

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202491418 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.08.08

(51) Int. Cl. *B01J 31/18* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2022.12.20

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

(31) 21217291.0

(32) 2021.12.23

(33) EP

(86) PCT/EP2022/087115

(87) WO 2023/118226 2023.06.29

(71) Заявитель:

САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ  
Б.В. (NL)

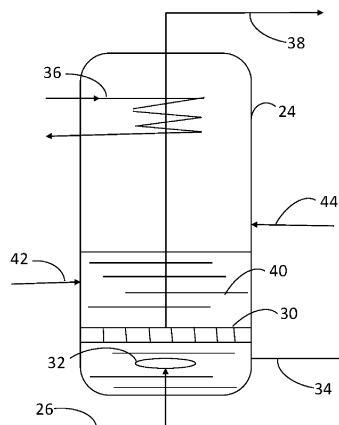
(72) Изобретатель:

Коробков Илья, Аль-Незари  
Абдулазиз, Аль-Дажане Махер Матар,  
Личчулли Себастьяно, Азам Шахид  
(IN)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) В настоящем изобретении предложена каталитическая реакционная смесь, содержащая лиганд, имеющий структуру основной цепи по меньшей мере с одним атомом фосфора и по меньшей мере одним атомом азота, соединение хрома и смесь растворителей, содержащую декалин и по меньшей мере один дополнительный растворитель, при этом смесь растворителей содержит декалин в количестве менее 20 мас.% и необязательно пергидроиндан в количестве 50 мас.% или менее в расчете на общую массу смеси растворителей. Также предложен способ получения линейных альфа-олефинов путем олигомеризации этилена, включающий приведение в контакт газообразного этилена с реакционной смесью в реакторе, при этом реакционная смесь содержит каталитическую реакционную смесь согласно настоящему изобретению, и выведение из реактора потока продукта, содержащего по меньшей мере один линейный альфа-олефин, такой как 1-бутен, 1-гексен или 1-октен.



202491418  
A1

202491418  
A1

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

**[0001]** Настоящее изобретение относится к способам получения линейных  
5 альфа-олефинов путем олигомеризации этилена и каталитическим композициям  
для применения в таких способах.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

**[0002]** Линейные олефины представляют собой класс углеводородов,  
10 применяемых в качестве исходных материалов в нефтехимической  
промышленности, и среди них линейные альфа-олефины, т.е. неразветвленные  
олефины, двойная связь которых расположена на конце цепи, образуют важный  
подкласс. Линейные альфа-олефины могут быть преобразованы в линейные  
15 первичные спирты путем гидроформилирования. Гидроформилирование также  
можно применять для получения альдегидов, которые в свою очередь могут быть  
окислены с получением синтетических жирных кислот, особенно жирных кислот с  
нечетным углеродным числом, подходящих для производства смазочных  
материалов. Линейные альфа-олефины также применяют в производстве  
20 детергентов, таких как линейные алкилбензолсульфонаты, которые получают по  
реакции Фиделя-Крафтса бензола с линейными олефинами с последующим  
сульфированием. Другое важное применение линейных альфа-олефинов относится  
к производству линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) путем  
каталитической сополимеризации с этиленом.

**[0003]** Получение альфа-олефинов основывается большей частью на  
25 олигомеризации этилена, вследствие чего полученные альфа-олефины имеют  
четное количество атомов углерода. В способах олигомеризации применяют самые  
разнообразные каталитические системы. В определенных вариантах воплощения  
каталитическая система содержит соединение хрома и лиганд, имеющий в своей  
структуре атомы фосфора и азота, как, например, каталитическая композиция,  
30 представленная в US2017/0203288 от Al-Hazmi et al.

**[0004]** Одной из основных проблем любого способа олигомеризации является нежелательное образование полимера, приводящее к нарастанию отложений внутри реактора и требующее для их удаления периодической промывки или утомительной механической чистки. Традиционные подходы для повышения активности катализатора включают повышение температуры реакции или увеличение количества сокатализатора, применяемого в способе. Оба подхода ведут не только к повышению количества получаемых целевых олигомеров, но и к повышению количества полимера, образующегося во время реакции. Увеличение количества сокатализатора также делает сам способ значительно более затратным из-за обычно высокой цены сокатализатора. Соответственно, в данной области техники остается потребность в повышении активности катализаторов в реакциях олигомеризации, которая бы при этом не приводила к значительному росту образования полимера.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[0005]** Примерные варианты реализации настоящего изобретения относятся к способам формирования линейных альфа-олефинов путем олигомеризации этилена и каталитическим композициям для применения в таких способах, где катализатор объединен со смесью растворителей, содержащей относительно малое количество декалина. Неожиданно было обнаружено, что присутствие незначительного количества декалина может повышать активность катализатора без значительного увеличения образования полимера или значительной потери селективности катализатора в отношении целевых олигомеров.

**[0006]** Настоящее изобретение включает, без ограничений, следующие варианты реализации:

**[0007]** Вариант реализации 1: Каталитическая реакционная смесь, содержащая лиганд, имеющий структуру основной цепи с по меньшей мере одним атомом фосфора и по меньшей мере одним атомом азота, соединение хрома и смесь растворителей, содержащую декалин и по меньшей мере один дополнительный растворитель, при этом смесь растворителей содержит декалин в количестве менее 20 масс. % (например, примерно от 5 до 20 масс. %) и необязательно

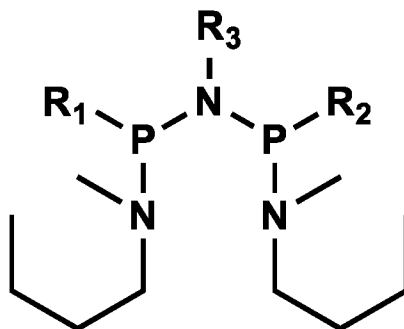
пергидроиндан в количестве 50 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей.

5 [0008] Вариант реализации 2: Каталитическая реакционная смесь согласно Варианту реализации 1, в которой декалин присутствует в количестве примерно 15 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей, например, от примерно 5 до примерно 15 масс. % или от примерно 8 до примерно 12 масс. %.

10 [0009] Вариант реализации 3: Каталитическая реакционная смесь согласно Варианту реализации 1 или 2, в которой по меньшей мере один дополнительный растворитель выбран из группы, состоящей из насыщенных или ненасыщенных, линейных или разветвленных углеводородов, простых эфиров, ароматических углеводородов, которые могут быть незамещенными или замещенными галогенами, галогенированных алканов и их комбинаций, таких как толуол, бензол, ксилол, монохлорбензол, дихлорбензол, хлортолуол, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, циклогексан, метилциклогексан, дихлорэтан, дихлорбутан или их  
15 комбинация.

[0010] Вариант реализации 4: Каталитическая реакционная смесь согласно любому из Вариантов реализации 1-3, в которой указанный лиганд имеет структуру PNP, PNPN, PNNP, PNPNP или NPNPN, в которой каждый P представляет собой замещенную фосфиногруппу, а каждый N представляет собой замещенную  
20 аминогруппу, например, смесь, в которой лиганд имеет по меньшей мере два атома азота в своей структуре, например, смесь, в которой лиганд имеет структуру  $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ , где  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  и  $R^7$  каждый может независимо представлять собой водород, необязательно замещенную аминогруппу, триалкилсилилгруппу или необязательно замещенный  $C_1-C_{20}$   
25 гидрокарбил, например, где  $R^4$  представляет собой  $C_1-C_4$  алкил,  $R^3$  и  $R^5$  каждый представляет собой независимо выбранную  $C_6-C_{20}$  арильную или  $C_3-C_7$  алифатическую группы, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, а  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$  и  $R^7$  каждый представляют собой независимо выбранный  $C_1-C_{10}$  алкил, такой как  $C_1-$   
30  $C_5$  алкил.

