



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08F 10/00 (2006.01)

F15D 1/06 (2006.01)

F17D 1/16 (2006.01)

F17D 1/17 (2006.01)

C08F 10/14 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C10M 143/00 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003120800/04, 15.01.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
15.01.2002(30) Конвенционный приоритет:  
16.01.2001 (пп.1-16) US 60/261,767

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2004

(45) Опубликовано: 27.05.2006 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 6015779 A1, 18.01.2000. US 4697040  
A1, 29.09.1987. US 6172151 B1, 09.01.2001.  
US 5449732 A1, 12.09.1995. US 5244937 A1,  
14.09.1993. SU 1361308 A1, 23.12.1987.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 18.08.2003(86) Заявка РСТ:  
US 02/00951 (15.01.2002)(87) Публикация РСТ:  
WO 02/057326 (25.07.2002)Адрес для переписки:  
198260, Санкт-Петербург, а/я 44, пат.пов.  
Л.М.Корчемной

(72) Автор(ы):

ИАТОН Геральд Б. (US),  
МОНАХАН Майкл Джи. (US),  
ИБЕРТ Алан К. (US),  
ТИПТОН Роберт Джи. (US),  
БАРАЛТ Эдуардо (US)

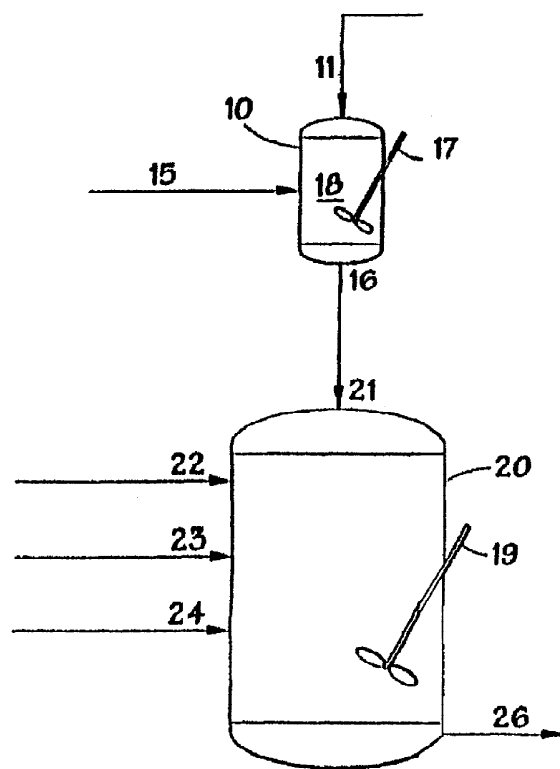
(73) Патентообладатель(и):

ЭНЕРДЖИ ЭНД ЭНВИРОНМЕНТАЛ  
ИНТЕРНЭШНЛ, Л.К. (US)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ СО СВЕРХВЫСОКИМ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
АГЕНТОВ, СНИЖАЮЩИХ СОПРОТИВЛЕНИЕ ТЕЧЕНИЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии полимеров, а именно к способу получения агента, снижающего сопротивление течению, содержащего некристаллический полиальфаолефин с особо высоким молекулярным весом, и к агенту, снижающему сопротивление течению. Способ получения агента, снижающего сопротивление течению, заключается в предварительной изомеризации альфаолефиновых мономеров, включающих по меньшей мере один из мономеров, выбранных из 1-гексена, 1-октена, 1-децена, 1-додецена или их смесей, путем приведения в контакт альфаолефинового сырья с катализатором изомеризации, содержащим цеолит Y-типа, с

последующей полимеризацией, полученных изомеризованных альфаолефиновых мономеров, в основном не содержащих разветвленных альфаолефиновых мономеров. Полимеризация изомеризованных альфаолефиновых мономеров, в основном не содержащих разветвленных альфаолефиновых мономеров, проводится в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один катализатор и по меньшей мере один сокатализатор, с образованием некристаллического полиальфаолефина с особо высоким молекулярным весом, который может использоваться в качестве агента, снижающего сопротивление течению для усиления протекания углеводородов через проводящие каналы. 2 н. и 14



Фиг.1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C08F 10/00* (2006.01)*F15D 1/06* (2006.01)*F17D 1/16* (2006.01)*F17D 1/17* (2006.01)*C08F 10/14* (2006.01)*C08F 210/14* (2006.01)*C10M 143/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003120800/04, 15.01.2002**(24) Effective date for property rights: **15.01.2002**(30) Priority:  
**16.01.2001 (cl.1-16) US 60/261,767**(43) Application published: **27.12.2004**(45) Date of publication: **27.05.2006 Bull. 15**(85) Commencement of national phase: **18.08.2003**(86) PCT application:  
**US 02/00951 (15.01.2002)**(87) PCT publication:  
**WO 02/057326 (25.07.2002)**Mail address:  
**198260, Sankt-Peterburg, a/ja 44, pat.pov.  
L.M.Korchemnoj**

(72) Inventor(s):

**IATON Geral'd B. (US),  
MONAKhAN Majkl Dzhi. (US),  
IBERT Alan K. (US),  
TIPTON Robert Dzhi. (US),  
BARALT Ehduardo (US)**

(73) Proprietor(s):

**EhNERDZhi EhND EhNVIRONMENTAL  
INTERNEhShNL, L.K. (US)****(54) METHOD OF PRODUCING AMORPHOUS SUPERHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYOLEFINS DESTINED FOR USE AS FLOW RESISTANCE LOWERING AGENTS**

(57) Abstract:

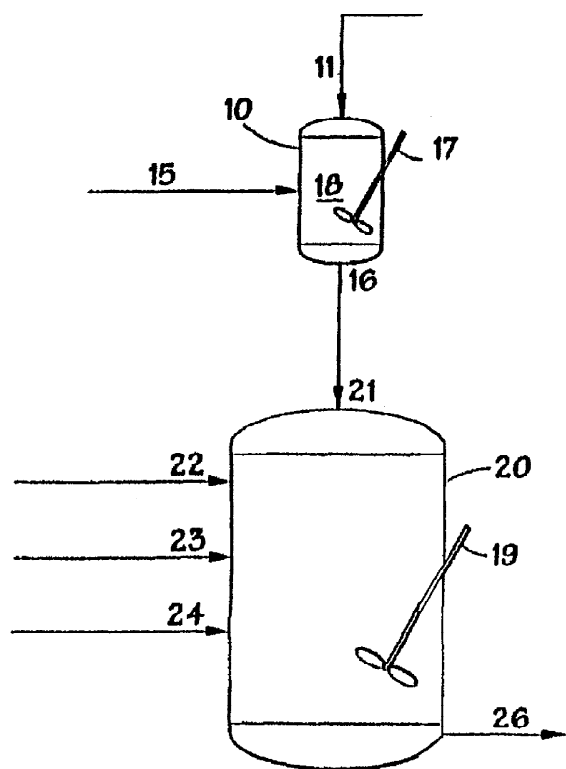
FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: invention is aiming at production of flow resistance lowering agents containing non-crystalline poly- $\alpha$ -olefin with especially high molecular weight. Method resides in preliminary isomerization of  $\alpha$ -olefin monomers including at least one monomer selected from group consisting of 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, and mixtures thereof via bringing  $\alpha$ -olefin feed into

contact with isomerization Y-type zeolite catalyst system containing at least one catalyst and at least one co-catalyst followed by polymerization of isomerized  $\alpha$ -olefin monomers mainly containing no branched ones. Resulting polymer may be used as agent enhancing flow of hydrocarbons through conducting canals.

EFFECT: improved performance characteristics of polymers.

3 cl, 6 tbl



Фиг.1

Данная заявка притязает на приоритет в соответствии с предварительной патентной заявкой США №60/261767, поданной 16 января 2001 года.

#### Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способам получения некристаллических полиолефинов со сверхвысоким молекулярным весом, которые могут использоваться как агенты, снижающие сопротивление течению, для усиления протекания углеводородов через проводящие каналы, в частности трубопроводы.

#### Описание уровня техники

При протекании жидкости по проводящему каналу, например трубопроводу, происходят потери энергии на трение. Вследствие этих потерь энергии давление жидкости в проводящем канале уменьшается на протяжении канала в направлении течения. В канале постоянного диаметра снижение давления возрастает с увеличением скорости потока. Если поток в канале является турбулентным (число Рейнольдса больше приблизительно 2100), к жидкости, протекающей по каналу, можно добавлять некоторые полимеры с высоким молекулярным весом, чтобы сократить потери энергии на трение и изменить соотношение между снижением давления и скоростью потока. Такие полимеры иногда называют агентами, снижающими сопротивление течению ("АССТ"); они взаимодействуют с процессами турбулентного потока и сокращают потери давления вследствие трения, так что снижение давления для данной скорости потока становится меньше или скорость потока для данного снижения давления становится больше. Поскольку АССТ уменьшают потери энергии на трение, это позволяет повысить пропускную способность трубопроводов, шлангов и других проводящих жидкость каналов. Кроме того, применение АССТ позволяет снизить затраты на перекачку жидкостей и затраты на перекачивающее оборудование, а также использовать трубы меньшего диаметра для данной пропускной способности трубопровода. Следовательно, существует потребность в создании усовершенствованных веществ, снижающих сопротивление течению.

Прототипом заявляемого изобретения является патент США №6015779, опубликованный 18.01.2000 г. В патенте США №6015779 описан способ получения некристаллических, ультравысокомолекулярных полиальфаолефиновых агентов, снижающих сопротивление течению путем полимеризации по меньшей мере одного альфаолефинового мономера, такого как 1-гексен и 1-додецен или 1-октен и 1-тетрадодецен, в присутствии катализатора полимеризации, содержащего треххлористый титан, алкилалюмооксид и галоидоуглеводород, при температуре около 25°C или ниже, при этом полимеризация полиальфаолефина протекает до достижения концентрации полиальфаолефина в реакционной смеси по крайней мере 4 вес.% и характеристической вязкости не менее 10 дл/г.

В принципе все коммерчески реализуемые и имеющиеся на рынке агенты для снижения сопротивления течению в нефтепроводах являются полиальфаолефиновыми полимерами со сверхвысоким молекулярным весом, которые представляют собой в основном аморфные, или некристаллические, сильно и хаотично разветвленные полимеры, получаемые из различных альфаолефиновых мономеров. Эти полимеры обычно имеют молекулярный вес свыше 15000000 и могут иметь молекулярный вес 30000000 и выше.

