуществляют корректировку объемных расходов растворителя, (по механизму положительной обратной связи) и раствора каталитической системы (по механизму отрицательной обратной связи), в ответ на измерение, сделанное УФ-анализатором, как описано выше.

Настоящее изобретение позволяет значительно упростить контроль концентрации каталитической системы после ее разбавления и количества разбавленной каталитической системы, подаваемой в реактор олигомеризации олефинов. Поддержание концентрации хрома в каталитической системе на постоянном уровне позволяет обеспечить высокую селективность и производительность процесса олигомеризации олефинов.

Данное изобретение более конкретно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

#### **Осуществление изобретения**

Для проведения реакции олигомеризации используют каталитическую систему, включающую 1) источник хрома - 2-этилгексаноат хрома (III), 2) азотсодержащий лиганд - 2,5-диметилпиррол, 3) активатор - алкилалюминий - триэтилалюминий (ТЭА) и диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ). В качестве дополнительного активатора каталитической системы - соединения цинка - используют диэтилцинк. Под действием указанной каталитической системы происходит процесс олигомеризации олефина, в частности тримеризации этилена, с получением продуктов тримеризации.

#### **Условия осуществления УФ-анализа**

Измерение оптической плотности раствора каталитической системы осуществляли методом УФ-спектроскопии с помощью спектрофотометра Cary Varian 50. Подготовленный раствор каталитической системы переносили в плотно закрывающуюся кювету в атмосфере азота и проводили сканирование при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Параметры сканирования:

Скорость сканирования - 600 нм/мин

Интервал сканирования - 1 нм

Количество циклов сканирования - 30 через каждые 2 мин

Сканируемый диапазон - от 800 до 290 нм.

Параметры кюветы: размеры 10×10×50 мм, длина оптического пути - 2 мм.

Измерения оптической плотности каталитической системы проводили относительно поглощения этилбензола, т.е. базовая коррекция проводилась с использованием этилбензола.

Пример 1. Кинетика образования каталитической системы

В стеклянную колбу в атмосфере азота добавляют 63%-ый раствор 2-этилгексаноата хрома (III) (0,29 г, 0,6 ммоль), 2,5-диметилпиррол (0,11 г, 1,2 ммоль) и 40 мл этилбензола. В полученный раствор добавляют смесь 25%-го раствора ТЭА в гексане (6,2 мл) и 15%-го раствора ДЭАХ в гексане (6,5 мл), которые предварительно облучают в микроволновом облучателе MARS-6 в течение 6 мин. Полученную смесь через 3 мин переносят в плотно закрывающуюся кварцевую кювету и регистрируют спектры поглощения. Данные по росту оптической плотности приведены в табл. 1. Кинетика образования каталитической системы представлена на фиг. 3.

Таблица 1. Данные по росту УФ-поглощения каталитического раствора на длине волны 343 нм в ходе формирования каталитического комплекса в зависимости от времени

Номер анализа	Время, мин	Оптическая плотность
1	0	1,928
2	2	2,032
3	4	2,092
4	6	2,144
5	8	2,200
6	10	2,249
7	12	2,259
8	14	2,291
9	16	2,318
10	18	2,336
11	20	2,362
12	22	2,348
13	24	2,382
14	26	2,398
15	28	2,429
16	30	2,431
17	32	2,430
18	34	2,475
19	36	2,428
20	38	2,452
21	40	2,478
22	42	2,482
23	44	2,484
24	46	2,460
25	48	2,482
26	50	2,511
27	52	2,499
28	54	2,489
29	56	2,480
30	58	2,502

Из данных, представленных на фиг. 3 можно сделать вывод, что поглощение на длине волны 343 нм стабилизируется после 60 мин выдерживания полученной каталитической системы.

Пример 2. Разбавление каталитической системы и определение оптической плотности раствора

Полученную по методике, описанной в примере 1, каталитическую систему разбавляют циклогексаном в 2-100 раз. Далее снимают УФ-спектры и измеряют оптическое поглощение в области 450-250 нм. Затем определяют концентрацию хрома в том же растворе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Все операции осуществляют в атмосфере азота. На основании полученных результатов строят калибровочный график (фиг. 4).