**[0011]** Вариант реализации 5: Каталитическая реакционная смесь согласно любому из Вариантов реализации 1-4, в которой указанный лиганд имеет структуру:



5 где  $R_1$  и  $R_2$  независимо представляют собой циклогексил или фенил, необязательно замещенный одним или более  $C_1$ - $C_{10}$  алкилом, таким как  $C_1$ - $C_5$  алкил, а  $R_3$  представляет собой  $C_1$ - $C_4$  алкил.

**[0012]** Вариант реализации 6: Каталитическая реакционная смесь по любому из Вариантов реализации 1-5, в которой указанное соединение хрома представляет собой металлорганический комплекс хрома Cr(III), такой как Cr(III)ацетилацетонат, Cr(III)октаноат, Cr(III)Cl<sub>3</sub>(тетрагидрофуран)<sub>3</sub>, Cr(III)-2-этилгексаноат, Cr(III)хлорид, Cr(III)-нафтенат, Cr(III)трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) или их комбинацию.

**[0013]** Вариант реализации 7: Каталитическая реакционная смесь согласно 15 любому из Вариантов реализации 1-6, дополнительно содержащая сокатализатор, содержащий соединение алюминия, такое как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизопропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид, сесквихлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, метилалюминооксан, модифицированный метилалюминооксан или их комбинацию.

20 **[0014]** Вариант реализации 8: Каталитическая реакционная смесь согласно любому из Вариантов реализации 1-7, дополнительно содержащая этилен и по меньшей мере один линейный альфа-олефин, такой как 1-бутен, 1-гексен или 1-октен.

**[0015]** Вариант реализации 9: Способ получения линейного альфа-олефина 25 путем олигомеризации этилена, включающий приведение в контакт газообразного этилена с реакционной смесью в реакторе, причем реакционная смесь содержит

лиганд, имеющий структуру основной цепи с по меньшей мере одним атомом фосфора и по меньшей мере одним атомом азота, соединение хрома и смесь растворителей, содержащую декалин и по меньшей мере один дополнительный растворитель, при этом смесь растворителей содержит декалин в количестве менее 20 масс. % (например, от примерно 5 до 20 масс. %) и необязательно пергидроиндан в количестве 50 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей, и отведение из реактора потока продукта, содержащего по меньшей мере один линейный альфа-олефин, такой как 1-бутен, 1-гексен или 1-октен.

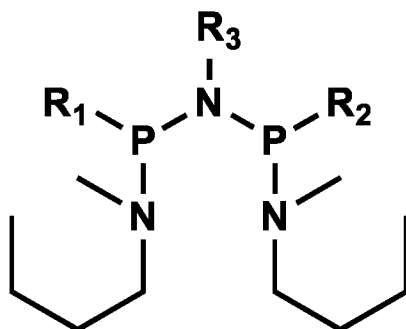
**[0016]** Вариант реализации 10: Способ согласно Варианту реализации 9, отличающийся тем, что декалин присутствует в количестве примерно 15 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей, например, от примерно 5 до примерно 15 масс. % или от примерно 8 до примерно 12 масс. %.

**[0017]** Вариант реализации 11: Способ согласно Варианту реализации 9 или 10, отличающийся тем, что по меньшей мере один дополнительный растворитель выбран из группы, состоящей из насыщенных или ненасыщенных, линейных или разветвленных углеводородов, простых эфиров, ароматических углеводородов, которые могут быть незамещенными или иметь замещения галогенами, галогенированных алканов и их комбинаций, таких как толуол, бензол, ксилол, монохлорбензол, дихлорбензол, хлортолуол, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, циклогексан, метилциклогексан, дихлорэтан, дихлорбутан или их комбинация.

**[0018]** Вариант реализации 12: Способ согласно любому из Вариантов реализации 9-11, отличающийся тем, что указанный лиганд имеет структуру PNP, PNPN, PNNP, PNPNP или NPNNP, в которой каждый P представляет собой замещенную фосфиногруппу, а каждый N представляет собой замещенную аминогруппу, например, смесь, в которой лиганд имеет по меньшей мере два атома азота в своей структуре, например, смесь, в которой лиганд имеет структуру  $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ , где  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  и  $R^7$  каждый может независимо представлять собой водород, необязательно замещенную аминогруппу, триалкилсилилгруппу или необязательно замещенный  $C_1-C_{20}$  гидрокарбил (углеводородный радикал), например, где  $R^4$  представляет собой  $C_1-C_4$

алкил,  $R^3$  и  $R^5$  каждый представляет собой независимо выбранную  $C_6-C_{20}$  арильную или  $C_3-C_7$  алифатическую группы, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, а  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$  и  $R^7$  каждый представляют собой независимо  
5 выбранный  $C_1-C_{10}$  алкил, такой как  $C_1-C_5$  алкил.

[0019] Вариант реализации 13: Способ согласно любому из Вариантов реализации 9-12, отличающийся тем, что указанный лиганд имеет структуру:



где  $R_1$  и  $R_2$  независимо представляют собой циклогексил или фенил, необязательно  
10 замещенный одним или более  $C_1-C_{10}$  алкилом, таким как  $C_1-C_5$  алкил, а  $R_3$  представляет собой  $C_1-C_4$  алкил.

[0020] Вариант реализации 14: Способ согласно любому из Вариантов реализации 9-13, отличающийся тем, что указанное соединение хрома представляет собой металлорганический комплекс хрома Cr(III), такой как Cr(III)ацетилацетонат, Cr(III)октаноат, Cr(III)Cl<sub>3</sub>(тетрагидрофуран)<sub>3</sub>, Cr(III)-2-этилгексаноат, Cr(III)хлорид,  
15 Cr(III)-нафтенат, Cr(III)трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) или их комбинацию.

[0021] Вариант реализации 15: Способ согласно любому из Вариантов реализации 9-14, дополнительно включающий сокатализатор, содержащий  
20 соединение алюминия, такое как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизопропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид, сесквихлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, метилалюминооксан, модифицированный метилалюминооксан или их комбинацию.

[0022] Вариант реализации 16: Способ согласно любому из Вариантов  
25 реализации 9-15, отличающийся тем, что поток продукта содержит полимер в

количестве примерно 0,9 масс. % или менее в расчете на общую массу потока продукта.

**[0023]** Эти и другие признаки, аспекты и преимущества настоящего изобретения станут более понятными после прочтения его последующего  
5 подробного описания вкупе с сопроводительным чертежом, который вкратце описан ниже. Настоящее изобретение включает любую комбинацию из двух, трёх, четырёх или более признаков или элементов, раскрытых в настоящем изобретении, независимо от того, объединены ли такие признаки или элементы в явном виде или  
10 изложены иным образом в конкретном примере реализации, описанном в настоящем документе. Данное изобретение предназначено для целостного прочтения, так что любые отдельные признаки или элементы изобретения в любых его аспектах и примерах реализации должны рассматриваться как комбинируемые, если контекст изобретения явно не предписывает иное.