Полиальфаолефины, получаемые из альфаолефиновых мономеров, как правило, включают в себя мономеры от C<sub>4</sub> до C<sub>16</sub>. Установлено, что именно такой состав альфаолефиновых мономеров позволяет получить АССТ полимеры, характеризующиеся наивысшим качеством и наибольшей эффективностью. Такие полимеры составляют основную массу имеющихся в настоящее время на рынке и экономически эффективных АССТ продуктов. Фактически, поскольку производители альфаолефиновых мономеров используют различные методы очистки, лишь один источник альфаолефиновых мономеров ("Шелл Кемикл Компани") признается изготовителями АССТ как источник, которым целесообразно пользоваться для производства агентов, снижающих сопротивление течению. До настоящего изобретения не было широко известно, почему этот единственный источник альфаолефиновых мономеров позволяет получать приемлемые полимеры,

обладающие желаемым особо высоким молекулярным весом и требуемой аморфной или разветвленной структурой, которые необходимы для агентов, снижающих сопротивление течению. Соответственно, авторы настоящего изобретения поставили задачу найти способ, позволяющий использовать альфаолефиновые мономеры от других поставщиков, например "Шелл-Филипс Кемикл Компани", которая ранее рассматривалась как неприемлемый источник альфаолефиновых мономеров для производства агентов, снижающих сопротивление течению.

При этом авторы предположили, что неприемлемые альфаолефиновые мономеры, производимые всеми поставщиками, кроме "Шелл Кемикл Компани", содержат следы и недопустимые количества внутренних компонентов, связанных с получением этих альфаолефиновых мономеров, которые мешают формированию полиальфаолефина во время полимеризации альфаолефиновых мономеров. Представляется, что такие помехи приводят к серьезным техническим и коммерческим ограничениям, в частности, в отношении обработки и обращения, а также к более низким эксплуатационным свойствам АССТ, что не позволяет выбирать эти альфаолефиновые мономеры для производства АССТ.

Вследствие этого большинство, если не все коммерчески эффективные АССТ, производится из альфаолефиновых мономеров, выпускаемых "Шелл Кемикл Компани". В результате часто ощущается недостаток на рынке необходимых объемов альфаолефиновых мономеров производства "Шелл Кемикл Компани" для получения АССТ. Итак, до настоящего изобретения существовал только один источник альфаолефиновых мономеров для производства агентов, снижающих сопротивление течению.

Отличием заявленного изобретения от прототипа является наличие стадии изомеризации альфаолефиновых мономеров перед их полимеризацией. В ходе реакции изомеризации альфаолефиновых мономеров устраняется, изменяется или уменьшается функциональность винилолефинов и винилиденолефинов, присутствующих в некоторых видах альфаолефинового сырья. Для проведения реакции изомеризации альфаолефиновых мономеров можно использовать любой метод изомеризации, который преобразует в основном все разветвленные альфаолефины в неразветвленные.

Например, изомеризация альфаолефиновых мономеров по настоящему изобретению может быть осуществлена путем контакта альфаолефинового сырья с катализатором изомеризации, содержащим цеолит Y-типа, а именно цеолит LZ-Y52 или цеолит LZ-Y62, так как это описано в патенте США №469704, опубликованном 29.09.1987 г. Реакция изомеризации альфаолефиновых мономеров согласно заявляемому изобретению может осуществляться с помощью контакта альфаолефинового сырья с катализатором изомеризации, содержащим цеолит X-типа, например цеолит X-13. Катализатор цеолит X-13 хорошо известен, он производится американской фирмой W.R.Grace & Co. Conn., 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 и Univar, 777 Brisbane St., Houston, Texas 77210 и фирмой Univar. Катализатор цеолит 13-X известен под названием "X-type Sieve" ("Сито типа X) и содержит натрий, глинозем ( $\text{AlO}_2$ ), кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) и воду. Цеолит 13-X имеет формулу  $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO})_{106}]_{264}\text{H}_2\text{O}$ . Катализатор цеолит 13-X имеет номинальный диаметр пор 10 ангстрем, объемно центрированную кубическую кристаллическую структуру, насыпную плотность 42 фунта на кубический фут. Однако предпочтительно использовать для реакции изомеризации альфаолефиновых мономеров в качестве катализаторов изомеризации цеолиты Y-типа, так как такие катализаторы дольше сохраняют каталитическую способность.

В одном из аспектов изобретение направлено на усовершенствование способов усиления протекания углеводородов через проводящие каналы, в частности протекания вязкой сырой нефти через трубопроводы. Как ни удивительно, было установлено, что агент, снижающий сопротивление течению (АССТ), который получен способами, соответствующими изобретению, будучи добавлен к углеводороду, улучшает его протекание по проводящему каналу в большей степени, чем агент, полученный прежними методами. Преимуществом является также то, что улучшение протекания может

возникнуть при добавлении к углеводороду полимера, снижающего сопротивление течению, в весьма низкой концентрации - всего 0,25 миллионной доли (по весу).

Другой, также удивительный, аспект заключается в том, что количество катализатора полимеризации, требующееся для получения снижающих сопротивление течению агентов, уменьшается вдвое за счет изомеризации олефиновых мономеров перед полимеризацией. Следовательно, снижаются затраты на приобретение и хранение катализатора полимеризации.

В некоторых своих аспектах изобретение относится также к усовершенствованию способов получения аморфных, имеющих сверхвысокий молекулярный вес агентов, снижающих сопротивление течению, которые имеют неожиданно исключительно высокие свойства снижения сопротивления течению в отношении жидких углеводородов, например вязкой сырой нефти. Усовершенствование состоит в изомеризации олефиновых мономеров, в особенности альфаолефиновых мономеров, перед полимеризацией олефиновых мономеров с образованием полиолефина.

В широком смысле, один из аспектов изобретения относится к способу получения аморфной полиальфаолефиновой смеси, содержащей полиальфаолефиновый полимер с особо высоким молекулярным весом, имеющий характеристическую вязкость не менее приблизительно 10 децилитров на грамм и исключительно высокие свойства снижения сопротивления течению при добавлении в сырую нефть, протекающую по трубопроводу или другому проводящему каналу. Способ предпочтительно включает изомеризацию альфаолефинов с образованием изомеризованных альфаолефинов, контакт реакционной смеси, содержащей изомеризованные альфаолефиновые мономеры с катализатором на основе переходного металла и сокатализатором, в результате чего получается аморфная полиальфаолефиновая смесь, содержащая полиальфаолефиновый полимер с особо высоким молекулярным весом, имеющий характеристическую вязкость не менее приблизительно 10 децилитров на грамм и исключительно высокие свойства снижения сопротивления течению при использовании с вязкой сырой нефтью.

Полиальфаолефиновую смесь можно ввести в трубопровод или другой проводящий канал, по которому протекают углеводороды, например вязкая сырая нефть. Смесь полиальфаолефиновых АССТ следует вводить в количестве, достаточном для усиления протекания углеводородов предпочтительно с концентрацией от 1 до 250 миллионных долей по весу и еще более предпочтительно от 5 до 150 миллионных долей по весу.

Конкретный вариант осуществления изобретения относится к способу получения снижающего сопротивление течению агента, содержащего некристаллический полиальфаолефин с особо высоким молекулярным весом и характеристической вязкостью не менее приблизительно 10 децилитров на грамм, путем изомеризации альфаолефинов с образованием изомеризованных альфаолефинов, контакта изомеризованных альфаолефиновых мономеров с каталитической системой, содержащей катализатор на основе переходного металла и смесь сокатализаторов, включающую алкилалюмооксанный сокатализатор; и полимеризации альфаолефиновых мономеров при температуре около или ниже 25°C; где во время полимеризации по крайней мере часть изомеризованных альфаолефиновых мономеров полимеризуется в реакционной смеси с образованием полиальфаолефина со сверхвысоким молекулярным весом.

В другом конкретном варианте осуществления изобретения полимеризация завершается добавлением в реакционную смесь "дезактиватора" после того, как по крайней мере часть альфаолефиновых мономеров в реакционной смеси полимеризовалась, с образованием аморфного полиальфаолефина со сверхвысоким молекулярным весом. Одним из примеров дезактиватора является смесь изопропилового спирта и бутилированного гидрокситолуола.

В данном изобретении можно использовать различные альфаолефиновые мономеры, в том числе гомополимеры, сополимеры и терполимеры, которые после изомеризации могут присутствовать в реакционной смеси в различных количествах, по отдельности или в комбинации. Предпочтительно эти мономеры изомеризуются и вводятся в реакционную

смесь в загрузочной пропорции приблизительно от 4 до 22% от общего веса реакционной смеси. Загрузочная пропорция здесь определяется как весовой процент суммарной загрузки, включающей один или более компонентов, например растворитель, сокатализатор, катализатор и изомеризованные альфаолефиновые мономеры. Более предпочтительно, чтобы изомеризованные альфаолефиновые мономеры присутствовали в загрузке в пропорции от 4 до 99,5% от общего веса реакционной смеси.

Примерами альфаолефиновых мономеров, которые могут использоваться в настоящем изобретении, являются сополимеры 1-гексеновых и 1-додеценовых альфаолефинов или сополимеры 1-октеновых и 1-тетрадеценовых альфаолефинов в пропорции 1:1 по молекулярному весу мономеров.

Предпочтительным переходным металлом для катализатора является треххлористый титан, который предпочтительно присутствует в реакционной смеси в количестве от приблизительно 50 до приблизительно 1500 миллионных долей, еще предпочтительнее от приблизительно 75 до приблизительно 400 миллионных долей от общего веса всех реагентов или компонентов в реакционной смеси.

Еще одним признаком способа получения снижающего сопротивление течению агента, содержащего некристаллический полиальфаолефин с особо высоким молекулярным весом и характеристической вязкостью не менее приблизительно 10 децилитров на грамм, является то, что реакционная смесь может включать по крайней мере один

углеводородный растворитель, так что изомеризованные альфаолефиновые мономеры и полиальфаолефин остаются в основном растворенными в углеводородном растворителе.

Дополнительным признаком способа является то, что полимеризация изомеризованных альфаолефиновых мономеров продолжается таким образом, что полиальфаолефин будет присутствовать в реакционной смеси в концентрации по меньшей мере 4% весовых от веса

реакционной смеси и полиальфаолефин с характеристической вязкостью не менее приблизительно 10 децилитров на грамм будет образован менее чем за 24 часа. Еще

одним признаком способа является то, что полиальфаолефин имеет характеристическую вязкость не менее приблизительно 10 децилитров на грамм и является аморфным без кристаллических частиц. Еще одним признаком способа является то, что течение

усиливается по меньшей мере приблизительно на 30%, когда полиальфаолефин присутствует в гексане в весовой концентрации 1 часть на миллион. Еще одним признаком способа является то, что каталитическая система может включать дибутилалюминийхлорид и/или диэтилалюминийхлорид.

