



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010128550/04, 13.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.12.2007 EP 07024098.1

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2012 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 27.09.2012 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1759766 A, 07.03.2007. RU 98108155 A,
27.01.2000. US 4783573 A, 08.11.1988. US
2002/147375 A1, 10.10.2002. RU 2006103372 A,
27.07.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.07.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2008/009585 (13.11.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/074203 (18.06.2009)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

АЛИЕВ Вугар (SA),
МОЗА Фуад (SA),
АЛЬ-ХАЗМИ Мохаммед (SA)

(73) Патентообладатель(и):

САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
КОРПОРЕЙШН (SA)(54) КОМПОЗИЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, СПОСОБ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Заявлены композиция катализатора для олигомеризации этилена, содержащая (i) по меньшей мере, частично гидролизованное соединение переходного металла, которое может быть получено путем регулируемого добавления воды к соединению переходного металла, имеющему общую формулу $\text{MX}_m(\text{OR}')_{4-m}$ или $\text{MX}_m(\text{OOCR}')_{4-m}$, где R' представляет собой алкильную, алкенильную, арильную, аралкильную или циклоалкильную группу, X является галогеном,

предпочтительно Cl или Br, и m означает число от 0 до 4, предпочтительно 0-3; и (ii) алюминийорганическое соединение в качестве сокатализатора. Молярное отношение воды к соединению переходного металла находится в диапазоне между (0,01-3):1. Также заявлены способ олигомеризации этилена и способ получения композиции катализатора. Композиция катализатора приводит к повышению степени чистоты полученных альфа-олефинов и сводит к минимуму образование воска/полимера в реакторе. 3 н. и 9 з.п. ф-лы, 2 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 31/04 (2006.01)*B01J 31/14* (2006.01)*C07C 2/20* (2006.01)*C07C 11/02* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010128550/04**, **13.11.2008**(24) Effective date for property rights:
13.11.2008

Priority:

(30) Convention priority:
12.12.2007 EP 07024098.1(43) Application published: **20.01.2012 Bull. 2**(45) Date of publication: **27.09.2012 Bull. 27**(85) Commencement of national phase: **12.07.2010**(86) PCT application:
EP 2008/009585 (13.11.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/074203 (18.06.2009)

Mail address:

**103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

**ALIEV Vugar (SA),
MOZA Fuad (SA),
AL'-KhAZMI Mokhammed (SA)**

(73) Proprietor(s):

**SAUDI BEJSIK INDASTRIZ KORPOREJShN
(SA)****(54) CATALYST COMPOSITION FOR OLIGOMERISATION OF ETHYLENE, OLIGOMERISATION METHOD AND METHOD OF PRODUCING CATALYST COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: disclosed is a catalyst composition for oligomerisation of ethylene containing (i) an at least partially hydrolysed transition metal compound which can be obtained by controlled addition of water to a transition metal compound of the general formula $MX_m(OR')_{4-m}$ or $MX_m(OOCR')_{4-m}$, where R' is an alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl or cycloalkyl group, X is a halogen, preferably Cl or Br, and m denotes a

number from 0 to 4, preferably 0-3; and (ii) an organoaluminium compound as a cocatalyst. The molar ratio of water to the transition metal compound is the range of (0.01-3):1. The invention also discloses a method for oligomerisation of ethylene and a method of producing the catalyst composition.

EFFECT: catalyst composition increases the degree of purity of obtained alpha-olefins and minimises formation of wax/polymer in the reactor.

12 cl, 2 tbl, 7 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композиции катализатора для олигомеризации этилена, к способу получения линейных альфа-олефинов путем олигомеризации этилена, а также к способу получения композиции катализатора.