**[0024]** Таким образом, следует понимать, что данное раскрытие сущности  
15 изобретения приведено только для целей резюмирования некоторых примеров реализации так, чтобы обеспечить базовое понимание некоторых аспектов настоящего изобретения. Соответственно, следует понимать, что описанные выше примеры реализации являются только примерами и не должны истолковываться как  
20 каким-либо образом сужающие объём или сущность изобретения. Другие примерные варианты реализации, аспекты и преимущества будут понятны из приведённого ниже подробного описания, рассматриваемого вкупе с сопроводительным чертежом, иллюстрирующим в качестве примера принципы некоторых описанных примерных вариантов реализации.

## 25 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**[0025]** После описания аспектов данного изобретения в приведенных выше основных положениях, обратимся к сопроводительному чертежу, который необязательно выполнен в масштабе, и где:

**[0026]** На Фиг. 1 представлена упрощенная схема примерного реактора для  
30 олигомеризации этилена согласно настоящему изобретению.



## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

**[0027]** Далее будет приведено более подробное описание некоторых вариантов реализации настоящего изобретения с привязкой к сопроводительному чертежу, при этом будут показаны некоторые, но не все, варианты реализации настоящего изобретения. В действительности различные варианты реализации настоящего изобретения могут быть воплощены во многих различных формах, и не следует рассматривать настоящее изобретение как ограниченное лишь вариантами реализации, приведёнными в настоящем описании, напротив, эти примерные варианты реализации приведены для наиболее всестороннего и исчерпывающего раскрытия изобретения, чтобы во всей полноте донести объём изобретения специалистам в данной области техники. По всему тексту настоящего описания одинаковые ссылочные позиции относятся к одинаковым элементам.

**[0028]** Если иное не указано прямо или не очевидно из контекста, ссылки на первый, второй или тому подобное не должны толковаться как подразумевающие определенный порядок. Признак, описанный как находящийся выше другого признака (если иное не указано прямо или не очевидно из контекста), может на самом деле быть ниже и наоборот, и, аналогичным образом, признаки, описанные как находящиеся слева от другого признака, могут на самом деле быть справа и наоборот. Кроме того, в настоящем описании могут приводиться ссылки на количественные результаты измерений, значения, геометрические соотношения или т.п., и, если не указано иное, любое одно значение или более, если не все, из них, могут быть абсолютными или приблизительными, т.е. учитывающими допустимые вариации, которые могут иметь место, например, согласно техническим допусками или т.п.

**[0029]** Все диапазоны, раскрытые в настоящем описании, включают конечные точки, и конечные точки могут независимо объединяться друг с другом (например, диапазоны «вплоть до 25 масс. % или, в частности, от 5 масс. % до 20 масс. %» включают конечные точки и все промежуточные значения диапазонов в пределах «от 5 масс. % до 25 масс. %» и т.д.). Термин «комбинация» включает смеси, микстуры, сплавы, продукты реакции и т.п.

**[0030]** В контексте настоящего описания, если не указано иное или не очевидно из контекста, понятие «или» из набора операндов представляет собой «включающее ИЛИ» и, таким образом, является истинным, если и только если один или более операндов являются истинными, в отличие от «исключающее ИЛИ», которое является ложным, когда все операнды являются истинными. Таким образом, например, понятие «[A] или [B]» является истинным, если [A] является истинным, или если [B] является истинным, или если оба [A] и [B] являются истинными. Кроме того, единственное число означает «один или более», если не указано иное или из контекста не очевидно, что речь идет строго о единственном числе.

**[0031]** Ниже приведены определения различных терминов и выражений, используемых в настоящем описании.

**[0032]** Термин «гидрокарбил» относится к любому одновалентному радикалу, производному от углеводорода, такому как любая алифатическая группа (например, это алкильные группы, такие как метил или циклоалкил, такой как циклогексил) или любая арильная группа (например, фенил).

**[0033]** Термин «алифатический» означает органическую функциональную группу или соединение, содержащее углерод и водород, соединенные в прямые цепи, разветвленные цепи или неароматические кольца.

**[0034]** Термин «алкил» имеет отношение к линейному или разветвленному насыщенному углеводороду. Неограничивающие примеры алкильных групп включают метил, этил, пропил, бутил, пентил и т.д.

**[0035]** "Арильная" или "ароматическая" группа представляет собой радикал замещенного или незамещенного моно- или полициклического углеводорода с чередующимися одинарными и двойными связями в каждой кольцевой структуре, такой как фенильная группа. Неограничивающие примеры заместителей в арильной группе включают алкильные, замещенные алкильные группы, линейные или разветвленные алкильные группы, линейные или разветвленные ненасыщенные углеводородные группы, галогены, гидроксильные группы, алкоксигруппы, галогеналкильные группы, галогеналкоксигруппы, группы карбоновых кислот, сложноэфирные группы, аминоксигруппы, нитрогруппы,

амидогруппы, нитрильные, ацильные, алкилсилановые, тиольные и тиоэфирные заместители. Неограничивающие примеры алкильных групп включают радикалы линейных и разветвленных  $C_1$ - $C_5$  углеводородов. Неограничивающие примеры ненасыщенных углеводородов включают углеводороды от  $C_2$  до  $C_5$ , содержащие по меньшей мере одну двойную связь (например, винил). Арильная или алкильная группа может иметь замещения галогеном, гидроксилом, алкоксигруппой, галогеналкилом, галогеналкоксигруппой, группами карбоновой кислоты, сложного эфира, простого эфира, аминогруппой, нитрогруппой ( $-NO_2$ ), амидогруппой, нитрилом ( $-CN$ ), ацилом, алкилсилановой группой, тиоловой группой и тиоэфирной группой. Неограничивающие примеры полициклических групп включают кольцевые системы, которые включают 2 или более сопряженных колец (например, конденсированных ароматических колец) и замещенных сопряженных колец.

**[0036]** «Циклогексильная» группа представляет собой замещенную или незамещенную циклическую углеводородную группу, содержащую 6 атомов углерода. Будучи полностью насыщенной водородом и имея формулу  $C_6H_{11}$ , циклогексильная группа представляет собой незамещенную циклогексильную группу. Если по меньшей мере один из атомов водорода замещен другим атомом или функциональной группой, циклогексильная группа представляет собой замещенную циклогексильную группу.

#### Способ олигомеризации этилена

**[0037]** Линейные альфа-олефины (ЛАО) представляют собой олефины с химической формулой  $C_xH_{2x}$ , отличающиеся от других моноолефинов с аналогичной молекулярной формулой тем, что они имеют линейную углеводородную цепь и двойную связь в первичном или альфа-положении. Линейные альфа-олефины включают класс промышленно важных альфа-олефинов, в том числе 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и смеси высших  $C_{20}$ - $C_{24}$ ,  $C_{24}$ - $C_{30}$  и  $C_{20}$ - $C_{30}$  олефинов. Линейные альфа-олефины являются подходящими промежуточными продуктами для производства моющих средств, синтетических смазочных материалов, сополимеров, пластификаторов и многих других важных продуктов.