В другом конкретном варианте осуществления изобретение содержит снижающий сопротивление течению агент, содержащий некристаллический полиальфаолефин с особо высоким молекулярным весом и характеристической вязкостью не менее приблизительно 10 децилитров на грамм, получаемый путем изомеризации альфаолефиновых мономеров с образованием изомеризованных альфаолефиновых мономеров, контакта изомеризованных альфаолефиновых мономеров с каталитической системой в реакционной смеси, где

каталитическая система содержит катализатор на основе переходного металла, такой как треххлористый титан, а смесь сокатализаторов включает алкилалюмооксанный сокатализатор, такой как метилалюмооксан и изобутилалюмооксан; и полимеризации изомеризованных альфаолефиновых мономеров при температуре около или ниже 60°C, предпочтительно ниже 40°C, где во время полимеризации по крайней мере часть

изомеризованных альфаолефиновых мономеров полимеризуется в реакционной смеси с образованием некристаллического полиальфаолефина со сверхвысоким молекулярным весом.

В другом конкретном варианте изобретение содержит способ снижения сопротивления течению в проводящем канале, включающий получение снижающего сопротивление течению агента, содержащего некристаллический полиальфаолефин со сверхвысоким

молекулярным весом, путем изомеризации альфаолефиновых мономеров с образованием изомеризованных альфаолефиновых мономеров, контакта изомеризованных альфаолефиновых мономеров с каталитической системой в реакционной смеси, где

каталитическая система содержит катализатор на переходном металле и алкилалюмооксанный сокатализатор; полимеризации изомеризованных альфаолефиновых мономеров при температуре около или ниже 60°C, предпочтительно ниже 40°C; где во время полимеризации по крайней мере часть изомеризованных альфаолефиновых мономеров полимеризуется в реакционной смеси с образованием некристаллического полиальфаолефина со сверхвысоким молекулярным весом и характеристической вязкостью не менее приблизительно 10 децилитров на грамм; и введение снижающего сопротивление течению агента в проводящий канал.

В еще одном аспекте изобретения для получения агента, снижающего сопротивление течению, в сочетании с катализатором на переходном металле может использоваться галоидоуглеводород. Например, еще один вариант осуществления изобретения относится к способу получения снижающего сопротивление течению агента, содержащего некристаллический полиальфаолефин с особо высоким молекулярным весом, имеющий характеристическую вязкость не менее приблизительно 10 децилитров на грамм. Способ включает следующие операции: изомеризация альфаолефиновых мономеров с образованием изомеризованных альфаолефиновых мономеров, контакт изомеризованных альфаолефиновых мономеров с каталитической системой в реакционной смеси, где каталитическая система содержит катализатор на переходном металле и смесь сокатализаторов, содержащую по крайней мере два сокатализатора, где одним из сокатализаторов предпочтительно является галоидоуглеводород. Более предпочтительно смесь сокатализаторов включает также алкилалюмооксан. Изомеризованные альфаолефиновые мономеры полимеризуются при температуре около или ниже 60°C и во время полимеризации по крайней мере часть изомеризованных альфаолефиновых мономеров полимеризуется в реакционной смеси с образованием некристаллического полиальфаолефина с особо высоким молекулярным весом.

Еще одним признаком способа получения агента, снижающего сопротивление течению, содержащего некристаллический полиальфаолефин со сверхвысоким молекулярным весом, имеющий характеристическую вязкость не менее приблизительно 10 децилитров на грамм, является то, что галоидоуглеводород предпочтительно представляет собой хлоридсодержащий галоидоуглеводород, например дихлорэтан. Еще одна особенность способа состоит в том, что катализатор на основе переходного металла предпочтительно является треххлористым титаном. Дополнительной особенностью способа является то, что каталитическая система предпочтительно содержит алкилалюмооксан, такой как метилалюмооксан и/или изобутилалюмооксан.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 - технологическая схема одностадийного периодического процесса.

Фиг.2 - технологическая схема одностадийного непрерывного процесса.

Фиг.3 - технологическая схема двухстадийного непрерывного процесса.

Подробное описание изобретения

Как указывалось выше, настоящее изобретение относится к получению усовершенствованных снижающих сопротивление агентов, образуемых с помощью изомеризации олефинов. Усовершенствование заключается в изомеризации олефиновых мономеров, предпочтительно альфаолефиновых мономеров, с образованием изомеризованных олефиновых мономеров. Изомеризованные олефиновые мономеры здесь понимаются как олефиновые мономеры, у которых удалены в основном все углеводородные ветви, т.е. все олефиновые мономеры являются олефиновыми мономерами с прямолинейными цепями.

Представляется, что в соответствии с настоящим изобретением можно использовать любой метод изомеризации, который преобразует в основном все разветвленные олефины в неразветвленные. В предпочтительном варианте изомеризация альфаолефиновых мономеров может производиться с помощью способа, описанного в патенте США №4697040, который включен в данную заявку путем отсылки. Установлено, что сырье альфаолефиновых мономеров, содержащее главным образом винилолефины и в

небольших количествах винилиденолефины, является пригодным сырьем для изомеризации и последующей полимеризации с целью получения агентов, снижающих сопротивление течению. Хотя авторам не вполне понятно, почему изомеризация альфаолефиновых мономеров перед полимеризацией позволяет получить

5 полиальфаолефины, способные снижать сопротивление течению в проводящем канале, представляется, что изомеризация альфаолефиновых мономеров устраняет, изменяет или уменьшает функциональность винилолефинов и винилиденолефинов, присутствующих в некоторых видах альфаолефинового сырья.

Если излагать вкратце, изомеризацию олефинов можно осуществлять путем контакта олефинового сырья с катализатором, содержащим цеолит LZ-Y52, в условиях реакции

10 изомеризации олефинов, описанной в патенте США №4697040. Предпочтительным сырьем для получения агентов, снижающих сопротивление течению, в соответствии с настоящим изобретением, является олефиновое сырье от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub>, содержащее по меньшей мере 90% весовых винилолефинов и от 10 до 0,1% весовых винилиденолефинов.

Предпочтительное сырье включает индивидуальные олефиновые фракции в диапазоне от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub>, такие как C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> или C<sub>10</sub>, или смеси двух или более из перечисленных фракций, или весь диапазон от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub>. Наиболее предпочтительные альфаолефины включают 1-октеновое сырье, содержащее 2-этилгексен-1. В данном случае 2-этилгексен-1

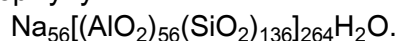
15 изомеризуется, по крайней мере частично, в 3-метилгептен-2 или 3-метилгептен-3.

Таким образом, в соответствии с наиболее предпочтительным вариантом осуществления операции изомеризации при получении агентов, снижающих сопротивление течению, сырье для операции изомеризации представляет собой по крайней мере на 95% весовых 1-октен, содержащий от 5 до 0,1% 2-этилгексена-1, и по меньшей мере 50% 2-этилгексена-1 изомеризуется в 3-метилгептен-2 или 3-метилгептен-3, причем в побочные

20 продукты реакции уходит не более 5%, а обычно менее 1% 1-октена.

Катализатор, используемый в этом предпочтительном варианте операции изомеризации способа, соответствующего изобретению, - это цеолитовый катализатор LZ-Y52, выпускаемый в коммерческом масштабе фирмой "Юнион Карбайд Корпорейшн". LZ-Y52 описан в торговых бюллетенях "Юнион Карбайд", например в бюллетенях № F-3858B, 1500,

30 3/78, 88-0258. Материал LZ-Y52 представляет собой синтетический кристаллический алюмосиликат с кубической структурой, с плотностью 1,3 г/куб.см, имеющий следующую формулу:



LZ-Y52 может иметь различные формы и выпускается в различных формах. Например,

35 LZ-Y52 имеется на рынке в виде экструдированных гранул длиной 1/8 или 1/16 дюйма.

Материал LZ-Y52 представляет собой цеолит Y-типа. Цеолиты Y-типа хорошо известны специалистам; см., например, D.W.Breck, "Кристаллические молекулярные науки", J. of Chem. Ed., т.41, №12, дек. 1964, стр.678-689; содержание этой работы включено в настоящий документ путем отсылки. Как отмечает Брек, Y-цеолит имеет состав

40  $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]_{264}\text{H}_2\text{O}$ ; симметрия и размер ячейки - кубическая,  $a=24,7$  ангстрем; плотность 1,3 г/куб.см; объем пустот 0,35 см<sup>3</sup>/г; размер апертуры 8 ангстрем; структура наглядно показана на рис.9 в указанной работе Брека. Помимо других факторов, цеолит Y отличается от цеолита X тем, что цеолит X имеет формулу  $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{105}]_{254}\text{H}_2\text{O}$ .

LZ-Y52 описывается как Y-цеолит, в частности натриевый Y-цеолит, который является

45 отличным исходным материалом, если требуется высокая способность к ионному обмену. LZ-Y52 можно преобразовать в LZ-Y62 путем катионного обмена с заменой натрия аммонием; при этом содержание натрия, имеющееся в LZ-Y52, уменьшается на 80%.

Химические и физические свойства LZ-Y52 по сравнению с LZ-Y62 следующие: Na<sub>2</sub>O - 13% весовых по сравнению с 2,5% в LZ-Y62; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O отсутствует, тогда как в LZ-Y62 его 9,8% весовых; молярное отношение Na<sup>+</sup> к Al - 0,934 по сравнению с 0,18 у LZ-Y62; отношение NH<sub>4</sub><sup>+</sup> к Al - отсутствует по сравнению с 0,862 для LZ-Y62; емкость по O<sub>2</sub> 33,6% весовых по сравнению с 34,0% для LZ-Y62 и размер ячейки "a" - 24,68 у LZ-Y52 по сравнению с 24,73 у LZ-Y62.

В предпочтительном варианте процесс изомеризации проводится при температурах от 10 до 150°C; еще более предпочтительны температуры от 35 до 100°C. Давления, применяемые в процессе изомеризации, могут быть от 1 до 5000 фунтов/кв. дюйм (0,07-351,15 кг/кв.см), предпочтительнее - от 10 до 100 фунтов/кв. дюйм (0,70-7,03 кг/кв.см), наиболее предпочтительно от 15 до 45 фунтов/кв. дюйм (1,05-3,16 кг/кв.см).

Пригодные для применения в процессе изомеризации, соответствующем изобретению, весовые часовые пространственные скорости (ВЧПС) составляют от 0,1 до 100, предпочтительно от 1 до 50, еще более предпочтительно от 2 до 20. ВЧПС рассчитывается как скорость подачи сырья в реактор в час, деленная на вес катализатора в реакторе.

Как указывалось выше, способ, соответствующий изобретению, применяется к сырью, содержащему главным образом винилолефины, но также с небольшим количеством винилиденолефинов. Количество винилолефинов в подаваемом сырье составляет обычно по меньшей мере 80% весовых, предпочтительно 90% весовых, еще более предпочтительно не менее 95% весовых. Количество винилидена в целом составляет меньше 20% весовых, предпочтительно менее 5% весовых, еще более предпочтительно менее 3% весовых, например от 1/10 до 3% весовых винилиденолефинов.

