

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201990186** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.02.11

(22) Дата подачи заявки
2016.07.15

(51) Int. Cl. *C07C 2/24* (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)

(54) СПОСОБ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(86) PCT/RU2016/000443

(87) WO 2018/012997 2018.01.18

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

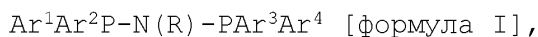
(72) Изобретатель:

**Кардаш Владислав Александрович,
Ленёв Денис Алексеевич, Липских
Максим Владимирович, Асеедо
Фореро Рафаэль (RU)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения α -олефинов олигомеризацией C_2 - C_4 -олефинов. Способ осуществляют олигомеризацией C_2 - C_4 -олефинов в присутствии каталитической системы, содержащей источник переходного металла, активатор, представляющий собой алкилалюмоксан, и соединение формулы (I)



где Ar^{1-4} являются одинаковыми или различными и выбраны из замещенных или незамещенных C_6 - C_{10} -ариллов, R выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_4 -алкилов, замещенных или незамещенных C_6 - C_{10} -ариллов, замещенных или незамещенных C_3 - C_{10} -циклоалкилов, причем олигомеризацию проводят в растворителе, представляющем собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений, предпочтительно декалин. Настоящий способ позволяет значительно увеличить активность катализатора при проведении процесса олигомеризации и, как следствие, позволяет снизить расходные нормы катализатора, а также снизить образование побочного полимерного продукта.

A1

201990186

201990186

A1

СПОСОБ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Изобретение относится к области олигомеризации олефинов с целью получения α -олефинов - в частности октена-1, используемого для производства премиальных марок линейного полиэтилена низкой плотности, полиальфаолефинов для антитурбулентных присадок, пластомеров, и гексена-1, используемого для производства линейного полиэтилена низкой и высокой плотности, полигексена и др.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Известен способ олигомеризации этилена по US 7550639 (опубл. 23.06.2009 на имя «Sumitomo Chemical Company, Limited [JP]») в среде толуола в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, лиганд с общей формулой $(\text{Ph}^1)(\text{Ph}^2)\text{P}-\text{N}(\text{R}^2)-\text{P}'(\text{Ph}^3)(\text{Ph}^4)$, где Ph^{1-4} , предпочтительно, представляют собой фенил, 2-толил, 2-этилфенил, 2-изопропилфенил, 2-фенилфенил, 2-метоксифенил и др., R^2 может представлять собой атом водорода или углеводородную группу, предпочтительно, метил, этил, изопропил или фенил. В качестве активатора используют смесь алюминийорганических соединений, а именно метилалюмоксан (МАО) совместно с триоктилалюминием. Утверждается, что добавление дополнительного соединения алюминия приводит к повышению продуктивности системы по олигомерам. Указанный способ позволяет получать продукт с содержанием гексена-1 и октена-1 до 14,4 и 46% масс., соответственно (пример 4). Очевидным недостатком данного изобретения является, образование полиэтилена в количестве 27% от жидких олигомеров (пример 4) при значительном количестве образующегося октена-1.

Известен способ олигомеризации этилена в присутствии каталитической системы, включающей соединение хрома и лиганд с общей формулой $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{R}_3)-\text{P}(\text{R}_4)-\text{NR}_5\text{R}_6$ или $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{R}_3)-\text{P}(\text{XR}_7)_2$, где $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ независимо представляют собой C_1-C_{10} алкил, C_6-C_{20} арил, C_3-C_{10} циклоалкил, аралкил, алкиларил, триалкилсилил, наиболее предпочтительно, метил, этил, изопропил,

трет-бутил, циклогексил, фенил и др., или циклические производные указанных лигандов, где по меньшей мере один Р или N атомы PNPN или PNP структур являются частью кольцевой системы, а X представляет собой атом кислорода или серы (европейская заявка EP 2832445, опубл. 04.02.2015 на имя «Linde AG [DE]» и «Saudi Basic Industries Corporation [SA]»). В качестве активатора катализатора или сокатализатора используют триметиалюминий, триэтилалюминий, MAO, модифицированный MAO (MMAO) и др. В конкретных примерах осуществления изобретения содержание алюминия составляет 7% масс. В качестве растворителя используют ароматические углеводороды (толуол, хлорбензол). Способ позволяет совместно получать гексен-1 и октен-1 с высокой селективностью и активностью катализатора. Недостатком данного способа является необходимость использования несимметричного PNPN-лиганда и модифицированного метилалюмоксана MMAO, характеризующихся сложностью и многостадийностью их синтеза. В одном из примеров осуществления изобретения (в примере 3**) процесс проводят в присутствии немодифицированного MAO, используемого в виде 10%-го раствора в толуоле. Однако по полученным результатам видно, что при использовании MAO преимущественно образуется гексен-1, т.е. преобладает процесс тримеризации. Также наблюдается низкая селективность по α -олефинам относительно общего количества получаемых C_6 и C_8 олефинов. Так в примере 3** содержание в продукте составляет 45,8 и 37,6% масс., соответственно. Селективность по C_6 -1 и C_8 -1 составляет 92,6 и 99,1%, соответственно. Кроме того, наблюдается образование большого C_6 и C_8 олефинов количества C_{10+} олигомеров (15,7% масс.). В примере С* также используют MAO в виде 10%-го раствора в толуоле, в качестве растворителя используют хлорбензол. В данном эксперименте наблюдается большее образование октенов по сравнению с гексенами (46,5 и 36,4% масс., соответственно), однако селективность по гексену-1 и октену-1 низкая (86,2 и 99%, соответственно). Также наблюдается образование большого количества олигомеров C_{10+} (15,6% масс.) и

большого количества полимерного побочного продукта (7 г относительно общей массы всех продуктов - 80 г).

Известен способ олигомеризации этилена в присутствии катализатора, включающего источник хрома, лиганд с общей формулой $(Ph_1)(Ph_2)P-N(R_2)-P'(Ph_3)(Ph_4)$, где Ph_{1-4} представляют собой фенильные группы, при этом по меньшей мере один из заместителей Ph_{1-4} является замещенным в орто-положении атомом галогена или не имеют заместителей в орто-положении, а R_2 представляет собой атом водорода, углеводородный заместитель C_1-C_{20} или силлил, и активатор (MAO) (US 7906681, опубл. 15.03.2011 на имя «Nova Chemicals (International) S. A. [CH]»). В качестве растворителя используют толуол. Способ позволяет достигать степени конверсии этилена более 80%, а также высоких значений селективности по гексену-1 и октену-1. Однако при этом используется дорогостоящий и труднодоступный дифосфиновый лиганд с атомами фтора в четырех фенильных заместителях.