**[0038]** Существующие способы производства линейных альфа-олефинов обычно исходят из олигомеризации этилена. Например, линейные альфа-олефины могут быть получены каталитической олигомеризацией этилена в присутствии различных каталитических систем.

5 **[0039]** Каталитическая композиция согласно настоящему изобретению обычно включает лиганд, имеющий структуру с по меньшей мере одним атомом фосфора и по меньшей мере одним атомом азота, соединение хрома и сокатализатор.

**[0040]** Типичные структуры лиганда представляют собой структуру фосфорорганического соединения с двумя фосфиногруппами, соединенными  
10 посредством ковалентной связи. Примеры лигандов включают соединения с любой из следующих структур основной цепи: PNP, PNPN, PNNP, PNPNP или NPNPN, где каждый P представляет замещенную фосфиногруппу (обычно вторичную или третичную фосфиногруппу), а каждый N представляет замещенную аминогруппу (обычно вторичную или третичную аминогруппу), с примерными заместителями  
15 как для фосфиногруппы, так и для аминогруппы, включающими необязательно замещенную аминогруппу, триалкилсилил или необязательно замещенный C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> гидрокарбил (например, необязательно замещенный фенил или необязательно замещенный циклогексил), с необязательными заместителями, обычно  
20 включающими аминогруппу или C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> гидрокарбил. В конкретных вариантах реализации настоящего изобретения структура основной цепи лиганда содержит по меньшей мере два атома N (например, PNPN, PNNP, PNPNP или NPNPN).

**[0041]** В конкретных вариантах реализации изобретения лиганд имеет структуру NPNPN, такую как у лигандов Формулы I:  $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ , где каждый из R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> может независимо  
25 представлять собой водород, необязательно замещенную аминогруппу, триалкилсилил (например, триметилсилил или триэтилсилил) или необязательно замещенный C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> гидрокарбил. Примеры C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> гидрокарбильных групп включают прямоцепочечный или разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> циклоалкил (например, циклогексил), C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> арил (например, фенил) и C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> алкил-  
30 замещенный C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> арил. В конкретных вариантах реализации изобретения каждый R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> независимо представляет собой водород, метил, этил,

изопропил, трет-бутил, н-гексил, циклогексил или фенил. В некоторых вариантах реализации изобретения  $R^4$  представляет собой метил, каждый из  $R^3$  и  $R^5$  представляет собой независимо выбранный  $C_6-C_{20}$  арил (например, фенил) или  $C_3-C_7$  алифатическую (например, циклогексил) группы, которые могут быть

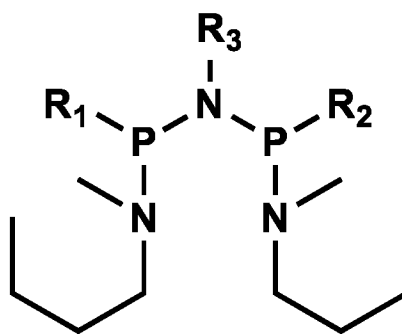
5 циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, а каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$  и  $R^7$  представляет собой независимо выбранный  $C_1-C_{10}$  алкил (например,  $C_1-C_5$  алкил).

**[0042]** В конкретных вариантах воплощения вышеуказанной формулы NP<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> каждый из  $R^3$  и  $R^5$  независимо представляет собой циклическую углеводородную

10 группу, замещенную циклическую углеводородную группу, линейную углеводородную группу или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, включая изопропил, трет-бутил и замещенные или незамещенные циклоалкильные группы, включая циклопентил, циклогексил, циклогептил, замещенный циклопентил, замещенный циклогексил и замещенный

15 циклогептил. В других вариантах реализации изобретения каждый из  $R^3$  и  $R^5$  независимо представляет собой ароматическую группу или замещенную ароматическую группу, такую как фенильная группа, замещенная фенильная группа или ароматическая группа, содержащая два или более сопряженных колец.

**[0043]** Подмножество лигандов Формулы I показано ниже как Формула Ia:



20

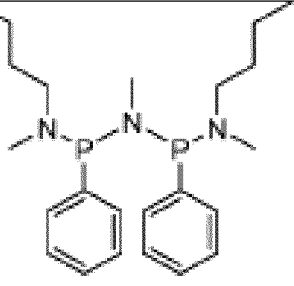
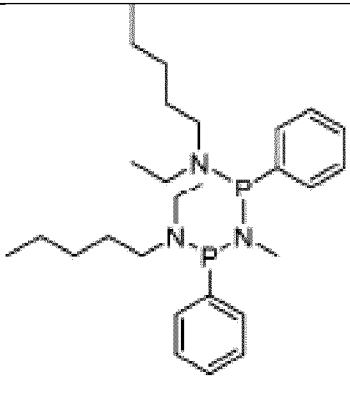
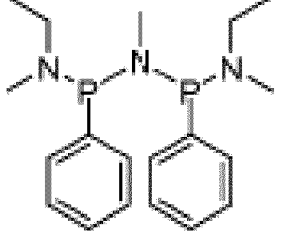
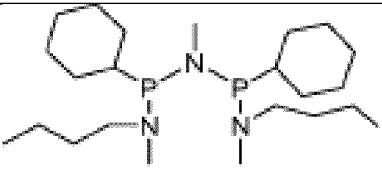
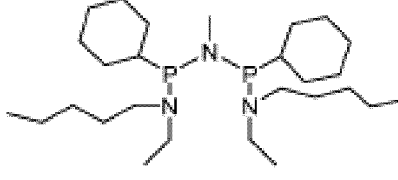
Формула Ia

где  $R_1$  и  $R_2$  независимо представляют собой циклогексил или фенил, необязательно

25 замещенный одним или более  $C_1-C_{10}$  алкилом, таким как  $C_1-C_5$  алкил, а  $R_3$  представляет собой  $C_1-C_4$  алкил (например, метил, этил, изопропил или бутил).

[0044] В Таблице 1 ниже включены конкретные примеры лигандов, подходящих для применения в настоящем изобретении:

Таблица 1

[0045] Необязательно, лиганд может представлять собой циклическое производное, в котором по меньшей мере один из атомов Р или N лиганда является членом кольцевой системы, или любое его циклическое производное, в котором по

меньшей мере один из атомов Р или N лиганда NP<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> является членом кольцевой системы. Кольцевая система может быть образована из одного или более составляющих соединений лиганда NP<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> путем замещения, то есть путем формального отщепления в составляющем соединении либо целиком двух групп R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> (как определено), по одному атому из каждой из двух групп R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> (как определено), либо целиком группы R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> (как определено) и атома из другой группы R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> (как определено), и соединения формально созданных таким образом валентно-ненасыщенных центров одной ковалентной связью в составляющем соединении, так чтобы обеспечить такую же валентность, которая первоначально имела в данном центре.

**[0046]** Лиганды для применения в настоящем изобретении могут быть получены с помощью синтетических методик, известных специалистам в данной области техники, таких как способы синтеза, изложенные в публикациях US2010/0190939 от Fritz et al., US2016/0167033 от Woehl et al., US2017/0203288 от Al-Nezari et al., WO2020/100007 от Al-Nezari et al., WO2020/100010 от Al-Nezari et al. и Peulecke et al., Dalton Trans., 2016, 45, 8869, каждая из которых включена в настоящий документ посредством ссылки.