В сырье, состоящем в основном из винилолефинов, могут также присутствовать незначительные количества других олефинов или неолефиновых веществ.

Типичным источником винилолефинового сырья, содержащего незначительные количества винилиденолефинов, является реакция роста этилена Циглера для получения высших олефинов, таких как олефины C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

Пример изомеризации 1

В трубку с внутренним диаметром один дюйм насыпали на глубину 5 дюймов инертный кварцевый слой (секция предварительного подогрева), а затем на 6 дюймов катализатор LZ-Y52 (62 г). Затем восходящим потоком через трубку накачивался 1-октен, содержащий 1,68% 2-этилгексана-1, с расходом 124 г в час.

Результаты через первые 165 часов представлены в таблице 1. Для последних двух данных скорость подачи была увеличена до 248 г/час. Пробы брались с периодичностью, указанной в таблице, и анализировались методом газовой хроматографии.

Таким же образом оценивали и цеолит 13-X (те же условия, что и выше, но другой катализатор); первая проба была взята через 48 часов при температуре 48°C. Этот образец содержал 1,68% 2-этилгексана-1 (винилидена). Вначале цеолит X-типа, а именно цеолит X-13, обеспечивал некоторую изомеризацию винилидена, но через 48 часов его способность катализировать данную реакцию истекла. Таким образом, использование катализатора LZ-Y52 более предпочтительно при проведении реакции изомеризации, которая протекает более 48 часов, поскольку катализатор LZ-Y52 не утрачивает каталитическую способность в течение более долгого времени.

Процент "Цис-2", приведенный в таблице 1, означает процент неразветвленных 2-олефинов с цис-структурой в продукте. Количество транс-2-олефинов приблизительно в полтора раза больше чем цис-олефинов. Таким образом, эти данные показывают, что при использовании катализатора LZ-Y52 большой процент винилиденолефинов преобразовывался в невинилидены без потери большого количества 1-октана на внутренние олефины и со сравнительно долгой активной жизнью катализатора.

Пример изомеризации 2

В другом примере альфаолефиновые мономеры полимеризуются с образованием изомеризованных альфаолефиновых мономеров; для этого катализатор LZ-Y52 помещается в изомеризационный аппарат, так что внутри него образуется слой катализатора с отношением высоты к ширине не менее 1:1, а предпочтительно не менее 2:1. Затем в изомеризационный аппарат подаются альфаолефиновые мономеры, которые пропускаются через слой катализатора. В этом варианте скорость подачи альфаолефиновых мономеров сквозь слой катализатора составляет от 8 до 40 фунтов в минуту (3,63-18,14 кг/мин) в час при температуре приблизительно от 15 до 110°C.

После изомеризации альфаолефиновых мономеров они подаются в реактор для

полимеризации. Представляется, что для полимеризации изомеризованных альфаолефиновых мономеров с образованием полиальфаолефиновых агентов, снижающих сопротивление течению, можно использовать любой процесс полимеризации. В предпочтительном варианте изомеризованные альфаолефиновые мономеры

5 полимеризуются с образованием агентов, снижающих сопротивление течению, методом, описанным в патенте США №6015779, который включен в настоящую заявку путем отсылки. Для лучшего понимания предпочтительного процесса полимеризации, применяемого в данном изобретении, ниже объясняются и определяются некоторые термины.

10     Агенты, снижающие сопротивление течению. Термин "агент, снижающий сопротивление течению" (АССТ), в том смысле, в каком он применяется здесь, означает состав, содержащий по крайней мере образованный полиальфаолефиновый полимер, предпочтительно полученный описанными здесь способами. Поскольку полиальфаолефиновый полимер, соответствующий изобретению, может полностью

15 растворяться в растворителе, термин "АССТ" может относиться также ко всей реакционной смеси после того, как в ней прошла достаточная полимеризация (ее можно называть также "полимеризационной смесью"), содержащей не только полиолефин, но также и растворитель, снижающие вязкость агенты и непрореагировавшие мономеры. АССТ может также содержать остатки катализатора на основе переходного металла и сокатализатора.

20 Кроме того, термин "АССТ" может также относиться к частицам полиальфаолефина, взвешенным в жидкости и образующим суспензию агента, снижающего сопротивление течению.

Термин "полиальфаолефин" означает полимерное вещество, образовавшееся при полимеризации альфаолефиновых мономеров, и в широком толковании включает не

25 только полимер в его конечной форме, например полиальфаолефин с особо высоким молекулярным весом и характеристической вязкостью 10 децилитров на грамм или больше, но также и образующиеся промежуточные полимеры, иногда называемые "олигомерами".

Увеличение потока. Предпочтительный аспект настоящего изобретения имеет целью

30 "увеличение потока" или "снижение сопротивления течению". Как подробнее обсуждается ниже, снижающие сопротивление течению агенты уменьшают сопротивление течению и увеличивают расход углеводородов, протекающих по проводящим системам, в частности сырой нефти, или очищенных углеводородов, протекающих по трубопроводам. По меньшей мере в одном аспекте изобретения АССТ вводятся в трубопровод для улучшения условий

35 протекания путем снижения потерь энергии на трение или вызываемых трением всплесков энергии, связанных с движением жидкости по трубопроводу. Эти вызываемые трением энергетические всплески возникают по всей турбулентной середине текущих углеводородов, причем имеются боковые турбулентные микровсплески, возникающие от стенок трубопровода или возле них. Если говорить просто, АССТ имеют тенденцию

40 уменьшать влияние турбулентности путем прямого взаимодействия с энергетическими всплесками и поглощения некоторых или большинства из них, что улучшает характеристики потока в трубопроводе. Установлено, что для того, чтобы АССТ эффективно снижал сопротивление течению и увеличивал поток, он должен обладать определенной комбинацией свойств. Например, АССТ должен быть некристаллическим и аморфным и

45 желательно не содержать твердых частиц. Кроме того, АССТ должен иметь очень высокий молекулярный вес, о чем говорилось выше. Наконец, АССТ должен обеспечивать очень значительное улучшение потока. В этой связи следует сказать, что, как наблюдали авторы, сам по себе тот факт, что полимер аморфен и имеет очень высокий молекулярный вес, не обязательно делает его полезным для улучшения протекания. Поэтому

50 превосходные свойства АССТ, соответствующего настоящему изобретению, оказались неожиданными и удивительными.

Соответственно, одним из важных аспектов изобретения является более эффективное "увеличение потока" или "снижение сопротивления течению", обеспечиваемое данным

АССТ. Это значит, что будучи добавлен в достаточном количестве к углеводороду, текущему по трубопроводу, изобретенный АССТ обеспечивает более значительное увеличение потока, чем другие имеющиеся на рынке АССТ. Хотя увеличение потока можно определить в качественных терминах, его можно также выразить количественно с целью

5 сравнения, пользуясь эмпирическим испытанием, которое иногда называют "испытанием на процентное увеличение потока" и в котором расчет производится по следующему уравнению:

$$\text{Процентное увеличение потока} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%.$$

10 Как описывается ниже в примерах, измерения процентного увеличения потока были проведены на некоторых образцах изобретенного АССТ и на некоторых образцах АССТ, взятых для сравнения. Для измерений использовались гидравлические контуры диаметром 1 дюйм и 1/4 дюйма. Величина " $W_0$ " обозначает вес взятого пробного образца углеводорода без АССТ, а член " $W_1$ " обозначает вес пробного образца углеводорода с

15 добавлением определенного количества АССТ. В обоих случаях вес пробного образца определяют путем тщательного взвешивания количества углеводорода, которое протекает через контур за постоянный период времени. Период времени зависит от общего веса обработанного АССТ углеводорода, который проходит через контур. В контуре диаметром 1 дюйм этот вес составляет обычно более 150 фунтов (67,5 кг) углеводорода,

20 обработанного АССТ. В контуре диаметром 1/4 дюйма этот вес равен примерно 1 фунту (0,45 кг).

Другим количественным методом измерения снижения сопротивления течению, особенно полезным для сравнения различных АССТ, является измерение "процентного снижения сопротивления течению" (% ССТ), которое вычисляется по следующему

25 уравнению:

$$\text{Процентное снижение сопротивления течению} = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \times 100\%$$

Член " $P_0$ " обозначает измеренное падение давления, имеющее место при прокачивании

30 через контур чистого гексана (без АССТ). Член " $P_1$ " обозначает измеренное падение давления, имеющее место при прокачивании через контур гексана, обработанного АССТ. Процентное снижение сопротивления течению (% ССТ) обсуждается также в примерах.

Сверхвысокий молекулярный вес. Другим важным аспектом настоящего изобретения является то, что полиальфаолефиновый полимер должен иметь "сверхвысокий

35 молекулярный вес". Этот термин означает здесь молекулярный вес, соответствующий характеристической вязкости не менее приблизительно 10 дл/г. Вследствие чрезвычайно высокого молекулярного веса полимера, образующего АССТ, точное и надежное измерение его фактического молекулярного веса представляет трудности, но характеристическая вязкость дает полезное приближение молекулярного веса. Для целей

40 настоящего изобретения "характеристическая вязкость" измеряется с помощью четырехколбового сдвигового вискозиметра Кеннона-Уббелоде с разбавлением (0,1 г полимера/100 мл толуола при 25°C). Характеристические вязкости вычисляются для каждой из четырех колб. Затем строится график вязкостей как функций скорости сдвига. Этот график используется для определения характеристической вязкости при скорости

45 сдвига 300 сек-1. Считается, что характеристическая вязкость 10 дл/г приблизительно соответствует молекулярному весу по меньшей мере около 10 или 15 миллионов.

Полиальфаолефины с особо высоким молекулярным весом, соответствующие изобретению, предпочтительно имеют еще более высокие молекулярные веса, например

50 свыше 25 миллионов. Получаемые полиальфаолефины должны также иметь узкий диапазон распределения молекулярного веса. Поскольку различные допущения относительно свойств полиальфаолефина могут привести к различным оценкам молекулярного веса, авторы предпочитают использовать характеристическую вязкость для характеристики молекулярных весов изобретенных агентов, снижающих сопротивление

течению.