Уровень техники

Линейные альфа-олефины (ЛАО), имеющие от 4 до 20 атомов углерода, являются основным сырьем в производстве поверхностно-активных веществ, пластификаторов, синтетических смазочных материалов и полиолефинов. Альфа-олефины высокой чистоты являются особенно ценными для производства полиэтилена низкой плотности и в оксопроцессе. Линейные альфа-олефины обладают большей реакционной способностью, чем разветвленные альфа-олефины; разветвление при альфа-атоме углерода резко снижает реакционную способность. В связи с этим, линейные альфа-олефины, имеющие от 6 до 18 атомов углерода, особенно имеющие от 6 до 10 атомов углерода, являются особенно применимыми и широко применяются в больших количествах.

Хотя линейные олефины являются продуктом дегидрирования линейных алканов, основная часть таких продуктов состоит из внутренних олефинов. Получение альфа-олефинов основано, главным образом, на олигомеризации этилена.

Эти линейные альфа-олефины обычно получают путем каталитической олигомеризации этилена в присутствии катализатора циглеровского типа. Ключевым фактором при олигомеризации этилена является достижение требуемых селективности и распределения продуктов. В этой области важную роль играют катализатор и условия процесса.

Известно, что катализатор для олигомеризации этилена в линейные C_4 - C_{30} альфа-олефины содержит тетрахлорид циркония и алюминийорганическое соединение.

Обычно олигомеризацию с таким известным катализатором проводят в среде углеводородных растворителей при температуре приблизительно от 100 до 150°C и при повышенном давлении 4-8 МПа. Однако основными недостатками этого известного катализатора являются низкая растворимость тетрахлорида циркония в углеводородных растворителях, жесткие условия эксплуатации катализатора и его относительно низкая селективность. В ходе олигомеризации этилена, наряду с линейными альфа-олефинами образуется большое количество воска и до 3,0 масс.% высокомолекулярного полиэтилена.

В патенте US 4783573 раскрыта каталитическая система на основе цирконий/алюминиевого комплекса с использованием безводного хлорида циркония и полуторного хлорида алюминия и триэтилалюминия в растворе осушенного бензола. Эти компоненты перемешивают в атмосфере аргона в течение времени, необходимого для формирования активного каталитического комплекса. К катализатору добавляют тиофен, предположительно в качестве замедлителя.

Приведенные в патенте примеры олигомеризации при 120°C и давлении 3,4 МПа, осуществляемые в осушенном бензоле, показывают возможность получения альфа-олефинов с длинной цепью следующего состава: C_4 - 14,9 масс.%, C_6 - 15,1 масс.%, C_8 - 14,0 масс.%, C_{10} - C_{18} - 40,2 масс.%, C_{20+} - 14,2 масс.% и воск - 1,6 масс.%. Недостатком этого способа является высокий выход C_{20+} альфа-олефинов. Другим недостатком является высокая температура процесса. Еще одним недостатком этого способа является применение в качестве растворителя бензола, который является известным канцерогенным веществом.

В патенте US 5260500 описано применение спирта (метанола и/или этанола) в

качестве третьего компонента с целью получения альфа-олефина высокой чистоты, не содержащего загрязнений. Недостатком этой системы является высокий выход фракции C_{20+} .

В патенте EP 0953556 B1 описана каталитическая система на основе никеля, в которой добавление воды в полярную органическую жидкость, служащую растворителем для каталитической системы в процессе олигомеризации этилена, позволяет повысить степень чистоты линейных альфа-олефиновых олигомеров, по сравнению с олигомерами, полученными в отсутствие воды. В соответствии с данными патента, в отсутствие воды во фракции децена имеются 95,05 масс.% децена-1; а в присутствии приблизительно 1,0 масс.% воды в сульфолане, деценовая фракция на 95,99 масс.% состоит из децена-1.

Кроме того, в документах WO 80/00224 и DE 4338414 также предложен катализатор, который включает карбоксилат циркония общей формулы $(RCOO)_mZrCl_{4-m}$ и алюминийорганическое соединение формулы R_nAlX_{3-n} . Главными недостатками этой каталитической системы являются образование нежелательных и проблематичных побочных продуктов, таких как воск и/или полимер (разветвленный и/или сшитый полиэтилен). Другим недостатком этой каталитической системы является высокий расход сокатализатора/активатора. Соотношение катализатор/сокатализатор является ключевым параметром, который обеспечивает модификацию распределения альфа-олефинов. Высокое соотношение катализатор/сокатализатор может способствовать образованию низкомолекулярных олигомеров, но увеличивает затраты за счет получения разветвленных фракций C_{10+} .

