



(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 03503

(22) A bejelentés napja: 1996. 12. 18.

(30) Elsőbbségi adatok:

08/574,031 1995. 12. 18. US

(40) A közzététel napja: 1997. 10. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 2000. 11. 28.

(11) Lajstromszám:

**218 737 B**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

**C 08 F 10/00**

C 08 F 4/22

(72) Feltaláló:

Lashier, Mark E., Bartlesville, Oklahoma (US)

(73) Szabadalmaz:

Phillips Petroleum Co., Bartlesville,  
Oklahoma (US)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

(54)

### **Eljárás olefinek előállítására**

#### **KIVONAT**

A találmány szerinti olefinek oligomerizálására szolgáló eljárásban egy katalizátor-rendszert egy oldószerben olefinnel érintkeztetnek, ahol a katalizátor-rendszer

krómforrást, pirroltartalmú vegyületet és fém-alkilt tartalmaz, és az oldószer az olefinoligomerizációs folyamat terméke.

A találmány olefinek előállítására vonatkozik.

Az olefinek, elsősorban az  $\alpha$ -olefinek, sokféleképpen hasznosíthatók. Például az  $\alpha$ -olefinek, így az 1-hexén, használható hidroformálásban (OXO-eljárások). A sajátos vegyi anyagként történő felhasználáson túl az  $\alpha$ -olefinek alkalmazhatóak a polimerizációs eljárásokban is monomerként vagy komonomerként, amennyiben poliolefineket vagy polimereket kívánnak előállítani. Az olefinek előállítása (mint például az EP668.105 számú leírás szerint is) gyakran oldószer vagy hígítószer jelenlétében történik. Sajnos az oldó- vagy hígítószerek jelenléte bonyolulttá teszi az olefin-gyártási eljárást, mivel egy további vegyi anyag, például az oldószer jelenléte szükségessé teszi egy oldószerszállító és -szabályozó rendszer működtetését. A kívánt olefintermék és az oldószer elkülönítésére további műveleti lépésekre van szükség, valamint szükség lehet az oldószer-visszanyerésre és/vagy az oldószerhulladék kezelésére.

Fentieknek megfelelően a jelen találmány célja új, javított olefin-gyártási eljárás kidolgozása.

A találmány további célja javított olefin trimerizációs eljárás kidolgozása.

A találmány célja továbbá egy új olefinoligomerizációs eljárás kidolgozása.

A találmány még további célja eljárás kidolgozása olefinek trimerizálására csekély mennyiségű oldószer jelenlétében vagy oldószer nélkül.

A találmány további célja eljárás kidolgozása olefinek oligomerizálására csekély mennyiségű oldószer jelenlétében vagy oldószer nélkül.

A fentiekkel összhangban a jelen találmány eljárást szolgáltat olefinek előállítására egy olefinoligomerizációs katalizátor-rendszer és egy oldószer jelenlétében, ahol az olefinoligomerizációs katalizátor-rendszer egy krómforrásból, egy pirroлтartalmú vegyületből és egy fém-alkilből áll, és ahol az oldószer az olefin-gyártási folyamatban keletkezik.

A találmány más megvalósítási módja szerint az eljárás során olefint állítunk elő egy olefinoligomerizációs katalizátor és egy oldószer jelenlétében, ahol az olefinoligomerizációs katalizátor-rendszer egy krómforrásból, egy pirroлтartalmú vegyületből és egy fém-alkilből áll, és ahol az említett oldószer az olefin-gyártási folyamat terméke.

A jelen találmány szerinti katalizátor-rendszerek egy krómforrásból, egy pirroлтartalmú vegyületből és egy fém-alkilből állnak, melyeket telítetlen szénhidrogének jelenlétében érintkeztetünk és/vagy reagáltatunk. Adott esetben a katalizátorok lehetnek szervetlen, oxidhordozós rendszerek. Ezek a katalizátor-rendszerek különösen alkalmasak az olefinek, például az etiléntől az 1-hexénig terjedő olefinek oligomerizáltatására. A jelen találmányi leírásban „oligomerizáció” alatt, tág értelemben, két olefin összekapcsolását (dimerizálódását) értjük olefinterméké, vagy három olefin összekapcsolódását (trimerizálódását) olefinterméké, vagy háromnál több olefin összekapcsolódását olefinterméké, de nem értjük ezek közé a reakciók közé az olefinek polimerizálódását. „Oligomer” alatt olyan vegyületet ér-

tünk, mely ismétlődő egységekből épül fel, és melyek tulajdonságai megváltoznak, ha egy vagy néhány ismétlődő egységet a vegyülethez hozzáadunk vagy abból elveszünk. Az ilyen módosítás egy polimer tulajdonságait jelentős mértékben nem változtatja meg.

Krómforrásként alkalmazhatunk egy vagy több szerves vagy szervetlen krómvegyületet, melyben a króm oxidációs állapota 0-tól 6-ig terjedhet. Ha a króm oxidációs állapota 0, a krómforrás fémkróm. Általában a krómforrás általános képlete  $\text{CrX}_n$  formában adható meg, ahol X jelenthet azonos vagy különböző, tetszőleges szerves vagy szervetlen csoportot, n értéke pedig 1–6 tartományba tartozó egész szám lehet. A szerves csoportokra példaként megemlíjük a körülbelül 1–20 közötti szénatomszámú csoportokat, melyek lehetnek alkil-, alkoxi-, észter-, keton- és/vagy amidocsoportok. A szerves csoportok lehetnek egyenes láncúak vagy elágazóak, gyűrűsek vagy nem gyűrűsek, aromások vagy alifások, lehetnek vegyesen alifás, aromás és/vagy cikloalifás csoportok. A korlátozás szándéka nélkül, a szervetlen csoportokra példaként megemlíjük a halogenid-, a szulfát- és/vagy oxidcsoportokat.