Известен способ тетрамеризации этилена в присутствии катализатора, включающего источник хрома, лиганд с общей формулой $(R^1)_nAXY$ и активатор, представляющий собой алюминийорганические соединения и/или борорганические соединения (предпочтительно используют MMAO) (WO 2014/181250, опубл. 13.11.2014 на имя «Sasol Technology (Proprietary) Limited [ZA]»). Процесс проводят в среде растворителя при 80-120 °C. Лиганд $(R^1)_nAXY$ отличается тем, что содержит в своей структуре атом фосфора, включенный в фосфорсодержащий гетероцикл Y, такой, как фосфол или дибензофосфол. Новая формула лиганда увеличивает стабильность катализатора при повышенных температурах, и позволяет проводить синтез в таком режиме, что образующийся полиэтилен остается в растворе. Это позволяет проводить процесс без засорения реактора, трубопроводов, теплообменников, и прочего оборудования, и остановок на чистку. Также способ позволяет достигать высокое содержание октена-1 в продукте. В конкретных примерах осуществления изобретения содержание октена-1 достигает 68,1% масс. Однако при этом используется дорогостоящий и труднодоступный несимметричный дифосфиновый лиганд. Кроме того, наблюдается образование большого количества

олигомеров C_{10+} (до 19,5% масс.), а также при увеличении количества образующегося октена-1 наблюдается увеличение образования побочного полимерного продукта (до 13,6% масс.).

Известен способ тетрамеризации этилена в присутствии активированного катализатора при температуре 80-115°C в ходе непрерывного процесса (заявка США US2015/0080629, опубл. 19.03.2015 на имя «Sasol Technology (Proprietary) Limited [ZA]»). Активированный катализатор получают путем смешения источника хрома, дифосфинового лиганда с общей формулой $R^1R^2P^1XP^2R^3R^4$, где X может представлять собой $-N(Ar)-N(Ar)-$ (Ar - арил), $-N(Alk)-N(Alk)-$ (Alk - алкил или циклоалкил) - и др., R^1 , R^2 , R^3 , R^4 представляют собой метил, этил, пропил, изопропил, циклогексил, бензил, фенил, толил, ксилил, кумил и др. В качестве активатора катализатора используют ММАО. В качестве растворителя используют метилциклогексан. Условия процесса позволяют проводить синтез в таком режиме, что образующийся полиэтилен остается в растворе. Это позволяет проводить процесс без засорения реактора, трубопроводов, теплообменников и прочего оборудования и остановок на чистку. Недостатком данного способа является использование дорогостоящих и труднодоступных лигандов и модифицированного активатора. Также наблюдается зависимость увеличения количества образующегося побочного полимерного продукта при увеличении образования октена-1.

Известен способ тетрамеризации этилена в присутствии катализатора, включающего источник хрома, лиганд с общей формулой $(Ar^1)(Ar^2)P-N(R)-P'(Ar^3)(Ar^4)$, где R представляет собой водород, алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил и др., Ar^{1-4} , предпочтительно фенил или замещенный фенил, и металлсодержащий активатор. В качестве активатора используют ММАО (US 8461406, опубл. 11.06.2013 на имя «Sasol Technology (PTY) Limited [ZA]»). После кратковременной преактивации катализатора в присутствии этилена в реакторе 1 его дополнительно разбавляют растворителем в реакторе 2 с целью снижения концентрации алюминия и хрома с резким ростом удельной активности и высокой селективности по жидким олигомерам в

противовес полиэтилену. В качестве растворителя используют алифатические углеводороды, которые могут содержать циклические соединения и их производные. В конкретных примерах осуществления изобретения селективность по гексену-1 и октену-1 составляет 15 и 69,3% масс., соответственно. Недостатками данного способа являются повышенная металлоемкость за счет использования двух реакторов. Также высокое содержание октена-1 в продукте достигается только при использовании модифицированного метилалюмоксана ММАО и метилциклогексана в качестве растворителя. В описании изобретения приведены также примеры с использованием МАО и толуола в качестве растворителя, однако содержание октена-1 в продукте составляет 0,5-8,5% масс., т.е. преобладает процесс тримеризации.

Известен способ тетрамеризации этилена в присутствии каталитической системы, получаемой путем смешения источника хрома и лиганда с общей формулой $(Ar^1)(Ar^2)P-N(R)-P'(Ar^3)(Ar^4)$, где R представляет собой атом водорода, углеводородную группу, углеводородную группу, содержащую гетероатом, или галоген, Ar^{1-4} представляют собой фенил, толил, ксиллил, бензил, кумил и др. (US 8859696, опубл. 14.10.2014 на имя «Sasol Technology (PTY) Limited [ZA]»). В качестве активатора катализатора используют борорганические соединения с общей формулой $[(R)_xL^+-H]^+[B(R^4)_4]^-$ в сочетании с соактиватором (триалкилалюминием), либо только алюминийорганические соединения (модифицированный метилалюмоксан (ММАО) и др.). Также в реакционную массу добавляют цинксодержащее соединение, представляющее собой галогениды цинка, оксигенаты цинка, алкилаты цинка и др., с целью снизить количество образующегося полиэтилена. Недостатком данного способа является необходимость использования дополнительного активатора и соактиватора каталитической системы. Также в описании изобретения не указаны данные селективности по октену-1 и гексену-1, а указана только общая селективность по октену-1, гексену-1.

Кроме того, в способах, раскрытых в US20150080629, US 8461406, US 8859696, описано использование растворимого в алифатических растворителях модифицированного метилалюмоксана

ММАО, т.е. метилалюмоксана, содержащего C_2-C_{20} алкильные группы, например, изобутильные или октильные (ММАО-4А и ММАО-12А, Akzo Nobel). Способы приготовления ММАО отличаются повышенной сложностью, стадийностью, а также требуют использования дополнительного алюминийорганического соединения, помимо триметилалюминия. Так в случае гидролитического получения ММАО, например, сначала требуется провести гидролиз длинноцепного триалкилалюминия, затем добавить к реакционной смеси триметилалюминий, и затем уже провести дополнительный гидролиз полученной смеси, причем повторить данную операцию несколько раз, как описано в заявке EP1352913 (опубл. 15.10.2003 на имя «Tosoh Finechem Corp. [JP]»).