Образование воска и/или полимеров, даже в небольших количествах, оказывает вредное влияние на весь технологический процесс получения олигомеров, поскольку побочные продукты не только снижают выход требуемых олигомеров и их чистоту, но также уменьшают время работы технологического оборудования, поскольку твердый полимер, накапливающийся в реакторах, необходимо периодически удалять, что можно выполнить, только прервав процесс олигомеризации, и следовательно, за счет потери времени эксплуатации оборудования.

Соответственно, существует большая потребность в разработке усовершенствованной каталитической системы, которая может обеспечить эквивалентную или даже повышенную каталитическую активность и в то же время позволит устранить все или, по меньшей мере, некоторые из упомянутых выше проблем и снизить стоимость конечного катализатора.

Целью настоящего изобретения является разработка композиции катализатора, в которой преодолены недостатки уровня техники, в частности должна быть разработана композиция катализатора, которая приводит к повышению степени чистоты полученных альфа-олефинов и в то же время сводит к минимуму образование воска/полимера в реакторе. Преимущественно должны быть получены альфа-олефины, имеющие от 6 до 10 атомов углерода.

Кроме того, должен быть разработан способ получения линейных альфа-олефинов путем олигомеризации этилена, а также способ получения такой композиции катализатора.

Первая цель достигается с помощью композиции катализатора для олигомеризации этилена, которая содержит

(i) по меньшей мере, частично гидролизованное соединение переходного металла, которое может быть получено путем регулируемого добавления воды к соединению переходного металла, имеющему общую формулу $MX_m(OR')_{4-m}$ или $MX_m(OOCR')_{4-m}$,

где R' представляет собой алкильную, алкенильную, арильную, аралкильную или циклоалкильную группу, X является галогеном, предпочтительно Cl или Br, и m означает число от 0 до 4, предпочтительно 0-3; и

(ii) алюминийорганическое соединение в качестве сокатализатора, причем молярное отношение воды к соединению переходного металла находится в диапазоне приблизительно между (0,01-3):1.

Предпочтительно молярное отношение воды к соединению переходного металла находится в диапазоне приблизительно между (0,1-2):1.

Более предпочтительно соединением переходного металла является соединение циркония.

Наиболее предпочтительным соединением циркония является карбоксилат циркония, имеющий формулу $(R^2COO)_mZrCl_{4-m}$, где R^2 означает алкильную, алкенильную, арильную, аралкильную или циклоалкильную группу, и m является любым числом в диапазоне от 0 до 4.

В одном варианте осуществления алюминийорганическое соединение имеет общую формулу R'_nAlZ_{3-n} или $Al_2Z_3R^1_3$, где R^1 означает алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, Z представляет собой Cl, Br или I, n является любым числом в диапазоне $1 \leq n \leq 2$.

Предпочтительно, алюминийорганическое соединение представляет собой $Al(C_2H_5)_3$, $Al_2Cl_3(C_2H_5)_3$, $AlCl(C_2H_5)_2$ или их смеси. Согласно более предпочтительному варианту осуществления изобретения алюминийорганическое соединение представляет собой полуторный хлорид этилалюминия и/или хлорид диэтилалюминия.

Дополнительно, молярное соотношение алюминийорганического соединения и соединения переходного металла предпочтительно находится в диапазоне от 1: 1 до 40: 1.

Кроме того, предпочтительно, чтобы соединение переходного металла было частично гидролизованным.

Согласно изобретению также разработан способ получения линейных альфа-олефинов путем олигомеризации этилена в присутствии органического растворителя и композиции катализатора изобретения.

Кроме того, разработан способ получения композиции катализатора согласно изобретению, который включает в себя стадии:

(i) регулируемого добавления воды к соединению переходного металла, причем это соединение переходного металла находится в растворе; и

(ii) соединения алюминийорганического соединения с раствором, по меньшей мере, частично гидролизованного соединения переходного металла.