**[0047]** Соединение хрома представляет собой органическую соль, неорганическую соль, координационный комплекс или металлоорганический комплекс Cr(II) или Cr(III). В определенных вариантах реализации изобретения соединение хрома представляет собой металлоорганический комплекс, предпочтительно Cr(II) или Cr(III). Примеры соединения хрома включают Cr(III)ацетилацетонат, Cr(III)октаноат, Cr(III)Cl<sub>3</sub>(тетрагидрофуран)<sub>3</sub>, Cr(III)-2-этилгексаноат, Cr(III)хлорид, Cr(III)-нафтенат и Cr(III)трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат). Можно применять комбинацию, содержащую по меньшей мере одно из вышеуказанных соединений хрома.

**[0048]** Концентрация соединения хрома может варьироваться в зависимости от конкретного применяемого соединения и желаемой скорости реакции. В некоторых вариантах реализации изобретения концентрация соединения хрома составляет от примерно 0,01 до примерно 100 миллимоль на литр (ммоль/л), от примерно 0,01 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 0,01 до примерно 1 ммоль/л, от примерно 0,1 до

примерно 100 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 1 до примерно 10 ммоль/л и от примерно 1 до примерно 100 ммоль/л. В одном из иллюстративных вариантов реализации изобретения концентрация соединения хрома составляет от примерно 0,1 до примерно 1,0 ммоль/л.

5 [0049] Активатор (также известный в данной области техники как сокатализатор), как правило, представляет собой соединение алюминия, например, триметилалюминий, триэтилалюминий, триизопропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид, этилалюминийсесквихлорид, этилалюминийдихлорид, метилалюминоксан или модифицированный

10 метилалюминоксан. Можно применять комбинацию различных соединений алюминия.

[0050] В некоторых вариантах реализации изобретения активатор представляет собой модифицированный метилалюмоксан ("ММАО"), который относится к метилалюмоксанам, содержащим алкильные заместители, произведенные из C<sub>2</sub> или

15 высших алкильных лигандов помимо метильных лигандов, как правило, в результате, например, реагирования тетраалкилдиалюмоксановых и/или полиалкилалюмоксановых реактивов с триметилалюминием во время получения ММАО. Одним из примеров ММАО является ММАО-3А (CAS № 146905-79-5), который представляет собой модифицированный метилалюмоксан типа 3А,

20 предлагаемый Akzo Nobel в виде раствора в толуоле, содержащего 7% алюминия, что соответствует концентрации ММАО-3А примерно 18%.

[0051] Мольное отношение лиганд/Сг может составлять от примерно 0,5 до 50, от примерно 0,5 до 5, от примерно 0,8 до примерно 2,0, от примерно 1,0 до 5,0 или от примерно 1,0 до примерно 1,5.

25 [0052] Мольное отношение Al/Сг может составлять от примерно 1 до примерно 1000, от примерно 10 до примерно 1000, от примерно 1 до 500, от примерно 10 до 500, от примерно 10 до примерно 300, от примерно 20 до примерно 300 или от 50 до примерно 300.

[0053] Каталитическую композицию, раскрытую в настоящем описании, можно

30 применять в способе олигомеризации этилена. В одном из вариантов реализации изобретения указанный способ включает приведение в контакт этилена с



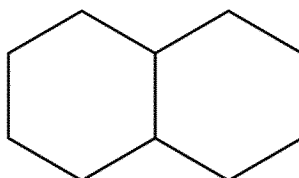
каталитической композицией в условиях, требуемых для олигомеризации этилена и эффективных для получения целевых линейных альфа-олефинов, таких как 1-бутен, 1-гексен или 1-октен. Следует понимать, что в данной реакции в качестве побочных продуктов могут быть получены и другие олефины, включая разветвленные олефины.

5 [0054] Олигомеризацию этилена можно проводить при давлении от примерно 1 до примерно 200 бар, от примерно 10 до примерно 200 бар, от примерно 10 до примерно 100 бар, от примерно 20 до примерно 70 бар и от примерно 10 до 50 бар. В определенных вариантах реализации изобретения олигомеризацию проводят при 10 давлении от примерно 20 до примерно 70 бар.

[0055] Олигомеризацию этилена также можно проводить при температуре от примерно 10 до примерно 200°C, от примерно 20 до примерно 100°C, от примерно 30 до примерно 100°C, от примерно 40 до примерно 100°C, от примерно 40 до примерно 80°C или от примерно 40 до примерно 70°C.

15 [0056] Способ олигомеризации можно осуществлять непрерывно, полунепрерывно или прерывисто. В одном варианте реализации изобретения указанный способ может быть непрерывным, и среднее время пребывания в реакторе может составлять от 10 минут до 20 часов, например, от 30 минут до 4 часов или от 1 до 2 часов. Время пребывания в реакторе можно выбирать таким 20 образом, чтобы достичь желаемой степени конверсии при высокой селективности.

[0057] Указанный способ можно осуществлять в растворе с применением инертной смеси растворителей, которая преимущественно не реагирует с каталитической композицией. Смесь растворителей включает декалин и по меньшей мере один дополнительный растворитель. Декалин (т.е. 25 декагидронафталин, также известный как бицикло[4.4.0]декан) является бициклическим органическим соединением, и его структура показана ниже.



Декалин

**[0058]** Дополнительный растворитель, используемый с декалином, может включать, но не ограничивается ими, насыщенные или ненасыщенные линейные или разветвленные углеводороды, простые эфиры, ароматические углеводороды, которые могут быть незамещенными или иметь замещения галогенами, галогенированные алканы и их комбинации. Конкретные примеры включают 5 толуол, бензол, ксилол, монохлорбензол, дихлорбензол, хлортолуол, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, циклогексан, метилциклогексан, дихлорэтан, дихлорбутан или их комбинацию.

**[0059]** Неожиданно было обнаружено, что применение декалина в качестве 10 миноритарного компонента смеси растворителей в комбинации с каталитической системой согласно настоящему изобретению приводит к повышению активности катализатора без значительной потери селективности в отношении олигомеров или значительного роста образования полимера. В частности, применение декалина в 15 количестве менее 20 масс. % в расчете на общую массу смеси растворителей является предпочтительным. В одном варианте реализации изобретения декалин присутствует в количестве примерно от 5 до 20 масс. % в расчете на общую массу смеси растворителей. В определенных вариантах реализации изобретения декалин 20 присутствует в количестве примерно 15 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей, например, от примерно 5 до примерно 15 масс. % или от примерно 8 до примерно 12 масс. %. Остальная часть смеси растворителей 25 может включать один или более дополнительных растворителей, таких как описанные выше. Ввиду его высокой температуры кипения, применение декалина не представляет никаких дополнительных трудностей при разделении целевых продуктов путем дистилляции.

**[0060]** В определенных вариантах реализации изобретения смесь растворителей 25 по существу или полностью не содержит пергидроиндана или содержит относительно малые количества пергидроиндана. Например, смесь растворителей может быть охарактеризована как содержащая примерно 50 масс. % пергидроиндана или менее, например, примерно 40 масс. % или менее или 30 примерно 30 масс. % или менее или примерно 20 масс. % или менее. В 30 определенных вариантах реализации изобретения содержание пергидроиндана

составляет примерно 10 масс. % или менее, или примерно 5 масс. % или менее, или примерно 2,5 масс. % или менее, или примерно 1 масс. % или менее. Примерные диапазоны содержания пергидроиндана включают от 0,0 масс. % до примерно 50 масс. % или от примерно 0,0 масс. % до примерно 25 масс. %. В определенных вариантах реализации изобретения смесь растворителей не содержит каких-либо обнаруживаемых уровней пергидроиндана.