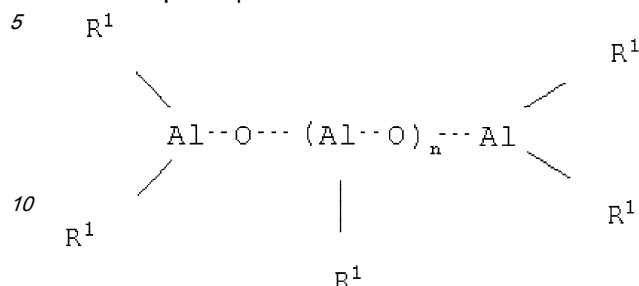
Аморфность. Еще одним свойством полиальфаолефинов, получаемых в соответствии с изобретением, является их в основном некристаллический характер. Полиальфаолефин может быть жидким или твердым. В одном варианте изобретения полиальфаолефин представляет собой жидкость, растворимую в углеводородном растворителе, так что образуется реакционная смесь, состоящая из одной жидкой фазы. В этом варианте полиальфаолефин аморфен, не имеет кристаллических структур или форм, существует в одной фазе и в основном не содержит твердых частиц. Предпочтительно в этом конкретном варианте полиальфаолефин, образующийся в процессе полимеризации, полностью растворяется в растворителе, так что создается однофазный АССТ, который можно использовать, не производя каких-либо операций по разделению. Далее, еще одним преимуществом этого однофазного АССТ является удобство проведения анализов качества. Кроме того, этот АССТ может долго храниться, оставаясь стабильным.

В другом варианте полиальфаолефин является твердым веществом, образующим "полиальфаолефиновый блок", и его можно добавлять непосредственно в проводящий канал, по которому течет углеводород. В альтернативном варианте твердый полиальфаолефин подвергается криогенному измельчению и взвешивается в жидкости, так что получается суспензия агента, снижающего сопротивление течению, которую можно добавлять в проводящий канал, по которому течет углеводород.

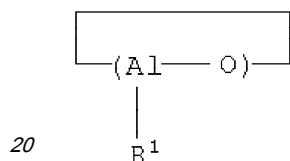
Каталитическая система. Важным аспектом изобретения является "каталитическая система", которая содержит катализатор на основе переходного металла и сокатализатор, предпочтительно содержащую алкилалюмооксанный сокатализатор. Катализатор на основе переходного металла и алкилалюмооксанный сокатализатор могут объединяться с альфаолефиновым мономером различными способами. Катализатор на основе переходного металла и алкилалюмооксанный сокатализатор предпочтительно добавляются к мономеру одновременно. Предпочтительно они смешиваются друг с другом до начала реакции полимеризации. К предпочтительным сокатализаторам на основе переходного металла относятся катализаторы, содержащие треххлористый титан, четыреххлористый титан или металлоцен, или их комбинации. Предпочтительно катализаторы на основе переходного металла не являются металлоценовыми. Треххлористый титан, который наиболее предпочтителен, уже много лет используется для получения агентов, снижающих сопротивление течению, и предпочтительно применяется в количестве не менее 100-1500 миллионных долей веса всех компонентов, т.е. альфаолефинов, растворителей, сокатализаторов и катализаторов, загружаемых в реактор. Сокатализаторная смесь может содержать один лишь алкилалюмооксан или же может включать по крайней мере один другой компонент, такой как диэтилалюминийхлорид ("ДЭАХ") или дибутилалюминийхлорид ("ДИБАХ"). В особо предпочтительном аспекте изобретения другими сокатализаторами, дающими превосходные результаты, являются галоидзамещенные углеводороды (галоидоуглеводороды), такие как дихлорэтан, используемый либо сам по себе, либо в комбинации с алкилалюмооксанным сокатализатором.

Алкилалюмооксан. Было установлено, что компонентом, придающим изобретенному полиальфаолефину его превосходные свойства улучшать протекание углеводородов (например, сырой нефти), является алкилалюмооксан, предпочтительно метилалюмооксан (МАО) или изобутилалюмооксан (ИБАО). Таким образом, алкилалюмооксан является критически важным ингредиентом для осуществления способа, соответствующего настоящему изобретению. Алкилалюмооксан представляет собой соединение, содержащее множество атомов алюминия и обычно получаемое путем реакции конденсации, в которой триалкилалюминиевое соединение (например, триметилалюминий) соединяется с конденсирующим агентом, таким как вода (т.е. происходит гидролиз). Следует отметить, однако, что настоящее изобретение не относится к получению алкилалюмооксана, который выпускается на рынок различными изготовителями, например фирмой "АКЗО НОБЕЛЬ Кемикл Инк.", Чикаго, Иллинойс, США.

Помимо MAO и ИBAO, можно использовать и другие алкилалюмооксаны, в том числе ациклические алкилалюмооксаны и циклические алюмооксаны. Ациклический алюмооксан имеет следующую общую структуру, где  $R^1$  - алкильная группа, а  $n$  - степень полимеризации:



Циклический алкилалюмооксан представляет собой соединение с длинной цепью, химическая структура которого образована повторяющимися элементами следующей структуры, где  $R^1$  - алкильная группа:



В способе, соответствующем изобретению, концентрация алкилалюмооксана в сокаталитической системе предпочтительно составляет приблизительно от не менее чем 100 до 3500 миллионных долей веса всех компонентов реакционной смеси. Более предпочтительно, чтобы концентрация алкилалюмооксана в сокаталитической системе была приблизительно от не менее чем 800 до 2000 миллионных долей.

Галоидоуглеводород. Другое удивительное открытие связано с использованием в качестве сокатализаторов одного или более галоидзамещенных углеводородов или галоидоуглеводородов. "Галоидоуглеводороды", как они понимаются здесь, - это соединения формулы  $R-X_n$ , где  $X$  - галоген,  $n$  - число атомов галогена, а  $R$  - углеводородная группа, например ароматические или алифатические углеводороды, в том числе алканы, алкены, ацетилены или любой другой углеводород, который, как известно специалистам, может соединяться с одним или более галогенами по формуле  $R-X_n$ . В конкретном варианте изобретения  $X$  представляет собой хлорид,  $n$  равно 2, а  $R$  - алкан. В более предпочтительном варианте галоидоуглеводород является дихлорэтаном.

Было также установлено, что применение галоидоуглеводорода в качестве сокатализатора, в особенности в комбинации с алкилалюминооксанным сокатализатором, придает полиальфаолефинам свойства увеличения потока, превосходящие такие свойства других агентов, снижающих сопротивление течению. Предпочтительны хлоридсодержащие галоидоуглеводороды. Представляется, пока что лишь на теоретическом основании, что хлоридсодержащие галоидоуглеводороды действуют как доноры хлоридов, которые ускоряют полимеризацию полиальфаолефинов.

Галоидоуглеводород предпочтительно комбинируется с алкилалюмооксаном и треххлористым титаном, образуя каталитическую систему, например, в виде суспензии. Представляется, что в конкретном варианте осуществления изобретения в каталитическую суспензию может быть также включен дибутилалюминийхлорид и/или диэтилалюминийхлорид. Затем каталитический состав смешивается с альфаолефиновыми мономерами. Установлено, что при полимеризации альфаолефиновых мономеров в присутствии галоидоуглеводорода образуется полиальфаолефин, обладающий повышенными способностями к снижению сопротивления течению.

Возможно, наиболее удивительным результатом использования смеси сокатализаторов, содержащей как дихлорэтан, так и алкилалюминооксан, является ее воздействие на скорость полимеризации. Например, в типичных процессах полимеризации с помощью катализаторов Циглера-Натта требуется приблизительно от 15 до 70 часов полимеризации,

чтобы получить весовое процентное содержание полиальфаолефина, необходимое для возникновения свойства снижения сопротивления течению. Для сравнения, при использовании дихлорэтана в качестве сокатализатора скорость полимеризации резко увеличивается, так что необходимое весовое содержание полиальфаолефина в реакционной смеси образуется за меньшее время. Например, реакционную смесь с таким заданным весовым процентным содержанием полиальфаолефина можно получить менее чем за 12 часов. В предпочтительном варианте изобретения содержание полиальфаолефина 5% весовых можно получить менее чем за 7 часов, в еще более предпочтительном - менее чем за 5 часов. Такая высокая скорость полимеризации является резким улучшением по сравнению с существующими технологиями получения агентов, снижающих сопротивление течению.

В одном конкретном варианте осуществления изобретения снижающий сопротивление течению агент, содержащий некристаллический полиальфаолефин со сверхвысоким молекулярным весом, имеющий характеристическую вязкость не менее примерно 10 децилитров на грамм, получают путем приведения альфаолефиновых мономеров в контакт с каталитической системой в реакционной смеси. Каталитическая система содержит катализатор на основе переходного металла, такой как треххлористый титан, и смесь сокатализаторов, содержащую по меньшей мере два сокатализатора, одним из которых является галоидоуглеводород. Хотя предполагается, что можно использовать любой галоидоуглеводородный сокатализатор, предпочтительно галоидоуглеводородный сокатализатор представляет собой либо галоидный алкил либо дигалоидный алкил, более предпочтительно - дигалоидный алкил. Предпочтительно атомом галогена в галоидоуглеводороде является хлор и наиболее предпочтительным галоидоуглеводородом является дихлорэтан. Предпочтительно в каталитическую систему включается алкилалюминооксанный сокатализатор, такой как метилалюмооксан и/или изобутилалюмооксан.

Альфаолефиновые мономеры должны полимеризоваться при температуре около или ниже 25°C, предпочтительно около или ниже 40°C; при полимеризации по крайней мере часть альфаолефиновых мономеров полимеризуется в реакционной смеси с образованием некристаллического полиальфаолефина со сверхвысоким молекулярным весом. Предпочтительно альфаолефиновые мономеры полимеризуют при температуре около -5°C. Дихлорэтановый сокатализатор должен присутствовать в реакционной смеси в концентрациях от примерно 50 миллионных долей от веса всех реагентов в реакционной смеси до примерно 200 весовых миллионных долей. Предпочтительно концентрация дихлорэтана в реакционной смеси должна быть от не менее чем 80 до приблизительно 120 весовых миллионных долей.

Реакционная смесь. В основном реакционная смесь содержит альфаолефиновые мономеры и растворитель, которые затем соединяются с "каталитической системой", обсуждавшейся выше. Применимые альфаолефиновые мономеры в широком смысле включают любые, которые способны образовать полиальфаолефин с обсуждавшимися здесь желательными свойствами. Предпочтительно альфаолефины имеют от 2 до 20 атомов углерода. Можно использовать гомополимеры, сополимеры и терполимеры. Предпочтительные альфаолефины включают этилен, пропилен, 1-бутен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен и 1-тетрадецен; диены с сопряженными и несопряженными двойными связями, такие как бутадиев и 1,4-гексадиен; ароматические винилы, такие как стирол; и циклические олефины, такие как циклобутен. Более предпочтительно использование в качестве альфаолефиновых мономеров сополимеров 1-гексена и 1-додецена в молярном соотношении 1:1 или же сополимеров 1-октена и 1-тетрадецена в молярном соотношении 1:1. Альфаолефиновые мономеры могут присутствовать в реакционной смеси при загрузочном содержании от 4 до 22% общего веса реакционной смеси или, что более предпочтительно, при загрузочном содержании от 4 до 20%.