Предпочтительно воду на стадии (i) добавляют с определенным шагом, предпочтительно по каплям, поэтапно или последовательным образом, в виде водяного пара, или вода выделяется из твердого вещества, содержащего воду.

Еще более предпочтительно, в ходе и/или после добавления воды раствор перемешивают в течение 1-60 минут, предпочтительно от 1 минуты до приблизительно 30 минут, предпочтительно при температуре окружающей среды.

Неожиданно было обнаружено, что регулируемое добавление воды с целью, по меньшей мере, частичного гидролиза соединения переходного металла, предпочтительно соединения циркония, может улучшить свойства композиции катализатора, позволяя получать альфа-олефины, имеющие повышенную степень чистоты, причем также минимизируется образование воска/полимера в реакторе.

Регулируемое количество воды в качестве модификатора используется с целью частичного гидролиза соединения переходного металла. Использование предшественника циркониевого катализатора в сочетании с хлоридным алюминийорганическим соединением в качестве сокатализатора приводит к селективной олигомеризации этилена в линейные альфа-олефины высокой степени чистоты при существенном уменьшении образования полимера/воска.

Кроме того, композиция катализатора проявляет высокую активность и производительность, и для нее требует относительно небольших количеств сокатализатора, по сравнению с катализаторами уровня техники, для того чтобы получать линейные олигомеры в диапазоне требуемой молекулярной массы, то есть в диапазоне C_4 - C_{20} , предпочтительно C_6 - C_{10} .

Более того, срок службы технологического оборудования может быть продлен, и можно снизить затраты на удаление твердого полимера, накопившегося в реакторах. Следовательно, можно увеличить рабочий цикл установки.

Для любого специалиста в этой области техники ясно, что означает термин "частично гидролизированный". В качестве исходного материала используется соединение переходного металла, и после добавления воды, которое должно быть выполнено очень аккуратно, это соединение переходного металла будет гидролизировано, то есть алкоксидные или карбоксилатные группы (по меньшей мере частично) удаляются из металла (вероятно с образованием остаточных ROH- или ROOH-групп, соответственно). Другими словами, молярное соотношение воды к соединению переходного металла, которое рассмотрено выше, представляет собой молярное соотношение воды, добавленной регулируемым образом, к исходному соединению переходного металла.

Композиция катализатора, используемая в способе получения линейных альфа-олефинов, предпочтительно находится в инертном органическом растворителе.

Примеры подходящих органических растворителей включают растворители - ароматические углеводороды, незамещенные или замещенные галогенами, такие как толуол, бензол, ксилол, хлорбензол, дихлорбензол, хлортолуол и тому подобные, алифатические парафиновые углеводороды, такие как пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и тому подобные, соединения алициклических углеводородов, такие как циклогексан, декагидронафталин и тому подобные, галогенированные алканы, такие как дихлорпентан, дихлорбутан и тому подобные. Могут быть использованы смеси растворителей для того, чтобы регулировать распределение молекулярной массы продуктов с целью получения максимальной селективности в отношении требуемых олефиновых продуктов.

Конкретное отношение гидролиза (молярное отношение воды к соединению переходного металла) позволяет регулировать степень гидролиза. Отношение гидролиза влияет на скорость реакции. Более того, режим добавления воды в раствор соединения переходного металла также влияет на скорость гидролиза. Например, после добавления воды, в зависимости от способа добавления воды, или сразу образуются хлопьевидные частицы, или образование видимых частиц не происходит.

Существует несколько факторов, которые могут влиять на скорость гидролиза, например природа органических групп, координационное число металла, функциональность предшественника и др. Собственно процесс гидролиза можно регулировать непосредственно за счет количества воды, которую добавляют к соединению переходного металла, и скорости добавления. Воду можно подавать с определенным шагом, или поэтапно, или последовательным образом; однако

добавление массы воды не дает требуемого результата, вызывая избыточный гидролиз с осаждением нерастворимых веществ. Существуют различные способы добавления воды. Предпочтительным способом является добавление по каплям, причем раствор соединения переходного металла в углеводороде непрерывно перемешивают. 5
Время перемешивания является важным фактором для получения требуемого результата. Время перемешивания может находиться в диапазоне от 1 до 60 минут, предпочтительно приблизительно между 1 и 30 минутами, предпочтительно при температуре окружающей среды.