Наиболее близким к разрабатываемому способу является способ тетрамеризации олефинов, описанный в заявке WO2004056479 (опубл. 08.07.2004 на имя «Sasol Technology (PTY) LTD [ZA]»). Процесс проводят в присутствии каталитической системы, включающей источник хрома, лиганд с общей формулой $(R^1)(R^2)P-N(R^5)-P(R^3)(R^4)$, где R^{1-4} независимо представляют собой бензил, фенил, толил, ксиллил, нафтил, метил, этил, пропил, бутил и др., а R^5 представляет собой атом водорода, алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил, галоген и др., и активатор, в качестве которого используют МАО. Способ позволяет достигать содержания тетрамера в продукте 30% масс. и более.

Однако использование доступного немодифицированного метилалюмоксана имеет ряд ограничений, в частности использование только ароматических растворителей, т.к. немодифицированный МАО не растворяется в алифатических и циклоалифатических растворителях. В свою очередь использование ароматических растворителей приводит к снижению устойчивости каталитической системы. Кроме того, продукты, полученные с использованием немодифицированного МАО в среде ароматических растворителей, имеют ограниченное применение вследствие того, что ароматические растворители являются высокотоксичными и могут присутствовать в следовом количестве в продукте. Как показано в WO2004056479 каталитическая система PNP-МАО-Cr характеризуется высокой активностью (20000-500000 г/г $Cr^*ч$) как в толуоле, так и в

циклогексане (примеры 2, 22). В проверочных экспериментах, проведенных авторами заявляемого изобретения, не удалось воспроизвести результаты примеров 2, 22 (таблица 1, активности 600–2700 г/г Cr*ч) (см. проверочные эксперименты (Примеры 5 и 6)). Полученные в рамках проверочных экспериментов результаты также согласуются с данными, приведенными в статье Rosenthal et.al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 297 (2009) 1–8. В ней также приведены существенно более низкие активности для толуола с использованием Cr-PNP-MAO (1000–2000 г/г Cr*ч). Кроме того, было обнаружено, что в толуоле образуются значительные количества суспензии полиэтилена (до 50% выхода), особенно при использовании каталитической системы со временем хранения 60 мин и более.

Таким образом, известные способы олигомеризации этилена с целью совместного получения гексена-1 и октена-1 характеризуются необходимостью использования каталитических систем, состоящих из труднодоступных, дорогостоящих лигандов и активаторов, таких как модифицированный MAO, синтез которых отличается сложностью и многостадийностью. При этом использование немодифицированного MAO приводит к преимущественному протеканию реакции тримеризации (образование гексена-1) по сравнению с тетрамеризацией (образование октена-1).

Кроме того для указанных способов по мере увеличения в конечном продукте октена-1 наблюдается увеличение образования побочных продуктов, таких как C₁₀₊ и/или полимер.

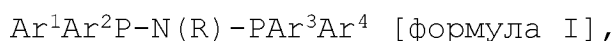
Таким образом, существует потребность в разработке эффективного способа олигомеризации C₂–C₄ олефинов для получения α-олефинов, в частности совместной три- и тетрамеризации этилена с получением гексена-1 и октена-1, в присутствии относительно недорогих и легко синтезируемых лигандов, таких как симметричные незамещенно-фенилфосфиновые лиганды типа (Ph₂P)₂NR (PNP), и активаторов, таких как немодифицированный MAO.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение предлагает способ получения α-олефинов олигомеризацией C₂–C₄ олефинов, а именно способ

совместного получения гексена-1 и октена-1, характеризующегося высокой производительностью и пониженным образованием побочных продуктов.

Способ получения α -олефинов осуществляют посредством олигомеризации C_2-C_4 олефинов в присутствии каталитической системы, содержащей источник переходного металла, активатор, представляющий собой алкилалюмоксан, и соединение формулы (I),



где Ar^{1-4} являются одинаковыми или различными, и выбраны из замещенных или незамещенных C_6-C_{10} арилов, R выбран из линейных или разветвленных C_1-C_4 алкилов, замещенных или незамещенных C_6-C_{10} арилов, замещенных или незамещенных C_3-C_{10} циклоалкилов.

Процесс олигомеризации проводят в растворителе, который представляет собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений.

Настоящий способ позволяет значительно увеличить активность катализатора (до 78000 г олефинов/г металла *ч) при проведении процесса олигомеризации и, как следствие, позволяет снизить расходные нормы катализатора. Кроме того, способ позволяет повысить производительность процесса получения гексена-1 и октена-1, а также снизить образование побочного полимерного продукта (до 1% от общего выхода продуктов реакции).

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что увеличению активности каталитической системы олигомеризации C_2-C_4 олефинов и снижению образования побочного полимерного продукта способствует использование растворителя, представляющего собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений. Использование подобного растворителя в процессе олигомеризации повышает активность катализатора, используемого при олигомеризации, и повышает его селективность относительно образования α -олефинов, в частности гексена-1 и октена-1. В качестве бициклического соединения может быть использован декалин (декагидронафталин, бицикло[4.4.0]декан) и его производные.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура1. Спектр ПМР PNP-лиганда для тетрамеризации этилена
ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения α -олефинов посредством олигомеризации C_2 - C_4 олефинов в присутствии каталитической системы в растворителе, представляющем собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений.

Бициклическое соединение, используемое в качестве растворителя, может представлять собой декалин или его производные. Декалин может быть в виде цис-декалина, транс-декалина, либо их смеси в любом подходящем соотношении. Декалин может содержать не более 30% масс. примесей, а именно инертных к каталитической системе, например, таких, как алкилпроизводные декалина - 1-метилдекалин, 2-метилдекалин, этилдекалины, пропилдекалины, бутилдекалины и другие алкил- и изоалкилпроизводные; пергидроиндан (бицикло[4.3.0]нонан), пергидроазулен (бицикло[5.3.0]декан) и их алкилпроизводные, и другие.

Источниками вышеуказанных бициклических соединений и их производных, в частности, декалина, пергидроиндана, пергидроазулена и их производных, является каменноугольная смола, а также тяжелая смола пиролиза. В них содержатся нафталин, алкилнафталины, инден и азулен, которые исчерпывающим гидрированием на благородных металлах можно превратить в соответствующие пергидро-производные. Тетрагидронафталин (тетралин) -многоатомный продукт неполного гидрирования нафталина, используемый как растворитель для бурого угля, а декалин является побочным продуктом производства тетралина.

Авторами впервые было обнаружено, что декалин способствует активной олигомеризации, а именно тримеризации и тетрамеризации в присутствии MAO.

Предлагаемый способ олигомеризации олефинов, включает взаимодействие в условиях олигомеризации, сырья, содержащего α -олефин, в присутствии катализатора, включающего источник переходного металла, P-N-P лиганд и активатор - алкилалюмоксан. При этом указанное взаимодействие осуществляют в среде декалина.