Расчет молярной концентрации каталитической системы осуществляют по закону Бугера-Ламберта-Бера (1)

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (1)$$

где  $D$  - оптическая плотность  $\lg(I_0/I)$ ;  $\varepsilon$  - коэффициент экстинкции (л/моль  $Cr^*cm$ );  $c$  - концентрация раствора (моль/л);  $l$  - длина оптического пути (толщина кюветы) (см),  $I_0$  - интенсивность света на входе в вещество,  $I$  - интенсивность света, прошедшего через вещество.

Для расчета оптической плотности раствора каталитической системы с помощью калибровочного графика (фиг. 4) была выявлена зависимость оптической плотности раствора каталитической системы от концентрации хрома, представленная формулой (2) для длины волны 300 нм, формулой (3) для длины волны 343 нм

$$D = 0,012 \cdot C_{Cr} + 0,0091 \quad (2)$$

$$D = 0,0081 \cdot C_{Cr} - 0,0022 \quad (3)$$

где  $D$  - оптическая плотность  $\lg(I_0/I)$ ;  $C_{Cr}$  - концентрация хрома в растворе каталитической системы (моль/л).

Кажущийся молярный коэффициент экстинкции  $s$  равен приблизительно 2100 л/моль  $Cr^*cm$  (343 нм) в расчете на содержание общего хрома.

Пример 3. Олигомеризация этилена с использованием стадии измерения концентрации каталитической системы

Каталитическую систему получают по методике, описанной в примере 1. Далее осуществляют разбавление каталитической системы циклогексаном. В трубопроводе на линии подачи разбавленной каталитической системы в реактор тримеризации этилена устанавливают проточную ячейку для УФ-анализа. Через данную ячейку пропускают предварительно разбавленный раствор каталитической системы и осуществляют измерение его оптической плотности, с последующей подачей разбавленной каталитической системы в реактор тримеризации этилена. Суммарную массу хрома, поданную с определенного времени, определяют по формуле (4)

$$M(Cr, tN) = \sum_{i=0}^N \Delta t_i \cdot C_i \cdot V_i$$

(4)

где  $M(Cr, tN)$  - масса хрома, поданная в реактор к моменту времени  $N$ ,  $\Delta t_i$  -  $i$ -ый интервал времени,  $C_i$  - массовая концентрация хрома в момент времени  $t_i$ ,  $V_i$  - объемная скорость подачи разбавленной каталитической системы.

Поддержание концентрации хрома на постоянном уровне (2 мг/г) обеспечивает селективность по гексену-1 (по отношению ко всем его изомерам) свыше 99,5%, производительность процесса олигомеризации достигает 200 кг олефина на 1 г  $Cr$  в час.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ онлайн определения концентрации хрома в каталитической системе олигомеризации олефинов, содержащей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, который включает следующие стадии:

разбавление углеводородным растворителем каталитической системы до необходимой общей концентрации хрома в диапазоне от 0,5 до 10 мг/л и

определение концентрации хрома в разбавленной каталитической системе путем измерения оптической плотности полученного разбавленного раствора в диапазоне длин волн от 400 до 300 нм спустя по меньшей мере 60 мин после получения каталитической системы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что разбавление осуществляют до концентрации каталитической системы в диапазоне от 2 до 5 мг/л.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что разбавление каталитической системы осуществляют углеводородным растворителем, выбранным из алифатических или циклоалифатических углеводородов, содержащих от 6 до 16 атомов углерода, в частности таких как гептан, циклогексан, декан, ундекан, изодекановая фракция, гексен-1, растворитель Isopar<sup>TM</sup> или их смеси.

4. Способ по п.1, где каталитическую систему получают путем смешения источника хрома и азотсодержащего лиганда, с последующим смешением их с алкилалюминием, при этом алкилалюминий дополнительно активируют с помощью микроволнового облучения до его смешения с остальными компонентами каталитической системы.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что частоту микроволнового излучения выбирают в пределах от 0,2 до 20 ГГц.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что частота микроволнового излучения составляет 2,45 ГГц.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что время микроволнового излучения составляет от 20 с до 20 мин.

8. Способ по любому из пп.4-7, отличающийся тем, что смешение активированного с помощью микроволнового облучения алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом осуществляют спустя не более 3 мин после окончания облучения, предпочтительно не более 1 мин после окончания облучения.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение-источник хрома представляет собой 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.

10. Способ по п.9, 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.

11. Способ по любому из пп.9, 10, отличающийся тем, что соединение-источник хрома представляет собой 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 (VI).