10 Кроме того, воду можно добавлять с использованием потока азота для введения водяного пара в реакцию. Также могут быть использованы твердые вещества, содержащие воду, которые могут быть или гидратированными, или пористыми материалами, в которых имеется поглощенная вода.

15 Следовательно, для регулируемого добавления воды является существенным, чтобы суммарное количество воды добавлялось не в виде массы, то есть добавлялось не в один прием, а осторожно вводилось регулируемым образом для того, чтобы специально избежать образования осадка.

В одном предпочтительном варианте, расчетное количество воды добавляют по каплям с использованием шприца в раствор соединения переходного металла при 20 комнатной температуре. Предпочтительно смесь перемешивают в ходе добавления воды. В зависимости от количества воды при ее добавлении может образоваться немного белого осадка вследствие гидролиза. Обычно после перемешивания уже не наблюдается образование осадка.

25 Композиция катализатора настоящего изобретения может быть использована в способе получения линейных альфа-олефинов при температуре процесса приблизительно от 50°C до 110°C, предпочтительно приблизительно между 60 и 100°C.

30 Концентрация металлического Zr (в масс.%) в соединении циркония может изменяться от 2 до 10 процентов по массе, предпочтительно от 3 до 7 процентов по массе. Олигомеризация может быть осуществлена в обычных условия процесса с учетом температуры, давления и других параметров, которые известны для специалистов в этой области техники.

35 Дополнительные характеристики и преимущества настоящего изобретения станут очевидными из следующего подробного описания предпочтительных вариантов осуществления с учетом следующих примеров.

Условия эксперимента

40 Работу со всеми материалами проводили в атмосфере азота с использованием аппарата Шленка или перчаточного бокса, заполненного азотом. Азот и толуол подают из промышленного источника и, в случае необходимости, пропускают через дополнительный слой молекулярных сит.

Примеры

Синтез карбоксилатов циркония проводят известными методами.

45 Олигомеризацию этилена осуществляют следующим образом.

Олигомеризацию проводят в 2-литровом реакторе из нержавеющей стали.

50 Приготовленный раствор катализатора загружают в реактор. Этилен вводят в реактор до достижения требуемого давления и поддерживают в ходе процесса при требуемой температуре. Введение этилена продолжают в количестве, которое необходимо для поддержания давления. После проведения процесса в течение 1 часа при сохранении условий реакции подачу этилена прекращают, и реакцию прерывают путем добавления приблизительно 20 мл этанола. После охлаждения реакционной

смеси до 10°C отбирают пробу раствора с помощью вентиля, расположенного у дна реактора, и анализируют методом газовой хроматографии с целью определения количества и типа образовавшихся олефинов. После сброса избыточного давления этилена реактор открывают и осматривают на предмет возможного образования полимера. Выход фракции C₄-C₆ оценивают из распределения Шульца-Флори, поскольку эти газы неизбежно теряются в некоторой степени при манипулировании с пробой.

Пример 1

В раствор Zr(i-C₃H₇COO)₄ (1,25 ммоль) в толуоле (3,25 мл) по каплям вводят воду в соотношении H₂O/Zr=0,44. Смесь перемешивают в течение 15 минут при комнатной температуре. Затем из этого раствора шприцем отбирают 0,25 ммоль Zr(i-C₃H₇COO)₄ и добавляют к 200 мл толуола, находящегося в круглодонной колбе на 250 мл. Затем к смеси добавляют чистый полуторный хлорид этилалюминия (ПХЭА) (Al/Zr=17,5). После этого полученный таким образом раствор катализатора переносят в токе инертного газа в реактор. Процесс проводят при температуре 80°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60 минут. Образуются 193 г ЛАО с выходом 8465 г ЛАО/г Zr. Получается прозрачная жидкость. В продукте не обнаружено образование воска. Были обнаружены только следы твердого полимера в малом количестве, недостаточном для точного измерения.