Предлагаемый способ может быть использован для различных процессов олигомеризации, в том числе для олигомеризации олефинов, например, тримеризации и тетрамеризации C_2-C_4 олефинов, например этилена.

Как представлено выше процесс олигомеризации осуществляется в присутствии катализатора, включающего источник переходного металла, P-N-P лиганд и активатор – алкилалюмоксан.

В качестве переходного металла могут быть использованы Ti, Zr, Hf, Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Pt и др., или их комбинации. Предпочтительно в качестве переходного металла используют хром (Cr), титан (Ti), цирконий (Zr). Наиболее предпочтительно в качестве переходного металла используют хром (Cr).

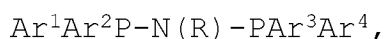
В качестве источников переходного металла могут быть использованы органические и/или неорганические соединения. Степень окисления металла зависит от используемого металла. В целом, источник металла представляет собой соединение с общей формулой MeX_n , где Me представляет собой переходный металл, выбранный из группы, включающей Ti, Zr, Hf, Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Pt и др., или их комбинации, X могут быть одинаковыми или различными, а n представляет собой целое число от 1 до 6. X могут быть органическими или неорганическими заместителями. Органические X заместители могут содержать от 1 до 20 атомов углерода и представлять собой алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонат, аминогруппу, амидогруппу и др. Подходящими неорганическими X заместителями являются галогениды, сульфаты, оксиды переходных металлов и др.

Примеры источников переходных металлов включают, но не ограничиваются ими: хлорид титана (III), хлорид титана (IV), бутоксид титана (IV), изопропоксид титана (IV), хлорид циркония (IV), оксихлорид циркония (IV), бутоксид циркония (IV), этилгексаноат кобальта (II), хлорид гафния (IV), хлорид никеля (II), хлорид железа (III), этилгексаноат кобальта (II), хлорид палладия (II), гексахлороплатинат (IV) водорода, и др.

При использовании хрома в качестве переходного металла источники хрома могут представлять собой органические и/или неорганические соединения хрома. Степень окисления хрома в

соединениях может варьироваться и составлять 0, +1, +2, +3, +4, +5 и +6. В целом, источник хрома представляет собой соединение с общей формулой CrX_n , где X могут быть одинаковыми или различными, а n представляет собой целое число от 1 до 6. X могут быть органическими или неорганическими заместителями. Органические X заместители могут содержать от 1 до 20 атомов углерода и представлять собой алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонат, аминогруппу, амидогруппу и др. Подходящими неорганическими X заместителями являются галогениды, сульфаты, оксиды хрома и др. Примеры источников хрома включают хлорид хрома (III), ацетат хрома (III), трис-этилгексаноат хрома (III), ацетилацетонат хрома (III), пирролид хрома (III), ацетат хрома (II), диоксид дихлорид хрома (IV) (CrO_2Cl_2) и др.

P-N-P лиганд, входящий в состав каталитической системы может быть представлен общей формулой



где

Ar^{1-4} могут быть одинаковыми или различными и представлять собой замещенные или незамещенные C_6 - C_{10} арилы, например, фенил, толил, этилфенил, кумил, нафтил, наиболее предпочтительно алкиларил без о-замещения, в частности, п-толил, м-этилфенил, незамещенный фенил,

R представляет собой линейные или разветвленные C_1 - C_4 алкилы, замещенные или незамещенные C_6 - C_{10} арилы, замещенные или незамещенные C_3 - C_{10} циклоалкилы, например, метил, этил, пропил, бутил, изо-бутил, бензил, аллил, наиболее предпочтительно алкил с одним α -разветвлением, например, изопропил, втор-бутил, циклоалкилы, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил, и др.

P-N-P лиганд может быть получен путем взаимодействия алкиламина и диарилхлорфосфина(ов) в присутствии основания.

В качестве активатора, используемого для алкилирования переходного металла с образованием алкилметалла и образования противоиона (алюмината) для катионного комплекса переходного

металла, используют немодифицированные алкилалюмоксаны. Предпочтительно используют немодифицированный метилалюмоксан (алюмоксан). Более предпочтительно используют MAO в виде 10%-ого раствора в толуоле. Однако, исходя из литературных данных использование других алюмоксанов (этилалюмоксан, изобутилалюмоксан) менее предпочтительно ввиду их меньшей ионизирующей способности. (D.B. Malpass, *Commercially Available Metal Alkyls and Their Use in Polyolefin Catalysts*, p.13 (part 1.5.4), in: *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts* Ed. by Ray Hoff and Robert T. Mathers 2010 John Wiley & Sons, Inc.)

Каталитическая система, включающая источник хрома, P-N-P лиганд и алкилалюмоксан, может быть получена путем смешения источника хрома и P-N-P лиганда, при этом смешение предпочтительно осуществлять при воздействии ультразвука с целью гомогенизации каталитической системы, с последующим смешением полученной смеси с алкилалюмоксаном. Металлорганический катализатор может быть гомогенным или гетерогенным.

Соотношения компонентов каталитической системы могут варьироваться. Молярное соотношение переходный металл: P-N-P лиганд: алюминий может составлять 1: 0,1-10: 10-5000, предпочтительно 1: 0,5-2: 100-1000, более предпочтительно 1:0,6-1,5: 200-500.

Смешение источника металла и P-N-P лиганда может осуществляться в растворителях, растворяющих как источник металла, в частности хрома, так и лиганд. Такими растворителями могут служить как ароматические, так и алифатические, и циклоалифатические растворители, в том числе: бензол, толуол, этилбензол, ксилол, мезитилен, кумол, и другие ароматические растворители, однако более предпочтительно использовать толуол или этилбензол, так как катализатор, приготовленный с использованием этих растворителей, проявляет большую стабильность.

Для продления срока хранения, металлорганический катализатор, приготовленный вышеописанным способом,

предпочтительно хранить в условиях низких температур, предпочтительно не выше минус 78 °С.

Концентрация катализатора в указанных растворителях находится в диапазоне от 1 до 15 моль/л, предпочтительно от 3 до 10 моль/л, более предпочтительно от 5 до 8 моль/л.

Каталитическая система, полученная вышеописанным способом перед введением в реактор олигомеризации смешивается с растворителем, представляющим собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений, например декалин, в массовом соотношении металлорганический катализатор: растворитель от 1:100 до 1:10000, предпочтительно от 1:150 до 1:5000, наиболее предпочтительно 1:200-1:2000.