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что азотсодержащий лиганд представляет собой органическое соединение, включающее пиррольное кольцо.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что азотсодержащий лиганд представляет собой 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.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что алкилалюминий представляет собой соединение, выбранное из группы, включающей триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид, этилалюминийсесквихлорид или их смеси.

15. Способ по любому из пп.1-14, 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 20:1 до 50:1.

16. Способ по любому из пп.1-15, отличающийся тем, что мольное соотношение лиганд:хром в каталитической системе составляет от 2:1 до 50:1, предпочтительно от 2,5:1 до 5:1.

17. Способ по п.1, отличающийся тем, что онлайн определение концентрации хрома осуществляют в кюветах закрытого типа в инертной атмосфере без доступа кислорода воздуха.

18. Способ регулирования концентрации хрома в каталитической системе олигомеризации олефинов, содержащей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, который включает разбавление углеводородным растворителем каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, до необходимой концентрации в диапазоне от 0,5 до 10 мг/л;

онлайн определение концентрации хрома в разбавленной каталитической системе способом по любому из пп.1-17 и

корректирование, при необходимости, количества растворителя, подаваемого для разбавления каталитической системы, и/или количества подаваемой концентрированной каталитической системы в ответ на сделанное измерение.

19. Способ олигомеризации олефинов, включающий следующие стадии:

а) получение каталитической системы олигомеризации олефинов путем смешения источника хрома, азотсодержащего лиганда и алкилалюминия,

б) разбавление углеводородным растворителем каталитической системы, полученной на стадии а), до необходимой концентрации;

с) подачу в реактор олигомеризации разбавленной каталитической системы, сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин;

д) взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин, в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд, алкилалюминий,

отличающийся тем, что перед подачей разбавленной каталитической системы в реактор олигомеризации осуществляют регулирование концентрации хрома в разбавленной каталитической системе способом по п.18.

20. Способ по п.19, в котором на стадии с) в реактор олигомеризации дополнительно подают соединение цинка и осуществляют на стадии д) взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего  $\alpha$ -олефин, в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, азотсодержащий лиганд, алкилалюминий и соединение цинка.

21. Способ по п.19 или 20, отличающийся тем, что разбавление каталитической системы осуществляют до необходимой концентрации хрома в диапазоне от 0,5 до 10 мг/л, предпочтительно от 2 до 5 мг/л.

22. Способ по любому из пп.19-21, отличающийся тем, что разбавление каталитической системы осуществляют углеводородным растворителем, выбранным из алифатических или циклоалифатических углеводородов, содержащих от 6 до 16 атомов углерода, в частности таких как гептан, циклогексан, декан, ундекан, изодекановая фракция, гексен-1, растворитель Isopar™ или их смеси.

23. Способ по п.19 или 20, где каталитическую систему получают путем смешения источника хрома и азотсодержащего лиганда, с последующим смешением их с алкилалюминием, при этом алкилалюминий дополнительно активируют с помощью микроволнового облучения до его смешения с остальными компонентами каталитической системы.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что частоту микроволнового излучения выбирают в пределах от 0,2 до 20 ГГц.

25. Способ по п.24, отличающийся тем, что частота микроволнового излучения составляет 2,45 ГГц.

26. Способ по п.23, отличающийся тем, что время микроволнового излучения составляет от 20 с до 20 мин.

27. Способ по любому из пп.19-23, отличающийся тем, что смешение активированного с помощью микроволнового облучения алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом осуществляют спустя не более 3 мин после окончания облучения, предпочтительно не более 1 мин после окончания облучения.

28. Способ по п.19 или 20, отличающийся тем, что в качестве соединения-источника хрома используют соединение с общей формулой  $CrX_n$ , где X - одинаковые или различные органические или неорганические заместители, а n представляет собой целое число от 1 до 6.

29. Способ по п.28, 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.

30. Способ по п.28 или 29, 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 (VI).

31. Способ по п.19 или 20, отличающийся тем, что в качестве азотсодержащего лиганда используют органическое соединение, включающее пиррольное кольцо.

32. Способ по п.31, отличающийся тем, что в качестве азотсодержащего лиганда используют соединение, выбранное из группы, включающей пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития  $C_4H_4NLi$ , 2-этилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол.