Пример 2

В раствор Zr(i-C₃H₇COO)₄ (1,25 ммоль) в толуоле (3,25 мл) по каплям вводят воду в соотношении H₂O/Zr=1,08. Смесь перемешивают в течение 15 минут. Затем из этого раствора шприцем отбирают 0,25 ммоль Zr(i-C₃H₇COO)₄ и добавляют к 200 мл толуола, находящегося в круглодонной колбе на 250 мл. Затем к смеси добавляют чистый ПХЭА (Al/Zr=17,5). После этого полученный таким образом раствор катализатора переносят в токе инертного газа в реактор. Процесс проводят при температуре 80°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60 минут. Образуются 173 г ЛАО с выходом 7588 г ЛАО/г Zr. Получается прозрачная жидкость. В продукте не обнаружено образование воска. Были обнаружены только следы твердого полимера в малом количестве, недостаточном для точного измерения.

Пример 3

В раствор Zr(i-C₃H₇COO)₄ (1,25 ммоль) в толуоле (3,25 мл) по каплям вводят воду в соотношении H₂O/Zr=1,32. Смесь перемешивают в течение 15 минут. Затем из этого раствора шприцем отбирают 0,25 ммоль Zr(i-C₃H₇COO)₄ и добавляют к 200 мл толуола, находящегося в круглодонной колбе на 250 мл. Затем к смеси добавляют чистый ПХЭА (Al/Zr=17,5). После этого полученный таким образом раствор катализатора переносят в токе инертного газа в реактор. Процесс проводят при температуре 80°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60 минут. Образуются 162 г ЛАО с выходом 7105 г ЛАО/г Zr. Получается прозрачная жидкость. В продукте не обнаружено образование воска/полимера.

Пример 4

В раствор Zr(i-C₃H₇COO)₄ (1,25 ммоль) в толуоле (3,25 мл) по каплям вводят воду в соотношении H₂O/Zr=0,44. Смесь перемешивают в течение 15 минут. Затем из этого раствора шприцем отбирают 0,25 ммоль Zr(i-C₃H₇COO)₄ и добавляют к 200 мл толуола, находящегося в круглодонной колбе на 250 мл. Затем к смеси добавляют чистый ПХЭА (Al/Zr=35). После этого полученный таким образом раствор катализатора переносят в токе инертного газа в реактор. Процесс проводят при температуре 80°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60

минут. Образуются 155 г ЛАО с выходом 6798 г ЛАО/г Zr. Получается прозрачная жидкость. В продукте не обнаружено образование воска/полимера.

Пример 5

В раствор $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ (1,25 ммоль) в толуоле (3,25 мл) по каплям вводят воду в соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}=0,82$. Смесь перемешивают в течение 15 минут. Затем из этого раствора шприцем отбирают 0,25 ммоль $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ и добавляют к 200 мл толуола, находящегося в круглодонной колбе на 250 мл. Затем к смеси добавляют чистый ПХЭА ($\text{Al}/\text{Zr}=17,5$). После этого полученный таким образом раствор катализатора переносят в токе инертного газа в реактор. Процесс проводят при температуре 70°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60 минут. Образуются 186 г ЛАО с выходом 8157 г ЛАО/г Zr. Получается прозрачная жидкость. В продукте не обнаружено образование воска/полимера.

Пример 6

В раствор $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ (6,25 ммоль) в толуоле (11 мл) по каплям вводят воду в соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}=0,68$. Смесь перемешивают в течение 15 минут. Затем из этого раствора шприцем отбирают 0,25 ммоль $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ и добавляют к 200 мл толуола, находящегося в круглодонной колбе на 250 мл. Затем к смеси добавляют чистый ПХЭА ($\text{Al}/\text{Zr}=17,5$). После этого полученный таким образом раствор катализатора переносят в токе инертного газа в реактор. Процесс проводят при температуре 75°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60 минут. Образуются 245 г ЛАО с выходом 10745 г ЛАО/г Zr. Получается прозрачная жидкость. В продукте не обнаружено образование воска/полимера.