Наряду с вышеописанными компонентами каталитической системы в процессе олигомеризации могут быть дополнительно использованы одно или несколько соединений цинка. Они могут быть непосредственно добавлены в каталитическую систему на стадии ее приготовления или отдельно в реактор олигомеризации. Соединение цинка может быть использовано в качестве активатора каталитического центра, в частности хрома. Соединение цинка может представлять собой цинк ($Zn(0)$), алкилцинковые соединения, в частности, диалкилцинковые соединения, например, диметилцинк, диэтилцинк, дибутилцинк, арилцинковые соединения, например, дифенилцинк, дитолилцинк, амиды цинка, например, пирролид цинка или цинкпорфириновые комплексы, такие как цинк-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин, оксигенаты цинка, например, формиат цинка, ацетат цинка, 2-этилгексаноат цинка, галогениды цинка, например, безводный хлорид цинка, или их комбинации. Предпочтительно использование соединений цинка, растворимых в растворителях, используемых в процессе олигомеризации, в частности в декалине. Соединение цинка может быть использовано в виде раствора.

Соотношения компонентов каталитической системы, в том числе и соединения цинка, могут варьироваться. Мольное соотношение алюминий: переходный металл может составлять от 10:1 до 5000:1, от 100:1 до 1000:1, наиболее предпочтительно от 200:1 до 500:1.

Мольное соотношение лиганд: переходный металл может варьироваться от 2:1 до 1:2, предпочтительно, от 1,5:1 до 1:1,5. Мольное соотношение цинк: переходный металл может варьироваться и составлять от 2:1 до 1000:1, предпочтительно от 20:1 до 200:1.

Время между приготовлением каталитической системы и вводом ее в реактор должно составлять не более 60 мин, предпочтительно 20 мин, наиболее предпочтительно 5 мин. Ограничение времени между приготовлением каталитической системы и вводом ее в реактор является предпочтительным, так как это позволит минимизировать образование больших количеств полимера.

В качестве сырья для получения α -олефинов могут быть использованы олефины, представляющие собой этилен (этен), пропилен (пропен) и бутилен (бутен). В предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве исходного олефина используют этилен.

Процесс олигомеризации олефинов проводят с целью получения высших олефинов. Промышленно важными процессами являются процессы получения альфа-олефинов (α -олефинов). α -Олефины представляют собой соединения с двойной углерод-углеродной связью (C=C) в альфа-положении. α -Олефины, получаемые в процессе олигомеризации могут включать различные C₅-C₄₀ олефины и их смеси. Например, α -олефины, полученные в процессе олигомеризации, могут представлять собой пентен-1, гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1, ундецен-1, додецен-1, высшие α -олефины, или их смеси. Предпочтительно процесс олигомеризации представляет собой процесс три- и/или тетрамеризации этилена с получением гексена-1 и/или октена-1.

Настоящий способ получения α -олефинов олигомеризацией C₂-C₄ олефинов осуществляют в любом реакторе, известном из уровня техники. Каталитическую систему, смешанную с растворителем, представляющим собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений, в частности декалин, вводят в реактор. Затем в реактор вводят C₂-C₄ олефин, и необязательно водород в качестве разбавителя, и осуществляют олигомеризацию с получением α -олефинов.

Процесс олигомеризации может быть осуществлен в любом из реакторов, известных из уровня техники. Подходящими реакторами являются реактор с мешалкой непрерывного действия, реактор периодического действия, реактор идеального вытеснения, трубчатый реактор. Реактор может представлять собой газожидкостной реактор, например автоклав с мешалкой, барботажную колонну (барботажный реактор) с прямо- или противотоком подачи газа и жидкости, а также барботажный газлифтный реактор.

В предпочтительном варианте осуществления способа, когда процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации и тетрамеризации C_2-C_4 олефина, в частности этилена, с получением гексена-1 и октена-1, давление C_2-C_4 олефина могут варьировать в интервале от 1 до 200 бар, предпочтительно от 5 до 100 бар, наиболее предпочтительно, от 20 до 60 бар. Предпочтительно увеличивать давление для увеличения скорости олигомеризации.

Температура процесса олигомеризации может изменяться в диапазоне от 0 до 160 °C, предпочтительно от 30 до 120°C. Наиболее предпочтительно поддерживать температуру в реакторе в диапазоне от 40 до 80°C. При такой температуре побочный полимерный продукт, в частности полиэтилен, будет осаждаться из раствора и выводится из ректора в виде суспензии, а каталитическая система будет наиболее активной и селективной. Проведение процесса олигомеризации при более высоких температурах (выше 80 °C) может привести к дезактивации каталитической системы.

В соответствии с предлагаемым способом время реакции может варьироваться. Время реакции может быть определено как время пребывания сырья и растворителя в реакционной зоне олигомеризации. При использовании проточных реакторов непрерывного действия время реакции может быть определено как среднее время пребывания. Время реакции может варьироваться в зависимости от используемого в качестве сырья олефина, температуры реакции, давления и других параметров процесса. В вариантах осуществления способа время реакции не превышает 1 день. Время реакции может быть менее чем 12 ч, менее, чем 6 ч, менее, чем 3 ч, менее чем 2 ч, менее чем, 1 ч, менее, чем 30

мин, менее, чем 15 мин, менее, чем 10 мин, менее, чем 5 мин, менее, чем 3 мин, менее, чем 2 мин, менее, чем 1 мин, менее, чем 30 с, менее, чем 15 с, менее, чем 10 с, менее, чем 5 с, менее, чем 3 с, менее, чем 1 с. Наиболее предпочтительное время реакции от 30 мин до 60 мин.

Согласно предлагаемому способу олефин и каталитическая система могут контактировать с водородом, который подают в реактор олигомеризации и используют в качестве разбавителя. Водород может ускорять реакцию олигомеризации и/или увеличивать активность металлорганического катализатора. Кроме того, водород может приводить к уменьшению количества образуемого в качестве побочного продукта полимера и ограничивать осаждение полимера на стенках оборудования.

В качестве растворителя в процессе олигомеризации используют растворитель, представляющий собой бициклическое соединение - декагидронафталин (декалин). Предпочтительным является использование декалина, отчищенного от примесей тетралина и с содержанием ароматических углеводородов не более 2% масс. Декалин может представлять собой смесь цис- и транс-декалина в различных соотношениях. Массовое соотношение цис- и транс-декалина может составлять от 1:99 до 99:1, предпочтительно от 2:98 до 98:2, наиболее предпочтительно от 3:97 до 50:50.

Очистка декалина от примесей тетралина может быть осуществлена путем сернокислотной обработки согласно методике, предложенной, например, в заявке US 2007/0156003.