5 [0061] В определенных вариантах реализации изобретения применение смеси растворителей согласно настоящему описанию может повышать активность катализатора, определяемую как величина расхода этилена на массу соединения хрома в течение одного часа времени реакции и выражаемую в единицах «кг этилена /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч». В некоторых вариантах реализации изобретения активность катализатора может составлять более 128 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч, например, более 130 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч, более 132 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч, более 134 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч, более 136 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч, более 138 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч или более 140 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч (например, от примерно 128 до примерно 150 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч или от примерно 130 до примерно 145 кг /  $\Gamma_{Cr}$  \* ч).

10 [0062] В определенных вариантах реализации изобретения применение смеси растворителей согласно настоящему изобретению повышает активность катализатора при сохранении селективности в отношении олефина и без увеличения нежелательного образования полимера. Например, содержание полимера в потоке продукта может составлять примерно 0,9 масс. % или менее, примерно 0,8 масс. % или менее, примерно 0,7 масс. % или менее, примерно 0,6 масс. % или менее, примерно 0,5 масс. % или менее или примерно 0,4 масс. % или менее (например, от примерно 0,3 масс. % до примерно 0,9 масс. % или от примерно 0,3 масс. % до примерно 0,7 масс. % или от примерно 0,3 масс. % до примерно 0,5 масс. %) в расчете на общую массу потока продукта. Нежелательные виды полимеров определяются как виды полимеров с молекулярной массой по меньшей мере 650 Да и обычно включают виды, которые не растворимы в среде реактора и должны быть отфильтрованы или удалены иным образом.

15 [0063] Способ можно осуществлять в любом реакторе, таком как петлевой реактор, реактор с пульсирующим потоком или барботажный колоночный реактор. Олигомеризация этилена представляет собой экзотермическую реакцию, а

охлаждение реакционной среды можно производить подачей избыточного потока этилена. Газы, выходящие из верхней части реактора, можно охлаждать, применяя последовательность внешних охладителей и конденсаторов. Газовую фазу после дополнительного охлаждения можно использовать повторно (рециркулировать).

5 [0064] Нижний поток, выходящий из донной части реактора олигомеризации, может содержать активный катализатор и непрореагировавший этилен. Реакция может быть прекращена во избежание нежелательных побочных реакций путем удаления компонентов катализатора из органической фазы путем экстракции щелочной водной фазой. Контакт со щелочной водной фазой может привести к  
10 образованию нереакционноспособных минералов, соответствующих компонентам катализатора.

[0065] Органическую фазу после прохождения через систему удаления катализатора можно пропускать через поглотительный слой молекулярного сита, а затем подавать в дистилляционную колонну для извлечения растворенного этилена.  
15 Извлеченный этилен можно использовать повторно через цикл рециркуляции этилена, в то время как продукт подается в промежуточный сосуд, после чего продукт можно направлять в секцию разделения. В определенных вариантах реализации изобретения линейные альфа-олефины, полученные из реактора, могут быть направлены в линию разделения.

20

#### Барботажный колоночный реактор

[0066] В одном из вариантов реализации изобретения способ олигомеризации этилена можно осуществить в барботажном колоночном реакторе. На Фиг. 1 показан примерный барботажный колоночный реактор 24 для применения в  
25 настоящем изобретении. Этилен может быть введен в реактор 24 посредством сырьевого потока 26 через газораспределительную систему, присоединенную к нижней секции барботажного колоночного реактора, которая обычно содержит один или оба из пластинчатого газораспределителя 30 и газового барботера 32. Газораспределительная система равномерно распределяет газообразный этилен по  
30 всему реактору 24. Газообразный этилен поднимается вверх через жидкую композицию 40 в реакторе 24, которая обычно содержит линейные альфа-олефины

и побочные продукты реакции, смесь растворителей, описанную в настоящем документе, и каталитическую композицию. Например, катализатор может поступать в реактор 24 через поток ввода катализатора 42. Растворитель может поступать в реактор 24 через поток ввода растворителя 44. Реакция олигомеризации  
5 может происходить по мере взаимодействия газообразного этилена с жидкой композицией с образованием продуктов реакции, которые могут содержать капельки полимера и капельки линейного альфа-олефина.

**[0067]** Жидкие тяжелые линейные альфа-олефины вместе с растворителем и катализатором могут быть выведены из нижней секции реактора 24 через нижний  
10 выходящий поток 34. Часть образовавшихся линейных альфа-олефинов, которые в условиях реакции являются газообразными, может быть сконденсирована в верхней части реактора с помощью внутреннего конденсатора 36 и затем служить в качестве флегмы для целей охлаждения за счет соответствующей теплоты испарения. Газообразный этилен и легкие линейные альфа-олефины могут быть выведены из  
15 верхней части барботажного колонного реактора через верхний выходящий поток 38. Один или оба выходящих потока могут быть дополнительно обработаны с помощью последующих дополнительных технологических установок, таких как конденсаторы, теплообменники, дистилляционные колонны и т.п.

## 20 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**[0068]** Рабочие характеристики катализатора в присутствии различных композиций растворителей оценивали путем проведения реакции олигомеризации этилена под давлением в реакторе из нержавеющей стали при 45°C. В различных комбинациях растворителей применяли сухой н-гептан и декалин, в качестве  
25 сокатализатора применяли ММАО-3А, а в качестве соединения хрома применяли Cr(III)ацетилацетонат. Применяли лиганд Формулы Ia, где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> представляли собой фенил, а R<sub>3</sub> представлял собой метил.

**[0069]** Краткая сводка результатов представлено в Таблице 2 ниже. Распределение продуктов оценивали с помощью ГХ-МС анализа (газовой  
30 хроматографии с масс-спектрометрией), а активность катализатора рассчитывали, исходя из расхода этилена за один час времени реакции. В таблице представлен

выход 1-гексена (общее количество C<sub>6</sub> олефинов), а также масс. % 1-гексена в составе всех выделенных C<sub>6</sub> олефинов. Та же информация приведена и для 1-октена. Приведено также количество образовавшегося полимера.

5

Таблица 2

Эксперимент	Растворитель	Активность (кг / ГCr * ч)	Масс. % общего количества 1-C <sub>6</sub>	Масс. % 1-C <sub>6</sub> в общем количестве C <sub>6</sub>	Масс. % общего количества 1-C <sub>8</sub>	Масс. % 1-C <sub>8</sub> в общем количестве C <sub>8</sub>	Полимер масс. %
1	н-гептан (100 масс. %)	125,3	21,6	74,2	76,7	99,5	0,52
2	н-гептан с 5 масс. % декалина	128,2	22,0	73,4	76,3	99,6	0,41
3	н-гептан с 10 масс. % декалина	144,4	22,0	73,3	76,3	99,6	0,33
4	н-гептан с 15 масс. % декалина	135,9	22,1	73,1	76,3	99,5	0,50
5	н-гептан с 20 масс. % декалина	131,9	22,2	73,1	76,0	99,5	0,70
6	декалин (100 масс. %)	70,4	23,6	72,3	74,0	99,7	1,40

[0070] Как показано в Таблице 2, применение смесей растворителей, содержащих малые количества декалина, такие как 5-20 масс. %, может повысить активность катализатора по сравнению с применением только н-гептана. С другой стороны, как показывают приведенные выше данные, добавление декалина 10 позволит снизить соотношение между катализатором и сокатализатором при сохранении тех же эксплуатационных характеристик катализатора. Присутствие незначительных количеств декалина не оказывает негативного влияния на селективность реакции в отношении желаемых олигомеров, таких как олигомеры C<sub>6</sub> или C<sub>8</sub>, и не приводит к значительному повышению образования полимера. Действительно, при наличии 5-15 масс. % декалина образование полимера 15 снижается по сравнению с только н-гептаном. Применение декалина в качестве единственного растворителя приводит к значительному снижению активности

катализатора и повышенному образованию полимера по сравнению с применением только н-гептана.