Пример 7

Испытывают такой же раствор гидролизованного циркониевого катализатора, как приготовленный в примере 6, спустя 1 месяц, используя ту же самую методику, что описана в примере 6 (пробу перемешивают в течение 1 минуты, до отбора необходимого количества) для того, чтобы проверить воспроизводимость. В случае, когда раствор катализатора хранится в течение большего времени, возможно, потребуется периодическое перемешивание раствора, чтобы предотвратить образование осадка. Образуются 234 г ЛАО с выходом 10263 г ЛАО/г Zr. Получается прозрачная жидкость. В продукте не обнаружено образование воска/полимера.

Сравнительный пример 1

В круглодонной колбе на 250 мл смешивают 200 мл толуола, 0,25 ммоль $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ и чистый ПХЭА ($\text{Al}/\text{Zr}=35$). Затем полученный таким образом раствор катализатора переносят в токе инертного газа в реактор. Процесс проводят при температуре 80°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60 минут. Образуются 213 г ЛАО с выходом 9342 г ЛАО/г Zr. В продукте обнаружены следы твердого полимера.

Сравнительный пример 2

Повторяют методику, описанную в сравнительном примере 1, за исключением того, что $\text{Al}/\text{Zr}=17,5$. Процесс проводят при температуре 80°C и давлении этилена 30 бар. Время олигомеризации составляет 60 минут. Образуются 460 г ЛАО и 0,2 г побочного продукта - полиэтилена; выход 20175 г ЛАО/г Zr. Образуется большое количество воска, который невозможно точно проанализировать методом газовой хроматографии.

Сравнительный пример 3

Повторяют методику, описанную в Сравнительном примере 1, за исключением того, что толуол разбавляют определенным количеством воды, получая 20 ч./млн

воды в толуоле. Образуются 153 г ЛАО с выходом ЛАО 6710 г/г Zr. Результаты эксперимента демонстрируют, что степень чистоты продукта резко снижается (главным образом, из-за алкилирования толуола по Фриделю-Крафтсу). Также наблюдается существенный рост образовавшегося полимера, который осаждается

Ниже, в таблице 1 обобщены данные распределения полученных альфа-олефинов по длине цепи, в то время как в таблице 2 суммированы данные о степени чистоты полученной фракции ЛАО.

Суммарные данные экспериментов олигомеризации				
Примеры	Распределение альфа-олефинов (масс.%)			
	C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀₊
Пример 1	19,3	61,8	16,8	2,1
Пример 2	23,9	60,9	13,4	1,8
Пример 3	26,3	58	14,2	1,5
Пример 4	40,2	49,3	10	0,5
Пример 5	26,4	56	16,4	1,2
Пример 6	23,9	57,4	16,6	2,1
Пример 7	26,4	54,9	16,2	2,5
Сравнительный пример 1	35,1	45,8	17,4	1,7
Сравнительный пример 2	15	30,4	40,9	13,7
Сравнительный пример 3	35,5	40,3	21,4	2,8

Таблица 2									
Примеры	Чистота фракций ЛАО (%)								Сумма ароматики (масс.%)
	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	
Пример 1	99,7	97,4	96,8	94,1	93,7	92,9	91,8	90,7	0,35
Пример 2	99,6	98	96,3	95	95,2	93,4	92,2	91,5	0,2
Пример 3	99,3	98,2	97,3	96,7	96,8	94,1	93,5	92,8	0,27
Пример 4	98,2	97,2	97,6	90,4	90,5	86,1	85	81,8	0,21
Пример 5	98,8	98,7	97,8	95,4	94,3	93,9	92	91,7	0,4
Пример 6	99	98	96,5	95,8	94,9	93,5	92,8	93,7	0,5
Пример 7	99,3	98,4	96,3	95,5	94,3	93,6	92,4	93	0,3
Сравнительный пример 1	98,2	96,1	95	88,2	86	85,4	84,7	80,3	0,47
Сравнительный пример 2	98,1	97,1	94,8	91,1	90,5	87,2	79,1	77,4	0,7
Сравнительный пример 3	97,3	95,4	93,8	85,7	84,6	80,3	75,9	72,3	2,1