Процесс олигомеризации олефинов осуществляют в отсутствии воды и кислорода. Наличие воды и кислорода может привести к гидролизу и окислению металлорганических соединений в низших степенях окисления, что приведет к полной или частичной дезактивации катализатора.

Согласно предлагаемому способу поток, выходящий из реактора, может содержать металлорганический катализатор, различные продукты, побочные продукты, растворитель, а также полимеры, которые могут образоваться в процессе олигомеризации.

Поток, выходящий из реактора, может быть обработан дезактивирующим агентом. Подходящими дезактивирующими агентами,

известными из уровня техники, являются вода, спирты, амины, аминоспирты, или их смеси. В качестве спиртов могут быть использованы метанол, этанол, н-пропанол, изо-пропанол, н-бутанол, изо-бутанол, трет-бутанол, 2-этилгексанол, или их смеси. Примерами подходящих аминов являются аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, три-н-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-н-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин, и их смеси. Примеры аминоспиртов включают этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол, или их смеси. Согласно предлагаемому способу в качестве дезактивирующего агента может быть использована вода.

Дополнительно поток, выходящий из реактора, может быть охлажден путем пропускания его, например, через теплообменник. Охлаждение потока, выходящего из реактора, может включать смешение горячего выходящего потока с охлажденным выходящим потоком. Охлаждение выходящего потока осуществляют до температуры в диапазоне от 100°C до 20 °C, предпочтительно до температуры менее, чем 95 °C, менее, чем 90 °C, менее, чем 85 °C, менее, чем 80 °C, менее, чем 75 °C, менее, чем 70 °C, менее, чем 65 °C, менее, чем 60 °C, менее, чем 55 °C, менее, чем 50 °C, менее, чем 45 °C, менее, чем 40 °C, менее, чем 35 °C, менее, чем 30 °C, менее, чем 25 °C. Охлаждение выходящего потока могут осуществлять до температуры окружающей среды, например, в диапазоне от 20 до 25 °C. Выбор температуры, до которой охлаждают выходящий поток, осуществляют с учетом того, чтобы контролировать осаждение полимера из растворителя. Так, охлаждение потока можно производить в отстойнике, из которого производится периодическая выгрузка суспензии полиолефина.

Настоящий способ позволяет значительно увеличить активность катализатора (до 78000 г олефинов/г металла *ч) при проведении процесса олигомеризации и, как следствие, позволяет снизить расходные нормы катализатора. При производительности системы по олефинам 1000 кг/ч расход катализатора в пересчете на переходный

металл составляет не более 12-27,8 г/ч Кроме того, способ позволяет повысить производительность процесса получения гексена-1 и октена-1, а также снизить образование побочного полимерного продукта (до 1% от общего выхода продуктов реакции).

Далее изобретение будет проиллюстрировано следующими примерами.

ПРИМЕРЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В качестве исходного сырья используют метилалюмоксан (10%-ый раствор в толуоле), фосген (10%-ый раствор в толуоле), ацетилацетонат хрома (III) (Aldrich), циклогексиламин, дифенилфосфин (Acros Organics).

PNP-лиганд (спектр ПМР представлен на Фиг..1) синтезируют из циклогексиламина и дифенилхлорфосфина по методике, описанной в [Cooley N. A., Green S. M., and Wass D. F. Nickel Ethylene Polymerization Catalysts Based on Phosphorus Ligands // Organometallics 2001. Vol. 20. P. 4769-4771.].

Дифенилхлорфосфин получают из дифенилфосфина и фосгена аналогично методике, описанной в [Henderson W.A. Jr., Buckler S. A., Day N. E., Grayson M. Preparation of Alkyl Chlorophosphines // J. Org. Chem. 1961. Vol. 26. P.4770-4771].

Пример 1. Синтез PNP - лиганда

В атмосфере азота, в колбу с раствором циклогексиламина (1,9 г, 19,3 ммоль, 1 экв) и триэтиламина (3,9 г, 38,5 ммоль, 2 экв) в 100 мл дихлорэтана вносят дифенилхлорфосфин (8,5 г, 38,6 ммоль, 2 экв). Реакционную смесь перемешивают в течение 20 часов при комнатной температуре. Добавляют 50 мл воды, перемешивают и на делительной воронке отделяют органический слой (раствор в дихлорэтано), который отфильтровывают через Celite 500. Затем упаривают растворитель, в полученную медообразную массу добавляют 30 мл метанола, охлаждают до выпадения белых кристаллов. Осадок отфильтровывают и сушат при комнатной температуре в вакууме. В результате получают белый кристаллический осадок (3,7г). Анализ ^{31}P ЯМР 50.7 м.д. уш., ^1H ЯМР - Фиг. 1.

Пример 2. Олигомеризация с МАО в среде декалина

PNP-лиганд (179,8 мг, 0,385 ммоль), ацетилацетонат хрома(III) (67,1 мг, 0,192 ммоль) смешивают в толуоле (5 мл) при воздействии ультразвука. Добавляют MAO в толуоле (25,5 мл, 38,5 ммоль), и сразу после смешения сине-зеленый раствор используют в качестве источника активного катализатора. Отбирают 3 мл катализатора, смешивают со 150 мл сухого декалина в азотном боксе.

Полученную смесь переносят в вакуумированный реактор Parr на 250 мл за счет перепада давления при 50 °С. В реактор дозируют водород (1 атм) и термостатируют содержимое при перемешивании (800 об/мин) за счет циркуляции теплоносителя в рубашке реактора до стабилизации температуры внутри диапазона 57–62 °С. Затем в реактор непрерывно дозируют этилен, доводя общее давление до 31 бар, и продолжают дозирование при постоянном давлении по мере расходования газа (Т 60–70°С), при этом осуществляют перемешивание реакционной массы. По истечении 30–60 мин дозирование этилена прекращают, смесь охлаждают до 40 °С, дегазируют, и сливают реакционную смесь через нижний шаровый кран. Затем жидкую фазу анализируют (ГХ, ГХ-МС).

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Пример 3. Олигомеризация с MAO в среде декалина, очищенного от примеси тетралина

Процесс проводят по методике, описанной в примере 2, за исключением того, что время процесса составляет 15 мин, а в качестве растворителя используют декалин, очищенный от примеси тетралина.

Очистку декалина осуществляют следующим образом.

Технический декалин (1,5 л), содержащий примеси этилбензола (0,5%), бутилбензола (0,5%), индана (0,5%), тетралина (6%), смешивают с химически чистой 96%-ой серной кислотой (1 л) и интенсивно перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. После этого, перемешивание останавливают, наблюдают расслоение полученной смеси. Верхний слой отделяют, промывают его в делительной воронке 10% водным раствором гидрокарбоната натрия 2 раза по 500 мл и дистиллированной водой до pH 6–7.