5 [0071] Не привязываясь к какой-либо теории функционирования, эти экспериментальные результаты можно объяснить увеличением растворимости этилена в реакционном растворителе, что делает этилен более доступным для активированного катализатора. Активация соединений хрома алюминийалкильным сокатализатором приводит к образованию чрезвычайно реакционноспособных соединений. Если этилен в растворе недостаточно доступен, такие соединения претерпевают разложение с образованием различных соединений хрома. Подобные 10 соединения способствуют полимеризационной, а не олигомеризационной активности.

[0072] Однако добавление к реакционной смеси большего количества декалина по-видимому негативно влияет на рабочие характеристики катализатора, снижая общую каталитическую активность. Это можно объяснить снижением 15 растворимости активных каталитических соединений в реакционном растворителе, когда концентрация декалина превышает определенный процент. Повышение вязкости растворителя при большем добавлении декалина также может вызывать ограничения в массопереносе этилена, что приводит к снижению каталитической активности.

20 [0073] В целом, композиция согласно настоящему изобретению может альтернативно содержать, состоять или по существу состоять из любых подходящих компонентов, раскрытых в настоящем описании. Композиция согласно настоящему изобретению может быть дополнительно или альтернативно составлена таким образом, чтобы не содержать или по существу не содержать 25 какие-либо компоненты, материалы, ингредиенты, адьюванты или виды соединений, применяемые в композициях предшествующего уровня техники или, так или иначе, не являющиеся необходимыми для достижения функций и/или целей настоящего изобретения.

[0074] Специалисту в области техники, к которой относится настоящее 30 изобретение, воспользовавшемуся идеями и принципами, представленными в вышеприведенном описании и на прилагаемом чертеже, будут понятны многие

модификации и другие варианты реализации настоящего изобретения.

Следовательно, необходимо понимать, что настоящее изобретение не ограничивается только конкретными вариантами реализации, раскрытыми в данном документе, и его различные модификации и другие варианты реализации также

5 рассматриваются как входящие в объем прилагаемой формулы изобретения.

Несмотря на то, что в настоящем документе применяются конкретные термины, они применяются только в общем и описательном смысле, а не в целях какого-либо ограничения.

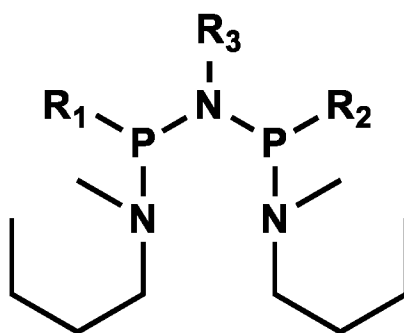


## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Каталитическая реакционная смесь, содержащая лиганд со структурой основной цепи, имеющей по меньшей мере один атом фосфора и по меньшей мере один атом азота, соединение хрома и смесь растворителей, содержащую декалин и по меньшей мере один дополнительный растворитель, при этом смесь растворителей содержит декалин в количестве примерно от 5 до 20 масс. % и необязательно пергидроиндан в количестве 50 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей.  
5
2. Каталитическая реакционная смесь по п. 1, в которой декалин присутствует в количестве примерно 15 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей, например, от примерно 5 до примерно 15 масс. % или от примерно 8 до примерно 12 масс. %.  
10
3. Каталитическая реакционная смесь по п. 1, в которой по меньшей мере один дополнительный растворитель выбран из группы, состоящей из насыщенных или ненасыщенных, линейных или разветвленных углеводородов, простых эфиров, ароматических углеводородов, которые могут быть незамещенными или иметь замещения галогенами, галогенированных алканов и их комбинаций, таких как толуол, бензол, ксилол, монохлорбензол, дихлорбензол, хлортолуол, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, циклогексан, метилциклогексан, дихлорэтан, дихлорбутан или их комбинация.  
15  
20
4. Каталитическая реакционная смесь по любому из пп. 1-3, в которой указанный лиганд имеет структуру PNP, PNPN, PNNP, PNPNP или NPNPN, в которой каждый P представляет собой замещенную фосфиногруппу, а каждый N представляет собой замещенную аминогруппу, например, смесь, в которой лиганд имеет по меньшей мере два атома азота в своей структуре, например, смесь, в которой лиганд имеет структуру  $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ , где  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  и  $R^7$  каждый может независимо представлять  
25  
30

собой водород, необязательно замещенную аминогруппу, триалкилсилилгруппу или необязательно замещенный C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> гидрокарбил, например, где R<sup>4</sup> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкил, R<sup>3</sup> и R<sup>5</sup> каждый представляет собой независимо выбранную C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> арильную или C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> алифатическую группы, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, а R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> каждый представляют собой независимо выбранный C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкил, такой как C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> алкил.

- 10 5. Каталитическая реакционная смесь по любому из пп. 1-3, в которой указанный лиганд имеет структуру:



где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> независимо представляют собой циклогексил или фенил, необязательно замещенный одним или более C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкилом, таким как C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> алкил, а R<sub>3</sub> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкил.

- 15 6. Каталитическая реакционная смесь по любому из пп. 1-3, в которой указанное соединение хрома представляет собой металлорганический комплекс хрома Cr(III), такой как Cr(III)ацетилацетонат, Cr(III)октаноат, Cr(III)Cl<sub>3</sub>(тетрагидрофуран)<sub>3</sub>, Cr(III)-2-этилгексаноат, Cr(III)хлорид, Cr(III)-нафтенат, Cr(III)трис(2,2,6,6-тетрамил-3,5-гептандионат) или их комбинацию.
- 20 7. Каталитическая реакционная смесь по любому из пп. 1-3, дополнительно содержащая сокатализатор, содержащий соединение алюминия, такое как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизопропилалюминий,
- 25

триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид, сесквихлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, метилалюминооксан, модифицированный метилалюминооксан или их комбинацию.