Полимеризация. Предпочтительным методом получения полиальфаолефинов - АССТ,

соответствующих изобретению, является полимеризация в жидкой фазе, которая будет подробнее обсуждаться ниже. При жидкофазной полимеризации как мономеры, так и полимеры полностью растворены в растворителе. Принципиально важно, что твердых частиц не образуется. Представляется, однако, что получать полиальфаолефины - АССТ, соответствующие изобретению, можно и с помощью других реакций полимеризации, в том числе полимеризацией в газовой фазе, полимеризацией в массе, полимеризацией в суспензии и полимеризацией в эмульсии. Такие технологии полимеризации довольно обычны и, как правило, либо известны специалистам, либо о них легко узнать из патентной и технической литературы, либо их можно реализовать самостоятельно без слишком продолжительного экспериментирования. Кроме того, можно применять периодическую или непрерывную технологию, одностадийную или многостадийную. Далее, различные реагенты можно вводить в реакционную смесь различными методами, которые известны специалистам. Например, альфаолефиновые мономеры и углеводородный растворитель можно загрузить вместе в резервуар для хранения и держать в нем, пока не будет начат процесс полимеризации путем добавления катализатора и смеси сокатализаторов. Можно также объединить катализатор и альфаолефины заранее до добавления углеводородного растворителя и сокатализатора из разных источников. Предпочтительно, как обсуждается ниже, сначала формируют каталитическую систему, содержащую катализатор на основе переходного металла и один или более сокатализаторов, а затем соединяют ее с альфаолефиновыми мономерами и углеводородным растворителем, поступающими из отдельных источников.

Периодическая жидкофазная полимеризация является еще одним способом получения АССТ в соответствии с изобретением. Поскольку процесс идет при сравнительно низких температурах, используются реакторы с теплоизоляцией. Предпочтительно поддерживается температура реакционной смеси около 25°C или ниже, еще предпочтительнее 10°C или ниже. Давление реакционной смеси не является критически важным; оно обычно бывает от атмосферного до избыточного давления 1500 фунтов на кв. дюйм (~105,5 кг/см<sup>2</sup>). Полимеризация проводится при таких условиях, чтобы образующийся полиальфаолефин имел характеристическую вязкость не менее 10 децилитров на грамм (дл/г). Время, необходимое для того, чтобы полиальфаолефин достиг такой характеристической вязкости, в большой степени зависит от каталитической системы, условий реакции и концентрации полимеризуемых мономеров.

Каталитическую систему можно приготовить, смешав сначала необходимое количество катализатора на основе переходного металла (например, треххлористого титана) с соответствующими жидкими сокатализаторами. Этот каталитический состав затем добавляется в емкость для хранения, где его можно хранить, или выдерживать, или кондиционировать в течение времени, достаточного для оптимизации эффективности каталитической системы. Предпочтительно каталитическую систему выдерживают по меньшей мере от 6 до 72 часов. Более предпочтительно, ее выдерживают по меньшей мере от 10 до 30 часов. Чтобы начать реакцию полимеризации, необходимо отмерить из емкости для хранения необходимое количество каталитической системы и добавить ее в первый реактор, где она смешивается в нужных пропорциях с альфаолефиновыми мономерами.

При периодической технологии полимеризацию можно начать в первом реакторе при соответствующих температуре и давлении. После того как полимеризация будет идти в течение определенного периода времени, например достаточно долго для того, чтобы образовалось некоторое количество полиальфаолефинового полимера с определенным молекулярным весом и распределением молекулярного веса, что определяется, например, по характеристической вязкости, полиальфаолефиновую смесь можно перегрузить во второй реактор, где полимеризация будет продолжаться, пока полиальфаолефиновая смесь не достигнет желаемой конечной характеристической вязкости благодаря преобразованию мономера в полимер. После перегрузки в первый реактор можно загрузить свежие исходные ингредиенты, в том числе новые количества каталитической системы,

содержащей алкилалюмооксанный сокатализатор и непрореагировавшие альфаолефины.

Можно также использовать два реактора в непрерывном процессе. В начале процесса в первый реактор загружают исходные ингредиенты, т.е. альфаолефиновые мономеры, катализатор на основе переходного металла и сокаталитическую смесь. Через некоторое время мономеры в первом реакторе превращаются в определенное минимальное количество олигомеров и полностью сформированные полиальфаолефиновые полимеры. Затем часть олигомеров и полимеров непрерывно перекачивается с заданной скоростью во второй реактор и смешивается с углеводородным растворителем. Углеводородный растворитель увеличивает способность АССТ к растворению в углеводородах, например в сырой нефти, в трубопроводе. Хотя, как представляется, можно применять любой углеводородный растворитель, улучшающий введение АССТ в углеводороды, к растворителям, которые целесообразно применять для этого, относятся ароматические и алифатические углеводороды, бутаны, пропаны, изопентаны и другие смеси из жидкого пропана и жидкого природного газа. Предпочтительно, все приемлемые растворители должны содержать не более чем следы (т.е. менее примерно 5 миллионных долей) серы или содержащих серу соединений.

Одновременно в первый реактор закачиваются новые исходные ингредиенты и в конце концов достигается устойчивое равновесие между поступающими ингредиентами и выходящей олигомерно-полимерной смесью. Предпочтительно втекание веществ в первый реактор и вытекание из него регулируются таким образом, чтобы достигался относительно постоянный средний молекулярный вес полиальфаолефина и узкий диапазон распределения молекулярного веса, что отражает, например, характеристическая вязкость. Время пребывания реакционной смеси во втором реакторе может быть различным в зависимости от желаемого конечного молекулярного веса и распределения молекулярного веса полиальфаолефина. Средний молекулярный вес полиальфаолефинов в реакционной смеси во втором реакторе обычно бывает много больше, чем у олигомерно-полимерной смеси в первом реакторе. Можно использовать также дополнительные реакторы в зависимости от конструкции системы.

Как упоминалось выше, полимеризация альфаолефиновых мономеров проводится в присутствии каталитической системы, которая включает катализатор на основе переходного металла и смесь сокатализаторов. Катализатор и сокатализаторы могут добавляться как исходные сырьевые ингредиенты или добавляться как добавки в любое время в ходе процесса полимеризации. Предпочтительно катализатор и сокатализаторы вводятся в реакционную смесь одновременно с альфаолефиновыми мономерами. В двухстадийном процессе катализатор и смесь сокатализаторов добавляются в любое время в течение фактической полимеризации, т.е. в отсутствие противодействующих катализаторам агентов или любого другого прекращающего полимеризацию ингредиента.

Предпочтительно процесс идет в присутствии избытка мономеров, так что он не прекращается из-за израсходования мономеров. В предпочтительном варианте процесс останавливают добавлением дезактиваторов, или ингибиторов катализа, таких как смесь изопропилового спирта и бутилированного гидрокситолуола, после того как реакция полимеризации дала достаточное количество полиальфаолефинов. Добавление ингибиторов катализа прекращает реакцию до полного преобразования мономеров и обеспечивает возможность избирательного получения полиальфаолефинов, обладающих желательными свойствами, в том числе желательным молекулярным весом и распределением молекулярного веса. Изопропиловый спирт можно добавлять к реакционной смеси в концентрации приблизительно от 0,1 до 1% по весу. Предпочтительно изопропиловый спирт добавляется к реакционной смеси в концентрации около 0,25% по весу. Бутилированный гидрокситолуол можно добавлять к изопропиловому спирту в небольших количествах в качестве стабилизатора и/или антиоксиданта. Бутилированный гидрокситолуол можно добавлять к реакционной смеси как компонент в смеси с изопропиловым спиртом в концентрации приблизительно от 0,1 до 5,0% от веса изопропилового спирта. Предпочтительно бутилированный гидрокситолуол добавляется к

реакционной смеси в концентрации около 1,0% от веса изопропилового спирта.

Предпочтительно полимеризация протекает до тех пор, пока весовое процентное содержание полиальфаолефина в реакционной смеси не будет составлять от не менее 4% весовых до 12% весовых. Более предпочтительно, весовое содержание

5 полиальфаолефина в реакционной смеси составляет от 5 до 10% весовых, еще более предпочтительно - от 7 до 10% весовых.

В другом конкретном варианте осуществления изобретения процесс ведется в отсутствие углеводородного растворителя, пока все имеющиеся альфаолефиновые мономеры не будут исчерпаны, т.е. полимеризованы. Вследствие отсутствия растворителя

10 после полимеризации альфаолефиновых мономеров образуется "полиальфаолефиновый блок". "Полиальфаолефиновый блок" здесь определяется как полиальфаолефин, имеющий такую высокую вязкость, что он становится желеобразным и даже может сохранять свою трехмерную форму, например цилиндрическую, при комнатной температуре.

Полиальфаолефиновый блок предпочтительно представляет собой пластичную

15 податливую массу, упругую и липкую. полиальфаолефины, образующие полиальфаолефиновый блок, должны быть аморфными, некристаллическими и иметь сверхвысокий молекулярный вес.

Полиальфаолефиновый блок можно затем использовать для снижения сопротивления течению в трубопроводе, вводя этот блок или его куски в трубопровод, содержащий

20 углеводороды. Полиальфаолефиновый блок можно подвергнуть дополнительной обработке любым способом, известным специалистам, и затем использовать для снижения сопротивления течению в трубопроводе. Например, полимерный блок можно заморозить жидким азотом и измельчить, а полученные мелкие частицы можно непосредственно вводить в углеводород в трубопроводе или же растворить их в эмульгаторе или

25 диспергаторе, а затем добавить к углеводороду в трубопроводе с целью снижения сопротивления течению.

Технологическая схема на фиг.1 иллюстрирует систему для периодической полимеризации, использующуюся в одном из конкретных вариантов осуществления изобретения. Система содержит резервуар для приготовления катализатора 10 и реактор

30 для периодической полимеризации 20. В резервуар для приготовления катализатора 10 поступает первый входной поток 11, содержащий катализатор на основе переходного металла, и второй входной поток 15, содержащий смесь сокатализаторов.