Előnyösen a krómforrás egy króm(II)-tartalmú és/vagy egy króm(III)-tartalmú vegyület, melyből javított oligomerizációs és/vagy trimerizációs aktivitású katalizátor-rendszer állítható elő. Legelőnyösebben a krómforrás egy króm(III)-vegyület, mivel a króm(III)-vegyületek alkalmazása egyszerű, jól hozzáférhetőek, és nagy aktivitású katalizátor-rendszerek előállítására alkalmasak. A korlátozás szándéka nélkül a króm(III)-vegyületekre példaként megemlíjük a króm-karboxilátokat, króm-naftenátokat, króm-halogenideket, króm-pirroolidokat és/vagy króm-dionátokat. A króm(III)-vegyületekre – a korlátozás szándéka nélkül – a következő példákat hozzuk fel: króm(III)-2,2,6,6-tetrametilheptán-dionát  $[\text{Cr}(\text{TMHD})_3]$ , króm(III)-2-etil-hexanoát, más néven króm(III)-trisz(2-etil-hexanoát)  $[\text{Cr}(\text{EH})_3]$ , króm(III)-naftenát  $[\text{Cr}(\text{Np})_3]$ , króm(III)-klorid, króm(III)-bromid, króm(III)-fluorid, króm(III)-acetil-acetonát, króm(III)-acetát, króm(III)-butirát, króm(III)-neopentanoát, króm(III)-laurát, króm(III)-sztearát, króm(III)-pirroolidok és/vagy króm(III)-oxalát.

A korlátozás szándéka nélkül a króm(II)-vegyületekre példaként a következőket említjük meg: króm(II)-bromid, króm(II)-fluorid, króm(II)-klorid, króm(II)-bisz(2-etil-hexanoát), króm(II)-acetát, króm(II)-butirát, króm(II)-neopentanoát, króm(II)-laurát, króm(II)-sztearát, króm(II)-oxalát és/vagy króm(II)-pirroolidok.

A pirroлтartalmú vegyület bármilyen pirroлтartalmú vegyület lehet, mely a krómforrással reagálva króm-pirrolid komplex képzésére alkalmas. Jelen leírásban „pirroлтartalmú vegyület” alatt hidrogén-pirrolidot értünk, azaz pirroлт  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})$ , hidrogén-pirrolid-származékokat, szubsztituált pirrolidokat, valamint fém-pirrolid komplexeket. A „pirrolid” alatt jelen leírásban 5 tagú gyűrűs, nitrogéntartalmú, heterociklusos vegyületet értünk, például pirroлт, pirroлszármazékokat és ezek keverékeit. Tágabb értelemben a pirroлтartalmú vegyület lehet pirroл és/vagy bármilyen, heteroleptikus vagy homoleptikus fémkomplex vagy só, mely pirrolidcsoportot

vagy ligandumot tartalmaz. A pirroлтartalmú vegyületet vagy ténylegesen hozzáadagolhatjuk az olefin előállítására szolgáló reakcióelegyhez, vagy *in situ* állíthatjuk elő.

Általában a pirroлтartalmú vegyület körülbelül 4–20 szénatomszámú vegyület. A példaként szolgáló pirrolidok körébe, de nem ezekre korlátozva, tartoznak a hidrogén-pirrolid (pirrol), a lítium-pirrolid, a nátrium-pirrolid, a kálium-pirrolid, a cézium-pirrolid és/vagy a helyettesített pirrolidok sói, mivel ezek reakcióképessége és aktivitása az egyéb reaktánsokkal szemben nagy. A korlátozás szándéka nélkül a helyettesített pirrolidokra megemlítjük a következőket: pirrol-2-karbonsav, 2-acetil-pirrol, pirrol-2-karboxaldehid, tetrahidroindol, 2,5-dimetil-pirrol, 2,4-dimetil-3-etil-pirrol, 3-acetil-2,4-dimetil-pirrol, etil-2,4-dimetil-5-(etoxi-karbo-nil)-3-pirrol-propionát, etil-3,5-dimetil-2-pirrol-karboxilát és ezek keverékei. Ha a pirroлтartalmú vegyület krómot tartalmaz, a krómvegyületet króm-pirrolidnak lehet nevezni.

A trimerizáló katalizátor-rendszerekben alkalmazott legelőnyösebb pirroлтartalmú vegyületek a következők közül megválasztottak lehetnek: hidrogén-pirrolid, azaz pirrol ( $C_4H_5N$ ), 2,5-dimetil-pirrol (2,5 DMP) és/vagy króm-pirrolidok, mivel ezek aktivitása az olefin előállításban nagy. Adott esetben, a könnyű használhatóság miatt, a krómforrást és a pirroлтartalmú vegyületet egyidejűleg egy króm-pirrolid szolgáltathatja. A jelen találmányi leírás értelmében, amikor a katalizátor-rendszer előállításához egy króm-pirrolidot alkalmazunk, a króm-pirrolidot úgy tekintjük, hogy az egyidejűleg krómforrás és pirroлтartalmú vegyület is. Noha valamennyi pirroлтartalmú vegyülettel előállítható nagy aktivitású és termelékenységu katalizátor-rendszer, a kívánt termék előállítása szempontjából a pirroлт és a 2,5-dimetil-pirroлт találtuk alkalmasnak javított aktivitású és szelektivitású katalizátor-rendszer előállításához.

A fém-alkil lehet heteroleptikus vagy homoleptikus fém-alkil-vegyület. Egy vagy egynél több fém-alkil is alkalmazható. A fém-alkil alkil-ligandum(a) lehet(nek) bármilyen alifás és/vagy aromás csoport(ok). Az alkil-ligandum(ok) előnyösen lehet(nek) bármilyen telített vagy telítetlen alifás csoport(ok). A fém-alkil tartalmazhat tetszőleges számú szénatomot molekulánként. Mindazonáltal a könnyű kereskedelmi hozzáférhetőség és alkalmazhatóság miatt a fém-alkilek általában fém-alkil-molekulánként kevesebb mint körülbelül 70 szénatomot, előnyösen kevesebb mint körülbelül 20 szénatomot tartalmaznak. A korlátozás szándéka nélkül a fém-alkil-vegyületekre megemlítjük az alkil-alumínium-vegyületeket, az alkil-bór-vegyületeket, az alkil-magnézium-vegyületeket, az alkil-cink-vegyületeket és/vagy az alkil-lítium-vegyületeket. Anélkül, hogy találmányunkat ezekre korlátoznánk, példaként felhozuk az n-butil-lítiumot, a szek-butil-lítiumot, a terc-butil-lítiumot, a dietil-magnéziumot, a dietil-cinket, a trietil-alumíniumot, a trimetil-alumíniumot, a triizobutil-alumíniumot és ezek keverékeit.