Затем органическую фазу сушат над сульфатом натрия и перегоняют над расплавленным натрием.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Пример 4. Олигомеризация с MAO в среде декалина, очищенного от примеси тетралина со сниженным содержанием толуола

Очистку используемого в данном примере декалина проводят согласно методике, описанной в примере 3.

PNP-лиганд (179,8 мг, 0,385 ммоль), ацетилацетонат хрома(III) (67,1 мг, 0,192 ммоль) смешивают в толуоле (5 мл) при воздействии ультразвука. Добавляют MAO в толуоле (25,5 мл, 38,5 ммоль), затем 20 мл декалина, и отгоняют 20 мл толуола в вакууме. Сине-зеленый раствор используют в качестве источника активного катализатора. Отбирают 3 мл катализатора, смешивают со 150 мл сухого декалина в азотном боксе.

Процесс олигомеризации проводят по методике, описанной в примере 2.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Пример 5. Олигомеризация с MAO в среде толуола (сравнительный эксперимент согласно примеру 2 по прототипу WO2004/056479)

Процесс проводят по методике, описанной в примере 2 согласно WO2004/056479, за исключением того, что в качестве растворителя используют толуол, а в качестве лиганда используют соединение с формулой (фенил)₂P-N(циклогексил)-P(фенил)₂.

Раствор 29,0 мг P-N-P лиганда (0,073 ммоль) в 5 мл толуола добавляют в сосуд Шленка, содержащего 12,4 мл раствора CrCl₃(тетрагидрофуран)₃ (0,033 ммоль) в 15 мл толуола. Полученный раствор перемешивают в течение 5 мин при комнатной температуре и переносят в реактор Parr на 250 мл, содержащий смесь толуола и MAO (9,9 ммоль) при 80 °C. Далее в реактор начинают дозировать этилен. В реакторе поддерживают температуру 85 °C, давление этилена поддерживают 30 бар. Реакционную массу перемешивают со скоростью 1100 об/мин. По истечении 60 мин дозирование этилена прекращают, реакционную массу охлаждают до температуры 40 °C, дегазируют. Далее реакционную массу обрабатывают дезактивирующим агентом - этанолом и 10%-ым водным раствором соляной кислоты

(HCl). Образец полученной смеси высушивают над безводным сульфатом натрия и анализируют методом газовой хроматографии (ГХ). В качестве внутреннего стандарта для анализа используют гептан.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Пример 6. Олигомеризация с МАО в среде циклогексана (сравнительный эксперимент согласно примеру 22 по прототипу WO2004/056479)

Процесс проводят по методике, описанной в примере 22 согласно WO2004/056479, за исключением того, что ацетилацетонат хрома(III) в реакционную систему вводят в виде раствора в толуоле, т.к. он не растворим в циклогексане. Также в качестве лиганда используют соединение с формулой (фенил)₂P-N(циклогексил)-P(фенил)₂.

Раствор 5,8 мг P-N-P лиганда (0,014 ммоль), полученного в примере 1, в 10 мл циклогексана добавляют в сосуд Шленка, содержащего раствор 3,5 мг ацетилацетоната хрома (III) (0,01 ммоль) в 10 мл толуола. Полученный раствор перемешивают в течение 5 мин при комнатной температуре. Далее указанный раствор и 7%-ый раствор МАО (2 ммоль) в толуоле за счет перепада давления добавляют в реактор Parr на 250 мл, содержащий циклогексан (170 мл) при 45 °С. Далее в реактор начинают дозировать этилен. В реакторе поддерживают температуру 45 °С, давление этилена поддерживают 45 бар, при этом осуществляют перемешивание реакционной массы. По истечении 39 мин дозирование этилена прекращают, реакционную массу охлаждают до температуры 40 °С, дегазируют. Далее реакционную массу обрабатывают дезактивирующим агентом – этанолом и 10%-ым водным раствором соляной кислоты (HCl). Образец полученной смеси высушивают над безводным сульфатом натрия и анализируют методом газовой хроматографии (ГХ). В качестве внутреннего стандарта для анализа используют гептан.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Пример 7. Олигомеризация с МАО в присутствии диэтилцинка в среде декалина, очищенного от примеси тетралина

PNP-лиганд (89,9 мг, 0,192 ммоль), ацетилацетонат хрома(III) (67,1 мг, 0,192 ммоль) смешивают в толуоле (5 мл) при воздействии ультразвука. Добавляют MAO в толуоле (40 мл, 60,4 ммоль), и сразу после смешения сине-зеленый раствор используют в качестве источника активного катализатора. Отбирают 3 мл катализатора, смешивают со 150 мл сухого растворителя (декалина) и добавляют 1М раствор диэтилцинка в гексане (0,38 мл, 0,38 ммоль) в азотном боксе.

Затем смесь переносят в вакуумированный реактор Parr на 250 мл за счет перепада давления при 45 °С. В реактор дозируют водород (1 атм) и термостатируют содержимое при перемешивании (800 об/мин) за счет циркуляции теплоносителя в рубашке реактора до стабилизации температуры внутри диапазона 43-47 °С. Затем в реактор непрерывно дозируют этилен, доводя общее давление до 41 бар, и продолжают дозирование при постоянном давлении по мере расходования газа (Т 45-50°С), при этом осуществляют перемешивание реакционной массы. По истечении 30 мин дозирование этилена прекращают, смесь охлаждают до 30 °С, дегазируют, и сливают реакционную смесь через нижний шаровый кран. Затем жидкую фазу анализируют (ГХ).

Очистку декалина осуществляют согласно методике, описанной в примере 3.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Пример 8. Олигомеризация с MAO в среде декалина, очищенного от примеси тетралина, с использованием каталитической системы с временем хранения 2 ч

Процесс проводят по методике, описанной в примере 2, за исключением того, что каталитическую систему перед смешением с растворителем предварительно выдерживают в течение 2 ч в атмосфере азота.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Пример 9. Синтез бутилиндена.

К раствору индена (87 г, 0,75 моль) в ТГФ (216 г) и циклогексане (400 г) добавляют бутиллитий (2,5 М, 300 мл) при охлаждении льдом в течении 2 ч, отогревают до комнатной

температуры в течение 1 ч, затем добавляют раствор бутилбромид (102,8 г, 0,75 моль) в циклогексане (100 г) в течение 15 мин, греют 3 ч при 50 °С, после перемешивают 16 ч при 25 °С. Затем прибавляют к смеси 200 мл насыщенного раствора NaCl, встряхивают в делительной воронке, органический слой отделяют, промывают водой (200 мл), затем снова 200 мл насыщенного раствора NaCl, сушат над сульфатом натрия. Органический слой упаривают на ротационном испарителе при 300 мбар/65 °С, остаток перегоняют в вакууме, собирают основную фракцию с т.кип. 120-130 °С/20 мбар. Выход 77 г с чистотой 79%, примеси (ГХ-МС) -дибутилиндены.