Соответствующее перемешивающее устройство 17 перемешивает катализатор со смесью сокатализаторов; при этом формируется каталитическая система 18. Выходное отверстие

35 16 сообщается с первым входным отверстием 21 реактора периодического действия 20. Для управления потоками можно использовать клапаны, насосы и другие устройства (не показаны). Реактор для периодической полимеризации 20 имеет второе входное отверстие, через которое поступает поток 22 аольфаолефинового мономерного сырья. Реактор 20 имеет также третье входное отверстие для введения потока 23 углеводородного

40 растворителя. В одном из вариантов изобретения, где применяется снижающий вязкость агент, имеется четвертое входное отверстие для введения снижающего вязкость агента, который представляет собой гидрофобный диспергатор. Ароматический и/или алифатический углеводородный растворитель может вводиться вместе со снижающим вязкость агентом через входное отверстие 24 или же он может вводиться отдельно через

45 отверстие 23. Реактор 20 может также иметь соответствующее перемешивающее устройство 19. В одном из вариантов способа каталитическая система 18, приготовленная в резервуаре приготовления катализатора 10, вводится в реактор периодического действия 20 через входное отверстие 21 реактора 20 и смешивается в желаемой пропорции с углеводородным растворителем, снижающим вязкость агентом и

50 альфаолефиновым материалом, которые дозированно вводятся в реактор 20 через их соответствующие входные отверстия. Полимеризация начинается при соответствующих температурах и давлениях. В другом варианте полимеризация может начинаться при соответствующих температурах и давлениях до введения снижающего вязкость агента, а

этот агент вводится позже, в ходе полимеризации. Полимеризация может заканчиваться естественным образом, когда весь мономер в реакторе будет израсходован, или же путем введения дезактиватора. Полиальфаолефиновый материал, образованный в результате полимеризации, можно выводить из реактора 20 через входное отверстие 26. В систему  
 5 могут быть введены клапаны, насосы и другие устройства (не показаны), необходимые для вывода всей смеси, включая образовавшийся полиальфаолефин, из полимеризационного реактора периодического действия.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения, показанным на фиг.2, каталитическая система 180, включающая катализатор на основе переходного металла,  
 10 может приготавливаться в резервуаре для приготовления и хранения катализатора 100 путем смешивания катализатора на основе переходного металла, вводимого потоком 110 через первое входное отверстие 111, со смесью сокатализаторов в потоке 150, вводимом через второе входное отверстие 151, образуя каталитическую систему 180. Резервуар для приготовления и хранения катализатора может при необходимости иметь  
 15 перемешивающее устройство 170. Резервуар для приготовления и хранения катализатора 100 имеет выходное отверстие 160, сообщающееся с первым входным отверстием 210 первого реактора 200. Каталитическая система 180 может непрерывно дозированно подаваться из резервуара для приготовления и хранения катализатора 100 через выходное отверстие 160, сообщающееся с первым входным отверстием 210, в первый реактор 200,  
 20 где каталитическая система 180 смешивается в желаемых пропорциях с альфаолефиновыми мономерами, вводимыми в потоке 220 через второе входное отверстие 221, и углеводородным растворителем, вводимым в потоке 235 через третье впускное отверстие 236, которые непрерывно дозированно подаются из других источников (не показаны). Полимеризация начинается в первом реакторе 200 при соответствующих  
 25 температурах и давлениях. Первый реактор 200 имеет соответствующее перемешивающее устройство 270 и выходное отверстие 250 для непрерывного вывода полиальфаолефина и других веществ, находящихся в реакторе 200. Поток снижающего вязкость агента 240, содержащего гидрофобный диспергатор, может также дозированно подаваться из отдельного источника в реактор 200 через четвертое входное отверстие 241 до начала  
 30 реакции полимеризации. Дополнительно (или альтернативно) в первый реактор 200 через четвертое входное отверстие 241 может дозированно подаваться во время полимеризации снижающий вязкость агент. Могут быть предусмотрены также дополнительные реакторы, в которых полимеризация продолжается и из которых можно выводить некристаллический полиальфаолефиновый продукт со сверхвысоким молекулярным весом.

В другом конкретном варианте, представленном на фиг.3, предусмотрен второй реактор  
 35 300, в который непрерывно перекачиваются насосом 260 вещества выходного потока 250 первого реактора 200 (показанного также на фиг.2), включающие каталитическую систему, непрореагировавшие альфаолефины, олигомеры и полиальфаолефин. Они поступают во второй реактор 300 входным потоком 310 и во втором реакторе происходит дальнейшее  
 40 увеличение молекулярного веса полиальфаолефинового агента, снижающего сопротивление течению. Кроме того, во второй реактор через четвертое входное отверстие 241 может дозированно подаваться поток 240 снижающего вязкость агента. Второй реактор 300 имеет перемешивающее устройство 370 и выходное отверстие 380 для вывода полученного АССТ, который содержит полиальфаолефин и другие вещества,  
 45 остающиеся во втором реакторе 300. Удаление полиальфаолефина и других веществ, остающихся во втором реакторе 300, может осуществляться с помощью насоса 390. По мере необходимости могут быть предусмотрены клапаны, насосы и другие устройства (не показаны). Еще одной особенностью этого варианта изобретения является то, что в первый реактор 200 могут добавляться свежие реагенты по мере того, как материал  
 50 перекачивается из первого реактора 200 во второй реактор 300. Реакция может прекращаться введением дезактиватора (не показан) или же заканчиваться естественным образом, когда все мономеры в реакторе израсходуются. Предпочтительно альфаолефиновые мономеры присутствуют во время полимеризации в избытке и для

остановки реакции после образования некристаллического полиальфаолефина с особо высоким молекулярным весом в реакционную смесь вводится дезактиватор.

Дополнительной возможностью и дополнительной особенностью этого варианта изобретения является то, что реакцию можно продолжать, направляя образовавшийся полиальфаолефин и другие остаточные вещества в резервуар для хранения с повышенным давлением (не показан), где молекулярный вес полученного полимера можно увеличить еще больше. Полученный полиальфаолефиновый агент, снижающий сопротивление течению, можно вводить в трубопровод для снижения потерь энергии на трение в материале, протекающем по трубопроводу.

Примеры реакций полимеризации, которые могут использоваться в настоящем изобретении, приведены в патенте США №6015779, который включен в данную заявку путем отсылки.

Кроме того, реакция полимеризации изомеризированных альфаолефинов по настоящему изобретению может проводиться и другими различными методами, описанными, например, в патентах США №6172151, №5449732, №5244937 и №4433123.

В соответствии с вышеизложенным были приготовлены сравнительные образцы снижающих сопротивление течению агентов, полученных из изомеризованных альфаолефинов и неизомеризованных альфаолефинов. При этом в таблицах II, III, IV, V, VI приведены примеры достижения технического результата изобретения при проведении реакции изомеризации альфаолефинов с использованием различных катализаторов цеолит 13-X, LZ-Y52, LZ-Y54, LZ-Y62 и LZ-Y82.

Результаты сравнения представлены ниже в таблицах II-VI. Сокращение "ПАО" означает полиальфаолефин. Как показано в таблицах II-VI, процентное снижение сопротивления течению для агентов, полученных из изомеризованных альфаолефиновых мономеров, т.е. альфаолефиновых мономеров, которые были изомеризованы, как описывалось выше, оказалось больше, чем процентное снижение сопротивления течению для агентов, полученных из альфаолефиновых мономеров, которые не были изомеризованы.

Как видно из таблиц II-VI, изомеризация альфаолефиновых мономеров намного повышает процентное снижение сопротивления течению и процентное увеличение потока независимо от того, какой катализатор изомеризации используется.

Как указывалось выше, представляется, что любой процесс изомеризации, преобразующий в основном все разветвленные олефины в прямолинейные, может использоваться в комбинации с любым процессом полимеризации для получения агентов, снижающих сопротивление течению. Из приведенных примеров видно, что варианты осуществления изобретения позволяют получать снижающие сопротивление течению агенты, превосходящие по своим свойствам агенты, получаемые другими способами. Описанные примеры отражают конкретные варианты осуществления изобретения, тогда как объем защищаемого изобретения определяется приводимыми ниже пунктами формулы, включая их эквиваленты.

| ТАБЛИЦА I                                      |      |                           |              |         |            |
|------------------------------------------------|------|---------------------------|--------------|---------|------------|
| ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИДЕНА С КАТАЛИЗАТОРОМ LZ-Y52 |      |                           |              |         |            |
| Время (ч)                                      | ВЧПС | г продукта/г катализатора | % винилидена | % цис-2 | Темп. (°C) |
| 0                                              | -    | -                         | 1,68         | 0,04    | -          |
| 4                                              | 2    | -                         | 0,04         | 0,10    | 48         |
| 24                                             | 2    | 48                        | 0,04         | 0,14    | 45         |
| 32                                             | 2    | -                         | 0,04         | 0,06    | 45         |
| 48                                             | 2    | 96                        | 0,10         | 0,04    | 32         |
| 72                                             | 2    | 144                       | 0,20         | 0,03    | 28         |
| 165                                            | 2    | 330                       | 0,07         | 0,04    | 42         |
|                                                | 4    | -                         | 0,24         | 0,04    | 53         |
| 200                                            | 4    | 450                       | 0,12         | 0,07    | 69         |

ТАБЛИЦА II  
(Изомеризация с катализатором 13-X)

|    | Альфаолефиновые мономеры                             | Изомеризованы (Да или Нет) | % снижения сопротивления течению (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) | % увеличения потока (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) |
|----|------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 5  | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>                      | Да                         | 31.2                                                               | 21.5                                                  |
|    | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>                      | Нет                        | 23.3                                                               | 15.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>                      | Да                         | 25.3                                                               | 16.6                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>                      | Нет                        | 17.6                                                               | 10.7                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                                      | Да                         | 32.4                                                               | 22.9                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                                      | Нет                        | 20.3                                                               | 12.7                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>                      | Да                         | 27.0                                                               | 18.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>                      | Нет                        | 19.2                                                               | 11.9                                                  |
| 10 | ТАБЛИЦА III<br>(Изомеризация с катализатором LZ-Y52) |                            |                                                                    |                                                       |
|    | Альфаолефиновые мономеры                             | Изомеризованы (Да или Нет) | % снижения сопротивления течению (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) | % увеличения потока (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) |
| 15 | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>                      | Да                         | 24.0                                                               | 15.5                                                  |
|    | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>                      | Нет                        | 23.3                                                               | 15.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>                      | Да                         | 0.0                                                                | 11.2                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>                      | Нет                        | 17.6                                                               | 10.7                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                                      | Да                         | 26.4                                                               | 17.5                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                                      | Нет                        | 20.3                                                               | 12.7                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>                      | Да                         | 0.0                                                                | 13.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>                      | Нет                        | 19.2                                                               | 11.9                                                  |
| 20 |                                                      |                            |                                                                    |                                                       |

|    | Альфаолефиновые мономеры        | Изомеризованы (Да или Нет) | % снижения сопротивления течению (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) | % увеличения потока (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) |
|----|---------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 25 | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> | Да                         | 37.7                                                               | 28.3                                                  |
|    | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> | Нет                        | 23.3                                                               | 15.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> | Да                         | 33.2                                                               | 23.7                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> | Нет                        | 17.6                                                               | 10.7                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                 | Да                         | 38.6                                                               | 29.2                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                 | Нет                        | 20.3                                                               | 12.7                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> | Да                         | 32.5                                                               | 23.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> | Нет                        | 19.2                                                               | 11.9                                                  |
| 30 |                                 |                            |                                                                    |                                                       |