A fém-alkil lehet például nem hidrolizált, azaz vízzel előzetesen nem érintkeztetett alkil-alumínium-ve-

gyület, alkil-alumínium-vegyület-származék, halogénezett alkil-alumínium-vegyület és ezek keverékei, melyek fokozott termékszelektivitást és katalizátorrendszer-reaktivitást, -aktivitást és/vagy termelékenységet biztosítanak. A hidrolizált fém-alkil-vegyületek alkalmazása azt eredményezi, hogy az olefin, azaz a cseppfolyós termék termelése csökken, a polimer, azaz a szilárd termék termelése pedig növekszik.

Legelőnyösebben a fém-alkil egy nem hidrolizált alkil-alumínium-vegyület, melyet a következő általános képletekkel lehet megadni:  $AlR_3$ ,  $AlR_2X$ ,  $AlRX_2$ ,  $AlR_2OR$ ,  $AlRXOR$  és/vagy  $Al_2R_3X_3$ , ahol R jelentése alkilcsoport és X jelentése halogénatom. A legkedvezőbb katalitikus aktivitás és termékszelektivitás eléréséhez alkalmazott vegyületekre példaként – a korlátozás szándéka nélkül – a következőket említjük meg: trietil-alumínium, tripropil-alumínium, tributil-alumínium, dietil-alumínium-klorid, dietil-alumínium-bromid, dietil-alumínium-etoxid, dietil-alumínium-fenoxid, etil-alumínium-diklorid, etil-alumínium-szeszviklorid és ezek keverékei. A legelőnyösebb alkil-alumínium-vegyület a trietil-alumínium, mivel ezzel a katalizátor-rendszerrel érhető el a legnagyobb aktivitás és termékszelektivitás.

Általában egy telítetlen szénhidrogén jelenlétében egy krómforrást, egy pirroлтartalmú vegyületet és egy fém-alkilt érintkeztetünk és/vagy reagáltatunk. A telítetlen szénhidrogén lehet bármilyen aromás vagy alifás szénhidrogéngáz, cseppfolyós vagy szilárd halmazállapotban. Előnyösen a krómforrás, a pirroлтartalmú vegyület és a fém-alkil benseőséges érintkeztetése miatt a telítetlen szénhidrogén cseppfolyós halmazállapotú. A telítetlen szénhidrogén molekulánként tetszőleges számú szénatomot tartalmazhat. Általában a telítetlen szénhidrogén molekulánkénti szénatomszáma kisebb mint körülbelül 70, előnyösen kisebb mint körülbelül 20, mivel utóbbiak alkalmazása egyszerű, és kereskedelmi forgalomban könnyen hozzáférhetők. A korlátozás szándéka nélkül a telítetlen alifás szénhidrogén-vegyületekre példaként megemlítjük az etilént, az 1-hexént, az 1,3-buta-diént és ezek keverékeit. A legelőnyösebb telítetlen, alifás szénhidrogén-vegyület az 1-hexén, mivel alkalmazásakor a katalizátorrendszer-előállítási lépések elhagyhatók, és az 1-hexén egy reakciótermék lehet. A korlátozás szándéka nélkül a telítetlen aromás szénhidrogénekre példaként megemlítjük a toluolt, a benzolt, a xilolt, a mezitilént, a hexametil-benzolt és ezek keverékeit. A katalizátor-rendszer stabilitása, nagy aktivitása és szelektivitása szempontjából a telítetlen, aromás szénhidrogének alkalmazása az előnyös. A legelőnyösebb telítetlen aromás szénhidrogén a toluol.

Mindazonáltal megjegyezzük, hogy a krómforrást, pirroлтartalmú vegyületet, fém-alkilt és telítetlen szénhidrogént tartalmazó reakcióelegy tartalmazhat további komponenseket is, melyek hatása a katalizátor-rendszerre nem kedvezőtlen, és növelheti is a kapott katalizátor-rendszer hatékonyságát. Ilyen komponensek lehetnek például halogenidek.

A jelen találmányi leírásban trimerizáció alatt két, három vagy több olefin összekapcsolódását értjük olyan folyamatban, melynek során az olefines kötések,

azaz a szén-szén kettős kötések száma kettővel csökken. A találmány szerinti trimerizációs eljárásban alkalmazható reaktánsok olyan olefines vegyületek, melyek (a) önmagukkal reagálva, azaz trimerizálódva hasznos termékekre vezetnek, például az etilén önmagával lejátszódó reakciója 1-hexént eredményezhet, és az 1,3-butadién önmagával lejátszódó reakciója 1,5-ciklooktadiént eredményezhet; és/vagy (b) olyan olefinvegyületek, melyek más olefinvegyületekkel reagálhatnak, azaz kotrimerizálódhatnak, és a folyamatban hasznos termékek keletkeznek, például az etilén és a hexén kotrimerizálódásában 1-dekén és/vagy 1-tetradekén keletkezhet, az etilén és az 1-butén kotrimerizálódása során 1-oktén, az 1-dekén és az etilén kotrimerizálódása során 1-tetradekén, 1-oktadekén és/vagy 1-dokozén keletkezhet. Például, az olefinkötések száma három etilénegység egyesülése során kettővel csökken, azaz 1-hexén keletkezik, melyben az olefinkötések száma 1. Egy másik példa szerint az olefinkötések száma két 1,3-butadiénegység összekapcsolódásakor kettővel csökken, és két olefinkötést tartalmazó 1,5-ciklooktadién keletkezik. A jelen találmány szerinti értelemben a „trimerizáció” kifejezésen a fenti definíció szerint egyaránt értjük a diolefinnek dimerizálódását, valamint a „kotrimerizálódás”-t.