33. Способ по п.19 или 20, отличающийся тем, что в качестве алкилалюминия используют соединение, выбранное из группы, включающей триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид, этилалюминийсесквихлорид или их смеси.

34. Способ по п.20, отличающийся тем, что в качестве соединения цинка используют соединение, выбранное из группы, включающей металлческий цинк, цинк-медную пару, активированный цинк; алкилцинковые соединения, в частности такие как диметил-, диэтил- и дибутилцинк; арилцинковые соединения, в частности такие как дифенил- и дитоллилцинк; амиды цинка, в частности такие как пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы; оксигенаты цинка, в частности такие как формиат, ацетат, основной ацетат и 2-этилгексаноат цинка; галогениды цинка, в частности такие как безводный хлорид цинка; или их комбинации.

35. Способ по любому из пп.19-34, 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 20:1 до 50:1.

36. Способ по любому из пп.19-35, отличающийся тем, что мольное соотношение лиганд:хром в каталитической системе составляет от 2:1 до 50:1, предпочтительно от 2,5:1 до 5:1.

37. Способ по любому из пп.20-36, отличающийся тем, что мольное соотношение цинк:хром составляет от 2:1 до 100:1, предпочтительно 5:1 до 50:1.

38. Способ по любому из пп.19-37, отличающийся тем, что способ олигомеризации олефина осуществляют при температуре от 0 включительно до 160°C включительно, предпочтительно от 40 включительно до 130°C включительно, наиболее предпочтительно при температуре от 80 включительно до 120°C включительно.

39. Способ по любому из пп.19-38, отличающийся тем, что способ олигомеризации олефинов осуществляют при отсутствии воды и кислорода.

40. Способ по любому из пп.19-39, отличающийся тем, что  $\alpha$ -олефин выбирают из этилена, пропилена и бутилена.

41. Способ по любому из пп.19-40, отличающийся тем, что в качестве  $\alpha$ -олефина в процессе олиго-

меризации используют этилен.

42. Устройство для регулирования концентрации хрома в каталитической системе олигомеризации олефинов, содержащей источник хрома, азотсодержащий лиганд и алкилалюминий, включающее в себя блок подготовки каталитической системы, соединенный по потоку через регулирующий расходомер с блоком смешения каталитической системы и растворителя;

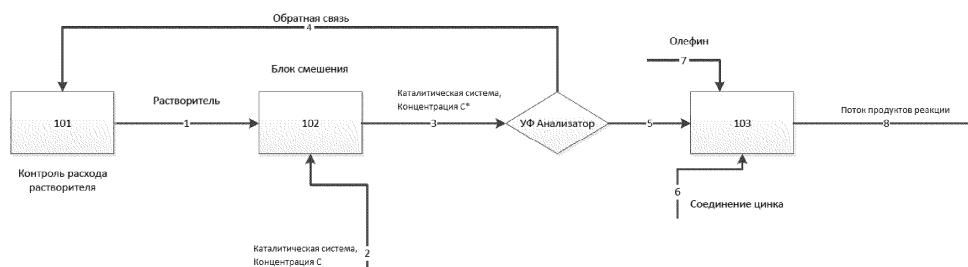
емкость с растворителем для разбавления каталитической системы, соединенную по потоку через регулирующий расходомер с блоком смешения каталитической системы и растворителя;