Как можно увидеть из приведенных выше таблиц, композиция катализатора согласно настоящему изобретению позволяет получить распределение альфа-олефинов с высоким содержанием требуемых C₆-C₁₀ альфа-олефинов. Из данных таблицы 2 можно понять, что также существенно улучшается степень чистоты фракций, полученных с использованием композиции катализатора согласно настоящему изобретению.

Отличительные признаки, раскрытые выше в описании и в формуле изобретения, как по отдельности, так и в любой комбинации, могут служить материалом для осуществления изобретения в различных формах.

Формула изобретения

1. Композиция катализатора для олигомеризации этилена, содержащая
(i) по меньшей мере, частично гидролизованное соединение переходного металла, которое может быть получено путем регулируемого добавления воды к соединению

переходного металла, имеющему общую формулу $\text{MX}_m(\text{OR}')_{4-m}$ или $\text{MX}_m(\text{OOCR}')_{4-m}$, где R' представляет собой алкильную, алкенильную, арильную, аралкильную или циклоалкильную группу, X является галогеном, предпочтительно Cl или Br , и m означает число от 0 до 4, предпочтительно 0-3; и

(ii) алюминийорганическое соединение в качестве сокатализатора, причем молярное отношение воды к соединению переходного металла находится в диапазоне приблизительно между (0,01-3):1.

2. Композиция катализатора по п.1, в которой молярное соотношение воды к соединению переходного металла находится в диапазоне приблизительно между (0,1-2):1.

3. Композиция катализатора по п.1, в которой соединением переходного металла является соединение циркония.

4. Композиция катализатора по п.3, в которой соединением циркония является карбоксилат циркония, имеющий формулу $(\text{R}^2\text{COO})_m\text{ZrCl}_{4-m}$, где R^2 означает алкильную, алкенильную, арильную, аралкильную или циклоалкильную группу, и m является любым числом в диапазоне от 0 до 4.

5. Композиция катализатора по п.1, в которой алюминийорганическое соединение имеет общую формулу $\text{R}'_n\text{AlZ}_{3-n}$ или $\text{Al}_2\text{Z}_3\text{R}^1_3$, где R^1 означает алкильную группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, Z представляет собой Cl , Br или I , n является любым числом в диапазоне $1 \leq n \leq 2$.

6. Композиция катализатора по п.5, в которой алюминийорганическое соединение представляет собой $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ или их смеси.

7. Композиция катализатора по п.1, в которой молярное соотношение алюминийорганического соединения к соединению переходного металла находится в диапазоне от 1:1 до 40:1.

8. Композиция катализатора по любому из предшествующих пунктов, в которой соединение переходного металла является частично гидролизованным.

9. Способ получения линейных альфа-олефинов путем олигомеризации этилена в присутствии органического растворителя и композиции катализатора, причем композиция катализатора является композицией катализатора по любому из предшествующих пунктов.

10. Способ получения композиции катализатора по любому из пп.1-8, который включает в себя стадии:

(i) регулируемого добавления воды к соединению переходного металла, причем соединение переходного металла находится в растворе; и

(ii) соединения алюминийорганического соединения с раствором, по меньшей мере, частично гидролизованного соединения переходного металла.

11. Способ по п.10, в котором воду на стадии (i) добавляют с определенным шагом, предпочтительно по каплям, поэтапно или последовательным образом, в виде водяного пара, или вода выделяется из твердого вещества, содержащего воду.

12. Способ по п.10 или 11, в котором в ходе и/или после добавления воды раствор перемешивают в течение 1-60 мин, предпочтительно от 1 мин до приблизительно 30 мин, предпочтительно при температуре окружающей среды.