Az alkalmas trimerizálható olefinvegyületek szénatomszáma molekulánként körülbelül 2–30, és legalább egy olefines kettős kötést tartalmaznak. A korlátozás szándéka nélkül a mono-1-olefin-vegyületekre példaként megemlíjük a nem ciklusos és a ciklusos olefineket, például az etilént; a propilént, az 1-butént, az izobutilént, az 1-pentént, a 4-metil-1-pentént, az 1-hexént, az 1-heptént, a négy normál oktént, a négy normál nonént, a vinil-ciklohexánt és ezek közül kettőnek vagy többnek a keverékeit. A korlátozás szándéka nélkül a monoolefinekre példaként megemlíjük a 2-butént, a 2-pentént, a 2-hexént, a 3-hexént, a 2-heptént, a 3-heptént, a ciklohexént és ezek közül kettőnek vagy többnek a keverékeit. A diolefinvegyületekre – a korlátozás szándéka nélkül – példaként megemlíjük az 1,3-butadiént, az 1,4-pentadiént és az 1,5-hexadiént. Amennyiben elágazó szénláncú és/vagy ciklusos olefineket használunk reaktánsként – anélkül, hogy bármiféle elmélet mellett köteleznénk el magunkat –, úgy gondoljuk, hogy térbeli gátlások hátráltathatják a trimerizációs folyamatot. Következésképpen az olefinmolekulában az elágazás és/vagy a gyűrűs rész(ek) távol kell legyenek a szén-szén kettős kötéstől.

A jelen találmány szerinti katalizátor-rendszerek különösen alkalmas trimerizációs katalizátor-rendszerek, és trimerizációs reakciókban előnyösen alkalmazhatók.

A reakciótermékeket, azaz a jelen találmányi leírás szerinti olefintrimereket, a jelen találmány szerinti katalizátor-rendszerekkel előállíthatjuk oldat-, szuszpenziós és/vagy gázfázisú reagáltatási módszerekkel, a szokásos berendezéseket és érintkeztetési eljárásokat alkalmazva. A monomer vagy monomerek érintkeztetése a katalizátor-rendszerrel bármilyen, a technika állása szerint ismert módon elvégezhető. Egy könnyen alkalmazható módszer szerint a katalizátor-rendszert egy szer-

ves közegben szuszpendáltatjuk, és a katalizátor-rendszert az elegy kevertetésével a trimerizációs folyamat során oldatban tartjuk. Más ismert érintkeztetési módszerek ugyancsak alkalmazhatók.

A találmány egy másik megvalósítási módja szerint a szuszpenziós eljárást olyan hígítóközeg alkalmazása mellett hajtjuk végre, mely az olefinoligomerizációs folyamat terméke. Következésképpen, a reaktorban alkalmazott hígítószer vagy közeget a kiindulási olefinreaktáns megválasztása határozza meg. Például ha az oligomerizációs katalizátorral etilént trimerizálunk 1-hexéné, az oligomerizációs reakció oldószere 1-hexén lehet. Ha etilént és hexént trimerizálunk és 1-deként állítunk elő, az oligomerizációs reakció oldószere 1-dekén lehet. Ha 1,3-butadiént trimerizálunk 1,5-ciklooktadiéné, a trimerizációs reaktorban az oldószer az 1,5-ciklooktadién lehet.

Adott esetben, gazdaságossági szempontokat mérlegelve, az oligomerizációs folyamat termékeitől különböző oldószert is választhatunk az oligomerizációs folyamat elindításához. Az oligomerizációs folyamat beindításakor alkalmazott különféle inert hígítószerre körébe tartoznak például a paraffinok, a cikloparaffinok vagy az aromás szénhidrogének. A reakció indításához használt hígítószerre – a korlátozás szándéka nélkül – példaként az izobutánt és a ciklohexánt említjük meg. Miután a reaktorba betápláljuk a katalizátort, a reaktáns és adott esetben a hígítószer, további hígítószer betáplálására már nincs szükség, és további hígítószer már nem is lehet betáplálni a reaktorba. Az oligomerizációs reakció során a betáplált inert hígítószer koncentrációja folyamatosan csökken, és végül az oligomerizációs folyamat során teljesen eltávozik a reaktorból. A reakció-hőmérséklet és a nyomás tetszőleges hőmérséklet és nyomás lehet, melyen az olefinreaktánsok trimerizálódnak.

Általában a reakció-hőmérséklet körülbelül 0–250 °C közötti. Előnyösen a reakció-hőmérséklet körülbelül 60–200 °C közötti, legelőnyösebben pedig 80–150 °C közötti hőmérsékletet alkalmazunk. Ha a reakció-hőmérséklet túlságosan alacsony, túl sok nemkívánatos, oldhatatlan termék képződik, például polimer; a túlságosan magas hőmérséklet pedig a katalizátor-rendszer és a reakciótermékek bomlását válthatja ki.

Általában a reakció nyomása körülbelül atmoszféranyomás (0,1 MPa) és körülbelül 17,25 MPa (2500 psig) túlnyomástartományban van. Előnyösen a reakció nyomásaként körülbelül atmoszféranyomás és körülbelül 6,9 MPa (1000 psig) túlnyomás, legelőnyösebben pedig 2,07–4,83 MPa (300–700 psig) túlnyomástartományba eső nyomást alkalmazunk. Ha a reakció során a nyomás túlságosan alacsony, ez a katalizátor-rendszer kis aktivitását okozhatja.

Adott esetben a reaktorba hidrogént táplálhatunk, hogy a reakciót gyorsítsuk és/vagy megnöveljük a katalizátor-rendszer aktivitását. Amennyiben szükséges, a hidrogén betáplálásával szabályozhatjuk, azaz minimálisra szoríthatjuk vissza a szilárd halmazállapotú termék (polimer) képződését.

A jelen találmány szerinti katalizátor-rendszerek különösen előnyösen alkalmazhatók trimerizációs eljárásokban.

A jelen találmány szerint előállított olefintermékek nagyon sokféleképpen hasznosíthatók, például monomerekként használhatók homopolimerek, kopolimerek és/vagy terpolimerek előállításánál.

A következő példával a jelen találmány megértését kívánjuk elősegíteni és előnyös vonásait bemutatni.