блок смешения каталитической системы и растворителя,

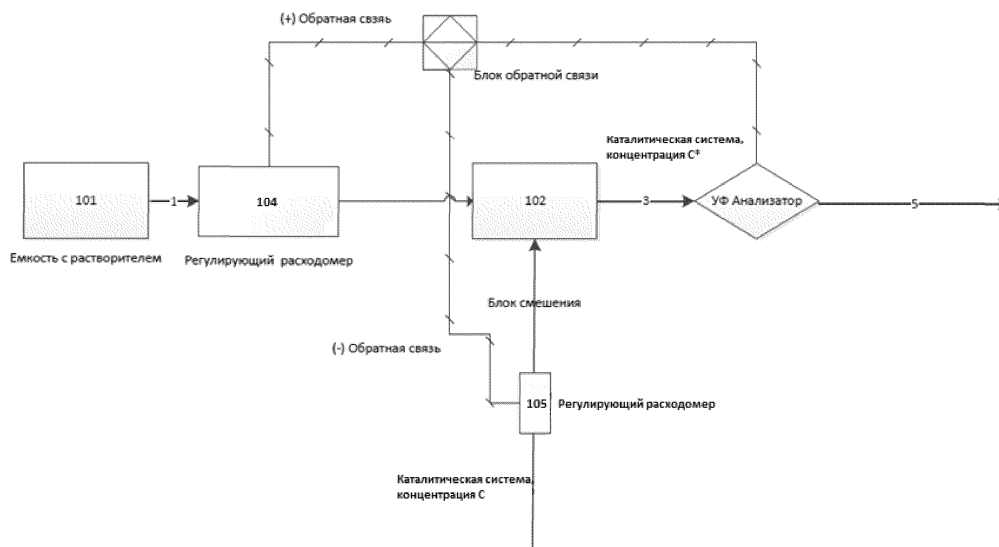
УФ-анализатор, выполненный с возможностью измерения оптической плотности раствора разбавленной каталитической системы в диапазоне длин волн от 400 до 300 нм после выхода разбавленной каталитической системы из блока смешения; и

блок обратной связи для осуществления корректировки количества растворителя, подаваемого из емкости с растворителем в блок смешения, и/или раствора катализатора, подаваемого из блока подготовки каталитической системы в блок смешения, в ответ на измерение, сделанное УФ-анализатором.

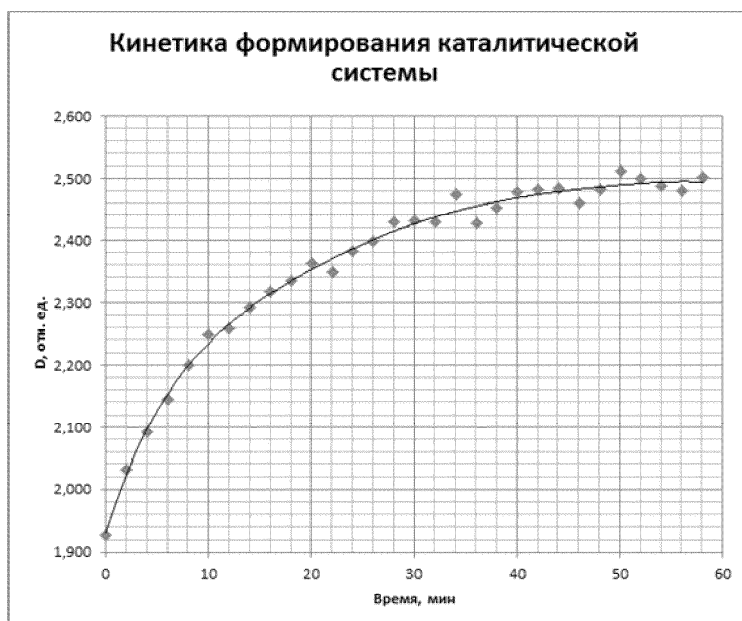
43. Применение устройства по п.42 в способе олигомеризации олефинов по п.19.



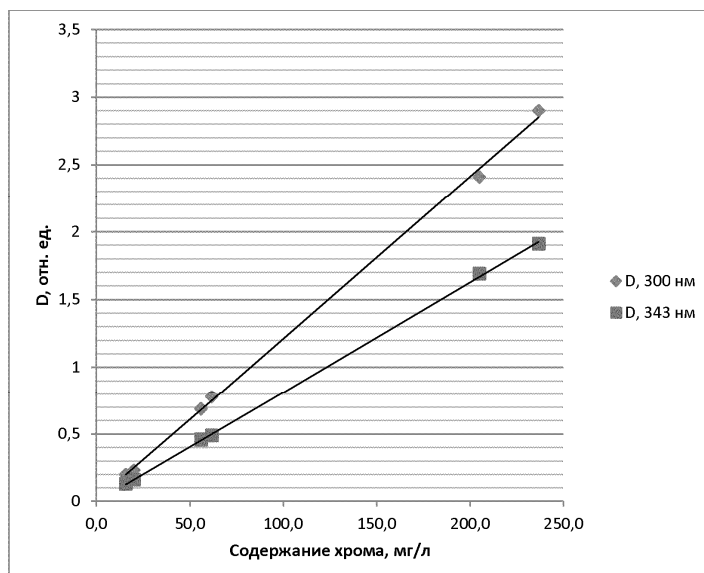
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2