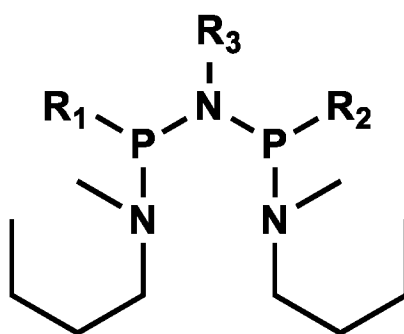
- 5 8. Каталитическая реакционная смесь по любому из пп. 1-3, дополнительно содержащая этилен и по меньшей мере один линейный альфа-олефин, такой как 1-бутен, 1-гексен или 1-октен.
9. Способ получения линейного альфа-олефина посредством олигомеризации этилена, включающий:
- 10 i) приведение газообразного этилена в реакторе в контакт с реакционной смесью, содержащей лиганд со структурой основной цепи, имеющей по меньшей мере один атом фосфора и по меньшей мере один атом азота, соединение хрома и смесь растворителей, содержащую декалин и по меньшей мере один дополнительный растворитель, при этом смесь растворителей содержит декалин в количестве от примерно 5 до 20 масс. % и необязательно пергидроиндан в количестве 50 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей, и
- 15 ii) выведение из реактора потока продукта, содержащего по меньшей мере один линейный альфа-олефин, такой как 1-бутен, 1-гексен или 1-октен.
- 20
10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что декалин присутствует в количестве примерно 15 масс. % или менее в расчете на общую массу смеси растворителей, например, от примерно 5 до примерно 15 масс. % или от примерно 8 до
- 25 примерно 12 масс. %.
11. Способ по п. 9, отличающийся тем, что по меньшей мере один дополнительный растворитель выбран из группы, состоящей из насыщенных или ненасыщенных, линейных или разветвленных углеводородов, простых эфиров, ароматических
- 30 углеводородов, которые могут быть незамещенными или иметь замещения галогенами, галогенированных алканов и их комбинаций, таких как толуол,

бензол, ксилол, монохлорбензол, дихлорбензол, хлортолуол, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, циклогексан, метилциклогексан, дихлорэтан, дихлорбутан или их комбинация.

- 5 12. Способ по любому из пп. 9-11, отличающийся тем, что указанный лиганд имеет структуру PNP, PNPN, PNNP, PNPNP или NPNP, в которой каждый P представляет собой замещенную фосфиногруппу, а каждый N представляет собой замещенную аминогруппу, например, смесь, в которой лиганд имеет по меньшей мере два атома азота в своей структуре, например, смесь, в которой
- 10 лиганд имеет структуру  $(R^1)(R^2)N-P(R^3)-N(R^4)-P(R^5)-N(R^6)(R^7)$ , где  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  и  $R^7$  каждый может независимо представлять собой водород, необязательно замещенную аминогруппу, триалкилсилилгруппу или необязательно замещенный  $C_1$ - $C_{20}$  гидрокарбил (углеводородный радикал), например, где  $R^4$  представляет собой  $C_1$ - $C_4$  алкил,  $R^3$  и  $R^5$  каждый представляет собой независимо выбранный  $C_6$ - $C_{20}$  арил или  $C_3$ - $C_7$  алифатические группы, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или
- 15 разветвленными, замещенными или незамещенными, а  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$  и  $R^7$  каждый представляют собой независимо выбранный  $C_1$ - $C_{10}$  алкил, такой как  $C_1$ - $C_5$  алкил.

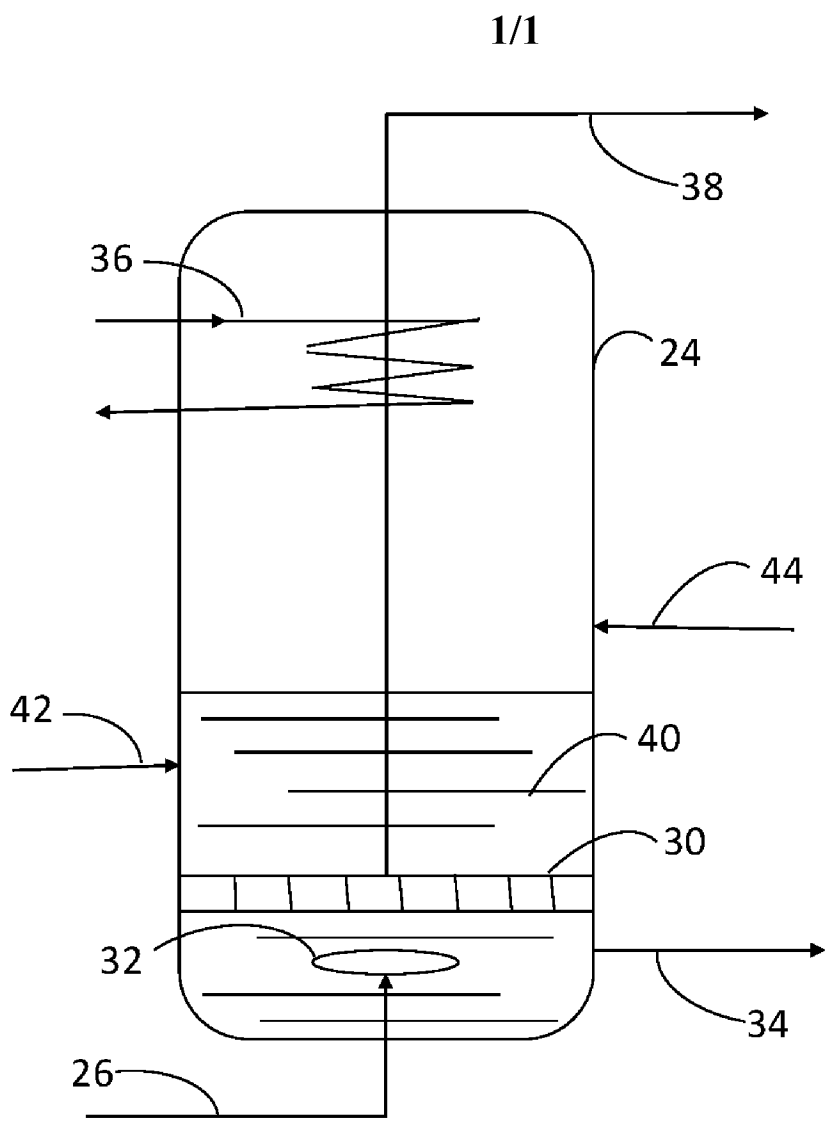
20

13. Способ по любому из пп. 9-11, отличающийся тем, что указанный лиганд имеет структуру:



где  $R_1$  и  $R_2$  независимо представляют собой циклогексил или фенил, необязательно замещенный одним или более  $C_1$ - $C_{10}$  алкилом, таким как  $C_1$ - $C_5$  алкил, а  $R_3$  представляет собой  $C_1$ - $C_4$  алкил.

- 5 14. Способ по любому из пп. 9-11, отличающийся тем, что указанное соединение хрома представляет собой металлоорганический комплекс хрома Cr(III), такой как Cr(III)ацетилацетонат, Cr(III)октаноат, Cr(III)Cl<sub>3</sub>(тетрагидрофуран)<sub>3</sub>, Cr(III)-2-этилгексаноат, Cr(III)хлорид, Cr(III)-нафтенат, Cr(III)трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) или их комбинацию.
- 10
15. Способ по любому из пп. 9-11, дополнительно включающий сокатализатор, содержащий соединение алюминия, такое как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизопропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид, сесквихлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, метилалюминооксан, модифицированный метилалюминооксан или их комбинацию.
- 15
16. Способ по любому из пп. 9-11, отличающийся тем, что поток продукта содержит полимер в количестве примерно 0,9 масс. % или менее в расчете на общую массу потока продукта.
- 20



ФИГ. 1