### PÉLDÁK

#### Katalizátorkészítés

Szobahőmérsékleten, inert atmoszféra (nitrogén) alatt katalizátorrendszer-oldatokat állítunk elő. 1 g króm(III)-2-etil-hexanoátot [ $\text{Cr}(\text{EH})_3$ ] feloldunk 40 ml vízmentes toluolban. Sötétzöld színű oldatot kapunk. Ezt követően 2,5-dimetil-pirrolt (2,5-DMP) adunk hozzá, és króm/pirrol oldatot készítünk. Egy másik edényben etil-alumínium-diklorid (EADC) és trietil-alumínium (TEA) egyesítésével és kevertetésével egy alumínium-alkil-oldatot készítünk. Az alumínium-alkil-oldatot ezután hozzáöntjük a króm/pirrol oldathoz. A kapott sötét sárgásbarna oldatot 5 percen át kevertetjük, majd az oldószert vákuum alkalmazásával eltávolítjuk. Olajos folyadék marad vissza, amit 1 g  $\text{Cr}(\text{EH})_3$ -ra 20 ml 1-hexént számítva 1-hexénnel hígítunk, majd éjszaka át ülepedni hagyunk. Az oldatot ezután a fekete csapadék eltávolítására szűrjük, a szűrletet, amely a homogén katalizátort tartalmazza, további 1-hexén hozzáadásával a kívánt térfogatra hígítjuk.

### 1. példa

A katalizátor-rendszerek előállításához, melyeket az egyes kísérletekben használunk, a komponenseket az 1. táblázat szerinti molarányokban alkalmazzuk. A trimerizációs reakció körülményeit és a betáplálási sebességeket az egyes kísérletekhez a 2. táblázatban adjuk meg. Minden egyes kísérletet egy 4,5 l térfogatú, belső hűtőkígyóval felszerelt autoklávreaktorban végzünk el. A reaktorban a kívánt nyomást (lásd a 2. táblázatban) vagy hexénnel, vagy ciklohexánnal állítjuk be, még mielőtt a katalizátor-rendszert vagy a reaktsókat betáplálnánk. Miután a reakció elindul és folytatódik, a ciklohexán koncentrációja – amennyiben ciklohexánt alkalmaztunk – a termékképződés és a reakciótermék elvétele miatt lassan elhanyagolhatóvá válik. Az egyik betáplálási nyíláson át folyamatosan etilént és hidrogént táplálunk a reaktorba, míg a másik betáplálási nyíláson át 1-hexénben oldott katalizátor-rendszert táplálunk be. A termékanyagáramot folyamatosan egy harmadik nyíláson át visszük el a reaktorból. A termékanyagáramban a katalizátor-rendszert alkohol hozzáadásával deaktiváljuk. A termékanyagáramot ezt követően egy szűrőn bocsátjuk át, hogy a szilárd melléktermékeket, melyek általában polimer termékek, eltávolítsuk. A termékanyagáram összetételét folyamatosan gázkromatográfiás elemzéssel ellenőrizzük.

Az egyes kísérletek eredményeit a 3. táblázatban adjuk meg.

30

### 1. táblázat

Katalizátorkomponensek (molarányok)

|                          | 101. kísérlet | 102. kísérlet | 103. kísérlet | 104. kísérlet | 105. kísérlet | 106. kísérlet | 107. kísérlet | 108. kísérlet | 109. kísérlet | 110. kísérlet |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{Cr}(\text{EH})_3$ | 1             | 1             | 1             | 1             | 1             | 1             | 1             | 1             | 1             | 1             |
| 2,5-DMP                  | 1,8           | 1,8           | 3,0           | 3,0           | 3,0           | 1,8           | 1,8           | 4,0           | 2,9           | 1,8           |
| EADC                     | 2,5           | 2,5           | 4,0           | 4,0           | 4,0           | 2,5           | 2,5           | 5,0           | 3,8           | 2,5           |
| TEA                      | 9,0           | 9,0           | 15,0          | 15,0          | 15,0          | 9,0           | 9,0           | 15,0          | 12,0          | 9,0           |

### 2. táblázat

Kísérleti körülmények

|                                      | 101. kísérlet   | 102. kísérlet   | 103. kísérlet  | 104. kísérlet  | 105. kísérlet   | 106. kísérlet   | 107. kísérlet   | 108. kísérlet   | 109. kísérlet   | 110. kísérlet   |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Hőmérséklet (°C)                     | 110             | 115             | 110            | 110            | 125             | 110             | 110             | 110             | 110             | 100             |
| Túlnyomás (MPa)<br>(psig)            | 10,11<br>(1465) | 10,11<br>(1465) | 8,28<br>(1200) | 8,28<br>(1200) | 10,11<br>(1465) | 10,11<br>(1465) | 10,11<br>(1465) | 10,11<br>(1465) | 10,11<br>(1465) | 10,11<br>(1465) |
| Etilénbetáplálás (g/óra)             | 1022            | 1514            | 2747           | 2004           | 584             | 1022            | 1022            | 1503            | 1277            | 1022            |
| Hidrogénbetáplálás (l/óra)           | 5,2             | 15,1            | 6,10           | 6,10           | 2,00            | 8,2             | 0,0             | 7,70            | 5,10            | 8,2             |
| Katalizátorbetáplálás (ml/óra)       | 30              | 24              | 30             | 30             | 30              | 30              | 30              | 30              | 15              | 25              |
| Katalizátor-tartózkodásiidő (óra)    | 1,00            | 0,68            | 0,37           | 51,0           | 0,46            | 1,00            | 1,00            | 0,68            | 0,80            | 1,00            |
| Katalizátorkoncentráció (mg króm/ml) | 0,60            | 0,50            | 0,61           | 0,61           | 0,14            | 0,60            | 0,60            | 0,71            | 1,00            | 1,00            |

2. táblázat (folytatás)

|                             | 101.<br>kísérlet | 102.<br>kísérlet | 103.<br>kísérlet | 104.<br>kísérlet | 105.<br>kísérlet | 106.<br>kísérlet | 107.<br>kísérlet | 108.<br>kísérlet | 109.<br>kísérlet | 110.<br>kísérlet |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ppm Cr a reaktorban         | 17,6             | 8,1              | 6,7              | 9,2              | 7,1              | 17,6             | 17,6             | 14,2             | 12,1             | 24,1             |
| A kísérlet időtartama (óra) | 85,0             | 99,0             | 6,0              | 5,8              | 6,0              | 7,5              | 7,5              | 6,0              | 7,1              | 7,3              |