|    | Альфаолефиновые мономеры        | Изомеризованы (Да или Нет) | % снижения сопротивления течению (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) | % увеличения потока (при 1.0 части/млн ПАО в гексане) |
|----|---------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 35 | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> | Да                         | 27.3                                                               | 18.3                                                  |
|    | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> | Нет                        | 23.3                                                               | 15.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> | Да                         | 23.5                                                               | 15.1                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> | Нет                        | 17.6                                                               | 10.7                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                 | Да                         | 30.6                                                               | 21.2                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                 | Нет                        | 20.3                                                               | 12.7                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> | Да                         | 21.8                                                               | 13.6                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> | Нет                        | 19.2                                                               | 11.9                                                  |
| 40 |                                 |                            |                                                                    |                                                       |
| 45 | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> | Да                         | 37.7                                                               | 28.3                                                  |
|    | C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> | Нет                        | 23.3                                                               | 15.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> | Да                         | 33.2                                                               | 23.7                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> | Нет                        | 17.6                                                               | 10.7                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                 | Да                         | 38.6                                                               | 29.2                                                  |
|    | C <sub>10</sub>                 | Нет                        | 20.3                                                               | 12.7                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> | Да                         | 32.5                                                               | 23.0                                                  |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> | Нет                        | 19.2                                                               | 11.9                                                  |
| 50 |                                 |                            |                                                                    |                                                       |

## Формула изобретения

5 1. Способ получения агента, снижающего сопротивление течению, содержащего некристаллический поли-альфа-олефин с особо высоким молекулярным весом, путем полимеризации по меньшей мере одного альфа-олефинового мономера в присутствии по меньшей мере одного катализатора, отличающийся тем, что перед полимеризацией по меньшей мере одного альфа-олефинового мономера проводят изомеризацию по меньшей мере одного альфа-олефинового мономера в присутствии по меньшей мере одного катализатора.

2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один альфа-олефиновый мономер включает по меньшей мере один из следующих мономеров: 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен или их смеси.

15 3. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один альфа-олефиновый мономер включает комбинацию 1-гексеновых и 1-додеценовых альфа-олефиновых мономеров или комбинацию 1-октеновых и 1-тетрадодеценовых альфа-олефиновых мономеров.

4. Способ получения агента, снижающего сопротивление течению, содержащего некристаллический поли-альфа-олефин с особо высоким молекулярным весом, включающий изомеризацию альфа-олефиновых мономеров с образованием изомеризованных альфа-олефиновых мономеров, причем изомеризованные альфа-олефиновые мономеры в основном не содержат разветвленных альфа-олефиновых мономеров, контакт изомеризованных альфа-олефиновых мономеров с каталитической системой в реакционной смеси, причем каталитическая система содержит по меньшей мере один катализатор и по меньшей мере один сокатализатор и полимеризацию изомеризованных альфа-олефиновых мономеров при температуре около 25°C или ниже, причем во время полимеризации по крайней мере часть изомеризованных альфа-олефиновых мономеров полимеризуется в реакционной смеси с образованием некристаллического поли-альфа-олефина с особо высоким молекулярным весом.

5. Способ по п.4, в котором альфа-олефиновые мономеры включают по меньшей мере один из следующих мономеров: 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен или их смеси.

6. Способ по п.4, в котором альфа-олефиновые мономеры включают комбинацию 1-гексеновых и 1-додеценовых альфа-олефиновых мономеров или комбинацию 1-октеновых и 1-тетрадодеценовых альфа-олефиновых мономеров.

35 7. Способ по п.4, в котором изомеризированные альфа-олефиновые мономеры полимеризуются методом полимеризации в массе.

8. Способ по п.4, в котором полимеризация альфа-олефиновых мономеров протекает таким образом, чтобы поли-альфа-олефин присутствовал в реакционной смеси в концентрации по крайней мере приблизительно 4% от веса реакционной смеси, и поли-альфа-олефин имел характеристическую вязкость не менее приблизительно 10 дл/г.

9. Способ по п.4, в котором по крайней мере один сокатализатор содержит алкилалюмооксан.

10. Способ по п.9, в котором алкилалюмооксан выбирается из группы, состоящей из метилалюмооксана и изобутилалюмооксана.

45 11. Способ по п.4, в котором по крайней мере один катализатор содержит катализатор на основе переходного металла.

12. Способ по п.11, в котором катализатор на основе переходного металла представляет собой неметаллоценовый катализатор на основе переходного металла.

13. Способ по п.12, в котором неметаллоценовый катализатор на основе переходного металла содержит треххлористый титан.

50 14. Способ по п.4, в котором по крайней мере один сокатализатор содержит галоидоуглеводород.

15. Способ по п.14, в котором галоидоуглеводород представляет собой

хлоридсодержащий галоидоуглеводород.

16. Способ по п.15, в котором хлоридсодержащий галоидоуглеводород представляет собой дихлорэтан.

5

10

15

20

25

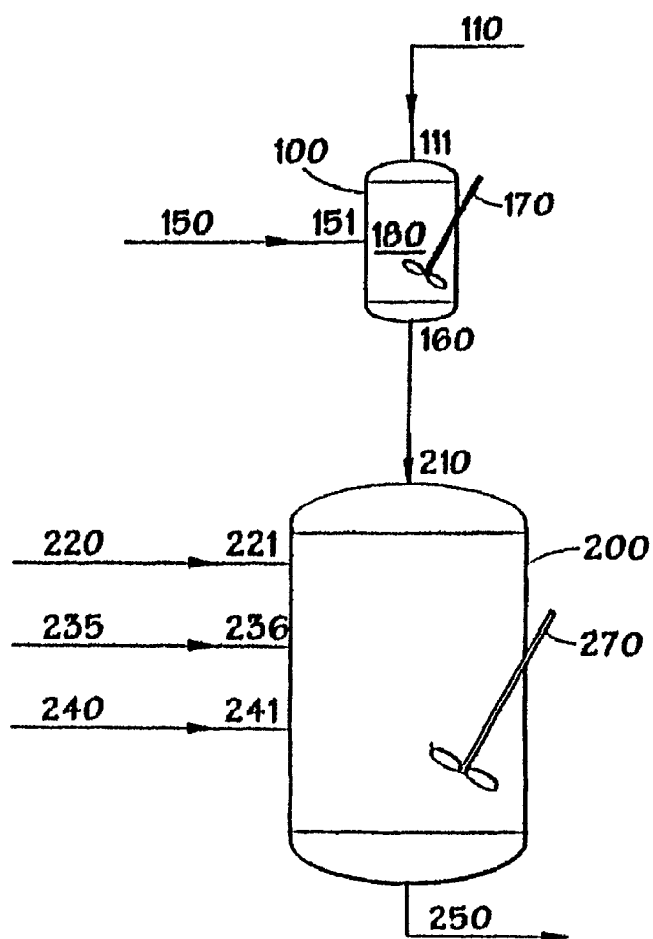
30

35

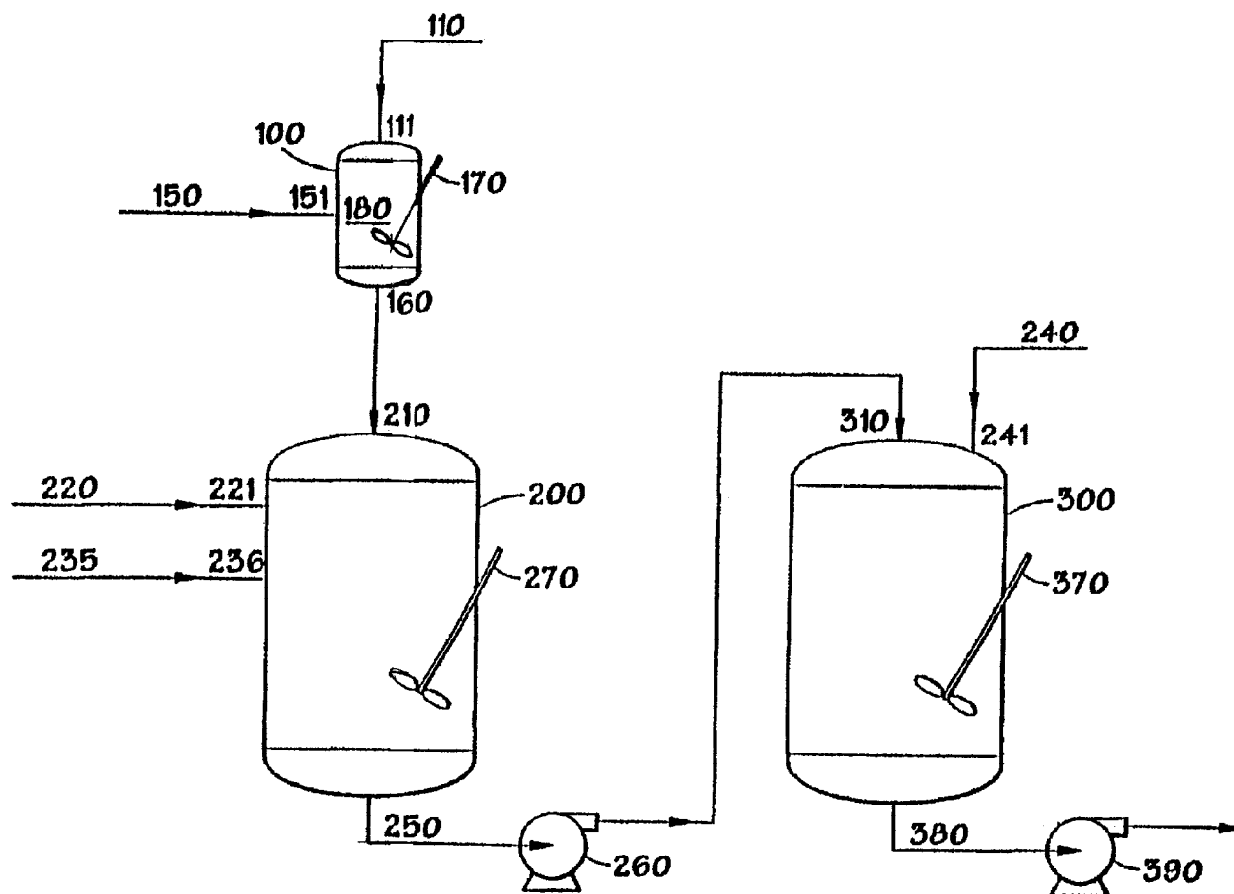
40

45

50



Фиг.2



Фиг.3