3. táblázat  
A termék jellemzői

|                                              | 101.<br>kísérlet | 102.<br>kísérlet | 103.<br>kísérlet | 104.<br>kísérlet | 105.<br>kísérlet | 106.<br>kísérlet | 107.<br>kísérlet | 108.<br>kísérlet | t 109.<br>kísérlet | 110.<br>kísérlet |
|----------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|
| Etilénkonverzió (%)                          | 85,5             | 80,2             | 64,2             | 72,3             | 69,3             | 83,4             | 87,5             | 77,9             | 82,0               | 92,2             |
| Olefineloszlás (tömeg%)<br>Butének           | 0,2              | 0,4              | 0,1              | 0,2              | 0,2              | 0,4              | 0,1              | 0,2              | 0,3                | 0,4              |
| 1-Hexén                                      | 85,0             | 84,6             | 88,6             | 83,5             | 88,4             | 84,6             | 80,3             | 86,9             | 85,8               | 67,8             |
| Belső hexének                                | 0,5              | 0,8              | 0,7              | 0,7              | 0,7              | 0,8              | 0,5              | 0,7              | 0,6                | 1,0              |
| Oktének                                      | 0,5              | 0,6              | 0,5              | 0,1              | 0,6              | 0,3              | 0,2              | 0,4              | 0,4                | 0,6              |
| Dekének                                      | 12,8             | 12,4             | 9,4              | 14,5             | 9,7              | 12,6             | 16,8             | 10,8             | 11,6               | 24,6             |
| Tetradekének                                 | 1,0              | 1,2              | 0,9              | 1,0              | 0,5              | 1,3              | 2,2              | 0,9              | 1,3                | 5,6              |
| A hexénfrakció tisztasága <sup>(a)</sup> (%) | 99,4             | 99,0             | 99,2             | 99,2             | 99,3             | 99,0             | 99,4             | 99,2             | 99,3               | 98,5             |
| Termelés (g C <sub>6</sub> -/gCr×óra)        | 48 400           | 101 000          | 85 100           | 65 700           | 86 700           | 40 000           | 39 800           | 47 600           | 58 300             | 25 900           |
| Összes polimer (g)                           | 15,3             | 61,4             | 3,5              | 3,9              | 0,6              | 1,2              | 0,9              | 4,2              | 0,4                | 0,7              |

(A) az 1-hexén %-os mennyisége az összes hexénre vonatkoztatva

A katalizátorkomponensek molarányait összehasonlítás céljából az 1. táblázatban adjuk meg. A 101., 102., 106., 107. és 110. kísérletben, illetve a 103., 104. és 105. kísérletben a komponensek molarányai azonosak. Mint a 2. táblázat mutatja, a 103. és 104. kísérleteknél 40 alacsonyabb nyomásokat alkalmazunk; a 102., 103., 104. és 105. kísérleteknél a reaktorban kisebb a króm koncentrációja; a 102. és 105. kísérleteknél magasabb a hőmérséklet; a 110. kísérletnél alacsonyabb a hőmérséklet, és a 107. kísérletnél nem táplálunk be hidrogént a reaktorba. 45

A 3. táblázat 101., 102., 106., 107. és 110. kísérletéhez tartozó adatai mutatják, hogy a fölös mennyiségű króm jelenléte csökkentheti az 1-hexéntermelést és a kapott hexénfrakció tisztasága is kisebb. Mindazonáltal, mint a 101., 102., 106., 107. és 110. kísérletek eredményei mutatják, a fölös mennyiségű króm alkalmazása növeli a reaktáns konverzióját és cseppfolyós halmazállapotú terméként több de- 50 kén képződik. Ha a reaktorbetáplálásban növeljük a hidrogén molarányát, ez – mint a 101., 106. és 107. kísérletek eredményei mutatják – csökkentheti a termékanyagáramban az 1-hexén százalékos tisztaságát. 55

## 2. példa

Az optimális paraméterek meghatározása tervezett (minimális számú) kísérlettel

5 tényező, háromszintű, négy centrális paramétert ismétlődő centrálisparaméter-eggyűttest alkalmazó kísérlet-tervet hajtunk végre (összesen 30 kísérlet). Az adatok számítógépes illesztését egy David Doehle által kidolgozott Strategy elnevezésű program alkalmazásával végezzük, mely az Experiment Strategies Foundation (P. O. Box 27254, Seattle, Washington, USA) cégnél 45 szerezhető be. A tervezett kísérlet eredményeit az alábbi 4. táblázatban adjuk meg. A tervezett kísérlet szerinti paraméterek és paramétertartományok, melyeket a 4. táblázat 2–6. oszlopaiban adunk meg, a következők:

| Paraméter                            | Tényező                      |
|--------------------------------------|------------------------------|
| A katalizátorkomponensek molaránya   | Cr:2,5-<br>DMP:EADC:TEA      |
| Hidrogénkoncentráció a reaktorban    | 0–0,01 mol H <sub>2</sub> /l |
| Krómkoncentráció a reaktorban        | 6,5–13 mol Cr/l              |
| Tér- (tartózkodási) idő a reaktorban | 0,6–1 óra                    |
| A reaktor hőmérséklete               | 100–120 °C                   |

4. táblázat

| Kísérlet | Katalizátor | H <sub>2</sub> | Cr   | R idő | Hőmérséklet | C <sub>6</sub> | R térfogat | Konverzió | Termelés | T termelés | kg Cr | T polimer | R polimer | F polimer |
|----------|-------------|----------------|------|-------|-------------|----------------|------------|-----------|----------|------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| 201.     | 1           | 0              | 13   | 0,6   | 120         | 81,43          | 18,04      | 85,89     | 28 970   | 2545       | 1565  | 2,12      | 0,39      | 1,73      |
| 202.     | -1          | 0,01           | 13   | 0,6   | 120         | 78,43          | 18,81      | 85,5      | 27 775   | 3984       | 1633  | 0,85      | 0,04      | 0,81      |
| 203.     | 1           | 0,01           | 6,5  | 1     | 100         | 80,85          | 32,04      | 81,17     | 54 362   | 4775       | 834   | 0,79      | 0,04      | 0,75      |
| 204.     | 0           | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 110         | 65,71          | 28,29      | 90,48     | 32 836   | 3578       | 1381  | 1,8       | 0,01      | 1,79      |
| 205.     | 1           | 0,01           | 6,5  | 0,6   | 120         | 79,74          | 19,67      | 80,43     | 53 130   | 4667       | 853   | 2,38      | 0,02      | 2,36      |
| 206.     | -1          | 0              | 6,5  | 0,6   | 120         | 80,43          | 18,37      | 85,36     | 56 877   | 8159       | 797   | 2,37      | 1,53      | 0,84      |
| 207.     | 0           | 0,005          | 9,75 | 1     | 110         | 66,21          | 34,92      | 90,94     | 33 251   | 3623       | 1364  | 0,07      | 0,07      | 0         |
| 208.     | 1           | 0              | 6,5  | 1     | 120         | 76,62          | 32,28      | 85,01     | 53 956   | 4739       | 840   | 1,26      | 1,08      | 0,18      |
| 209.     | -1          | 0              | 13   | 0,6   | 100         | 82,8           | 17,97      | 84,79     | 29 077   | 4171       | 1560  | 1,38      | 0,61      | 0,77      |
| 210.     | 1           | 0              | 6,5  | 0,6   | 100         | 83,77          | 17,45      | 86,32     | 59 899   | 5261       | 757   | 1,05      | 1,05      | 0         |
| 211.     | -1          | 0,01           | 6,5  | 0,6   | 100         | 89,06          | 18,40      | 86,39     | 56 801   | 8148       | 799   | 0,6       | 0,6       | 0         |
| 212.     | -1          | 0              | 6,5  | 1     | 100         | 78,2           | 30,22      | 76,99     | 57 640   | 8268       | 787   | 3,39      | 1,75      | 1,63      |
| 213.     | 0           | 0,01           | 9,75 | 0,8   | 110         | 76,16          | 24,78      | 88,97     | 37 483   | 4084       | 1210  | 0,47      | 0,37      | 0,1       |
| 214.     | 0           | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 110         | 80,09          | 23,79      | 89,12     | 39 047   | 4254       | 1161  | 0,04      | 0,04      | 0         |
| 215.     | 1           | 0              | 13   | 1     | 100         | 72,9           | 31,36      | 88,28     | 27 766   | 2439       | 1634  | 1,02      | 0,37      | 0,64      |
| 216.     | -1          | 0,01           | 6,5  | 1     | 120         | 87,89          | 33,41      | 91,95     | 52 128   | 7478       | 870   | 0,47      | 0,26      | 0,21      |
| 217.     | -1          | 0              | 13   | 1     | 120         | 78,1           | 30,53      | 71,6      | 28 520   | 4091       | 1590  | 2,45      | 1,32      | 1,13      |
| 218.     | 0           | 0              | 9,75 | 0,8   | 110         | 76,06          | 25,88      | 88,16     | 35 897   | 3911       | 1263  | 1,62      | 1,21      | 0,41      |
| 219.     | 0           | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 100         | 83,81          | 24,09      | 85,46     | 38 550   | 4200       | 1176  | 1,74      | 1,16      | 0,58      |
| 220.     | -1          | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 110         | 80,02          | 22,78      | 83,29     | 40 765   | 5848       | 1112  | 0,3       | 0,05      | 0,25      |
| 221.     | 0           | 0,005          | 9,75 | 0,6   | 110         | 82,64          | 17,97      | 92,24     | 38 778   | 4225       | 1170  | 0,3       | 0,3       | 0         |
| 222.     | 0           | 0,005          | 13   | 0,08  | 110         | 79,24          | 24,45      | 84,97     | 28 496   | 3105       | 1591  | 3,14      | 0,08      | 3,06      |
| 223.     | 0           | 0,005          | 6,5  | 0,8   | 110         | 85,79          | 23,91      | 86,83     | 58 275   | 6350       | 778   | 0,8       | 0,37      | 0,43      |
| 224.     | 1           | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 110         | 80,27          | 24,38      | 82        | 38 096   | 3346       | 1190  | 4,03      | 0,19      | 3,85      |

4. táblázat (folytatás)

| Kísérlet | Katalizátor | H <sub>2</sub> | Cr   | R idő | Hőmérséklet | C <sub>6</sub> | R térfogat | Konverzió | Termelés | T termelés | kg Cr | T polimer | R polimer | F polimer |
|----------|-------------|----------------|------|-------|-------------|----------------|------------|-----------|----------|------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| 225.     | -1          | 0,01           | 13   | 1     | 100         | 67,79          | 33,63      | 85,94     | 25 890   | 3714       | 1751  | 1,86      | 0,81      | 1,05      |
| 226.     | 1           | 0,01           | 13   | 1     | 120         | 65,8           | 35,59      | 92,21     | 24 468   | 2149       | 1853  | 3,34      | 0,03      | 3,31      |
| 227.     | 0           | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 120         | 71,27          | 26,61      | 89,77     | 34 912   | 3804       | 1299  | 1,93      | 0,03      | 1,9       |
| 228.     | 1           | 0,01           | 13   | 0,6   | 100         | 78,5           | 18,27      | 88,7      | 28 600   | 2512       | 1586  | 0,94      | 0,54      | 0,4       |
| 229.     | 0           | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 110         | 69,38          | 26,99      | 87,96     | 34 415   | 3750       | 1318  | 1,68      | 0         | 1,68      |
| 230.     | -1          | 0,005          | 9,75 | 0,8   | 110         | 76,38          | 25,29      | 89,81     | 36 728   | 5269       | 1235  | 0,03      | 0,03      | 0         |

„Katalizátor” a táblázatban megadott szám a katalizátorkomponensek (Cr:2,5-DMP:EADC:TEA) molarányát adja meg a következők szerint:

-1 jelentése: 1:1,8:2,5:9

0 jelentése: 1:2,9:3,8:12

1 jelentése: 1:4:5:15

„H<sub>2</sub>” a hidrogén móltörtje a reaktorba betáplált anyagáramban mol H<sub>2</sub>-egységekben

„Cr” a króm móltörtje a reaktorba betáplált anyagáramban  $\times 10^{-6}$  mol Cr-egységekben

„R idő” a reakciók tér- (tartózkodási) ideje a reaktorban órában kifejezve

„Hőmérséklet” a reaktor hőmérséklete °C-ban

„C<sub>6</sub>” az 1-hexénszelektivitás a termékanyagáramban tömeg%-ban kifejezve

„R térfogat” az évenként 45,35 millió kg 1-hexén termeléséhez szükséges reaktortérfogat m<sup>3</sup>-ban kifejezve

„Konverzió” a bármilyen terméké, köztük hexéné konvertált etilén mennyisége tömeg%-ban kifejezve

„Termelés” a terméké, azaz az 1 g krómra vonatkoztatott 1-hexéntermelés grammokban kifejezve

„T termelés” a reaktorban lévő összes fém 1 grammjára vonatkoztatott hexéntermelés grammokban kifejezve

„kg Cr” a minimális évi krómszükséglet kg-okban egy évenként 45 millió kg 1-hexén előállítására alkalmas üzemben

„T polimer” egy évenként 45 millió kg 1-hexént termelő üzemben óránként képződő összpólimer-mennyiség grammokban kifejezve; megjegyezzük, hogy az R polimer és az F polimer összegezett mennyisége egyenlő a T polimer mennyiséggel

„R polimer” egy évenként 45 millió kg 1-hexént előállító üzemben óránként keletkező összpólimer mennyisége grammokban kifejezve

„F polimer” egy évenként 45 millió kg 1-hexént termelő üzemben a termékáramból óránként kiszűrt polimer mennyisége grammokban kifejezve (feltéve, hogy a termékáramból kiszűrt összes szilárd anyag polimer)

A tervezett kísérlet eredményei megerősítik az előző példák szerinti kísérleti adatokat. Általánosságban arra lehet következtetni, hogy a krómkoncentráció minimális értékre csökkentése minimalizálja a krómvesztést, a krómkoncentráció és a tér- (tartózkodási) idő minimalizálásával érhető el a maximális szelektivitás, a polimertermelés a hidrogénkoncentráció növelésével, közepes-től nagy krómkoncentrációk mellett csökkenthető minimális értékűre. A „koncentráció” kifejezésen itt a reaktortartályban kialakuló koncentrációt értjük. A tervezett kísérlet alapján megállapítható, hogy a minimális veszteség és polimertermelés, elfogadható aktivitás és szelektivitás mellett, a következő optimális működési paraméterek alkalmazásával lehet elérni:

Krómkoncentráció:  $6,5-8 \times 10^{-6}$  móltört

Hidrogénkoncentráció: 0,005–0,013 móltört

Tér-idő: legfeljebb 0,07 óra

Hőmérséklet: körülbelül 46 °C

A katalizátor összetétele (közelítő molarányok):

Cr=1:2,5-DMP=1,8:EADC=2,5:TEA=9

a Cr jelentése króm; a 2,5-DMP jelentése 2,5-dimetil-pirrol; az EADC jelentése etil-alumínium-diklorid; a TEA jelentése trietil-alumínium

A jelen leírás – a korlátozás szándéka nélkül – részletesen bemutatja a találmányt, és szándéka szerint oldalmi körébe vonja valamennyi változtatást és módosítást, mely a találmány szelleméből következik.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás olefinek oligomerizálására olefinoligomerizáló katalizátor-rendszer jelenlétében, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor-rendszert egy oldószerben olefinnel érintkeztetjük, ahol a katalizátor-rendszer ismert krómforrást, ismert pirroltartalmú vegyületet és ismert fém-alkilt tartalmaz, és az oldószer az olefinoligomerizációs folyamat terméke.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oligomerizációs eljárás trimerizációs eljárás.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a krómforrás króm(II)- és króm(III)-tartalmú vegyület vagy ezek keveréke lehet, előnyösen a krómforrás egy króm(III)-tartalmú vegyület, mely lehet egy króm(III)-karboxilát, króm(III)-naftenát, króm-halogenid, króm-pirrolid, króm-dionát és ezek közül kettőnek vagy többnek a keveréke.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a krómforrás króm(III)-2,2,6,6-tetrametil-heptán-dionát [Cr(TMHD)<sub>3</sub>], króm(III)-2-etil-hexanoát [Cr(EH)<sub>3</sub>] vagy króm(III)-trisz(2-etil-hexanoát), króm(III)-naftenát [Cr(Np)<sub>3</sub>], króm(III)-klorid, króm(III)-bromid, króm(III)-fluorid, króm(III)-acetyl-acetonát, króm(III)-acetát, króm(III)-butirát, króm(III)-neopentanoát, króm(III)-laurát, króm(III)-sztearát, króm(III)-pirrolid, króm(III)-oxalát és ezek közül kettőnek vagy többnek a keveréke.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a fém-alkil egy nem hidrolizált fém-alkil, mely lehet alkil-alumínium-vegyület, alkil-bór-vegyület, alkil-magnézium-vegyület, alkil-cink-vegyület, alkil-lítium-vegyület és ezek közül kettőnek vagy többnek a keveréke.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a nem hidrolizált fém-alkil egy alkil-alumínium-vegyület, előnyösen trietil-alumínium.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pirroltartalmú vegyület lehet pirrol, pirrolszármazék, alkálifém-pirrolid, alkálifém-pirrolid-só és ezek keverékei, előnyösen a pirroltartalmú vegyület lehet hidrogén-pirrolid, 2,5-dimetil-pirrol és ezek keverékei.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor-rendszer halogenidforrást is tartalmaz.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az olefin molekulánként 2–30 szénatomot tartalmaz, előnyösen az olefin etilén.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldószer olefin, melynek molekulái 2–30 szénatomot tartalmaznak, előnyösen az oldószer 1-hexén.