Пример 10. 1-Бутил-пергидроиндан в декалине. Смесь изомеров.

Продукт Примера 9 смешивают с очищенным декалином (100 г) и гидрируют при 250-270 °С и 100-120 бар на катализаторе 5% Pt-10% Pd-C (10 г) в течение 72 ч. Получают продукт с содержанием менее 2% ароматики (ГХ-МС). Катализатор отфильтровывают, промывают 50 мл декалина, смешанный растворитель подвергают сернокислотной очистке, как описано выше в Примере 3, затем смесь перегоняют над натрием в вакууме. Смесь содержит 4 диастереомерных пары бутилпергидроинданов с содержанием 5,4%; 10,0%; 1,1%; 3,6% в растворе декалина (сумма декалинов - 74% площади ПИД).

Пример 11. Пергидроиндан.

Инден (250 мл) гидрируют при 250-270 °С и 100-120 бар на катализаторе 5% Pt-10% Pd-C (10 г) в течение 72 ч. Получают продукт с 97% чистотой (смесь цис- 69,2% и транс- 26,1% изомеров). Подвергают сернокислотной очистке и перегонке, как декалин и бутилпергидроиндан.

Пример 12. Олигомеризация в смесевых растворителях.

PNP-лиганд (89,9 мг, 0,192 ммоль), ацетилацетонат хрома(III) (67,1 мг, 0,192 ммоль) смешивают в этилбензоле (4 мл) при воздействии ультразвука. Добавляют MAO в толуоле (25,5 мл, 38,5 ммоль), диэтилцинк (0,4 мл) и сразу после смешения синезеленый раствор используют в качестве источника активного катализатора. Отбирают 3 мл катализатора (соответствует 1 мг хрома), смешивают со 150 мл сухого растворителя в азотном боксе.

Оставшуюся часть раствора катализатора замораживают при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, размораживают до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ непосредственно перед синтезом.

Полученную смесь переносят в вакуумированный реактор Parr на 250 мл за счет перепада давления при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. В реактор дозируют водород (1 атм) и термостатируют содержимое при перемешивании (800 об/мин) за счет циркуляции теплоносителя в рубашке реактора до стабилизации температуры внутри диапазона $57\text{--}62\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем в реактор непрерывно дозируют этилен, доводя общее давление до 31 бар, и продолжают дозирование при постоянном давлении по мере расходования газа ($T\text{ }60\text{--}70^{\circ}\text{C}$), при этом осуществляют перемешивание реакционной массы. По истечении 30–60 мин дозирование этилена прекращают, и сливают реакционную смесь с одновременной дегазацией в атмосферу через нижний шаровый кран. Прибавляют 5 г силикагеля, выдерживают 30 мин. Затем жидкую фазу анализируют (ГХ, ГХ-МС).

Результаты экспериментов представлены в табл. 2 (примеры 12.1–12.4).

Таблица 1. Результаты экспериментов по олигомеризации этилена.

Пример	Растворитель	Содержание толуола, %	Содержание тетралина, %	Активность катализатора, г олефинов /г хрома-ч	Расчетный расход катализатора, г хрома/1 т олефинов*ч	Выход C_6-1 , г	Чистота C_6 , %	Выход C_8-1 , г	Чистота C_8 , %	Селективность C_6-1+C_8-1 , %	C_8/C_6	Полимер, г
2	Декалин	1,4	6,0	5700	175	0,84	73,0	2,55	98,3	59	3,0	0,3
3	Декалин	1,8	0,04	36000	27,8	1,8	83,5	4,05	99,3	65	2,3	0,08
4	Декалин	0,5	0,04	42000	23,8	4,0	80,5	12,0	99,3	75	3,0	0,2
5 (сравнительный по прототипу)	Толуол	–	–	2300	435	0,46	83,2	1,38	97,0	80	3,0	0,3
6 (сравнительный по прототипу)	Циклогексан	6,5	–	600	1670	0,29	68,6	0,34	91,5	н.о.	1,2	0,5
7 (с $ZnEt_2$)	Декалин	1,8	0,04	78000	12,8	2,86	83,0	9,2	99,5	85	3,2	0,15
8 (каталитическая система с временем хранения 2 ч)	Декалин	1,8	0,04	6000	167	0,88	78,0	2,68	99,0	н.о.	3,0	12,0

Таблица 2. Результаты экспериментов по олигомеризации этилена в бициклических растворителях.

Пример	Время реакции, мин	Растворитель			Содержание ароматики, %	Активность , г олефинов/г хрома-ч	Выход C6-1, г	Выход C8-1, г	Чистота C8-1 %	C8/C6
		Пергидро индан, %	Декалин, %	Бутилперги -дроиндан, %						
12.1	60	18,8	70,7	0	1,9	7500	1,72	6,16	97,7	3,6
12.2	45	83,0	10,6	0	3,3	1100	0,25	0,61	92,0	2,4
12.3	60	14,3	61,6	17,2	2,3	1100	0,35	0,84	94,0	2,4
12.4	40	4,5	70,7	4,3	4,1	12500	5,03	11,07	98,4	2,2

Из результатов экспериментов видно преимущество использования декалина в качестве растворителя в процессе олигомеризации. Так из табл. 1 видно, что активность каталитической системы при проведении процесса олигомеризации в среде декалина достигает 42000 г олефинов на 1 г хрома в час (табл. 1, пример 4). Тогда как активность каталитической системы при проведении процесса олигомеризации в среде циклогексана или толуола достигает только 600 и 2300 г олефинов на 1 г хрома в ч, соответственно (примеры 5, 6). Также положительное влияние на активность каталитической системы оказывает добавление алкилцинка (пример 7, табл. 1). При этом активность каталитической системы достигает 78000 г олефинов на 1 г хрома в ч.

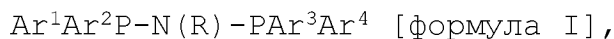
Также стоит отметить снижение расхода катализатора. При производительности системы по олефинам 1000 кг/ч расход катализатора составляет не более 12,8-27,8 г/ч в пересчете на элементарный хром.

Также стоит отметить и снижение образования побочного полимерного продукта при проведении процесса олигомеризации в среде декалина до 0,08 г (пример 3, табл. 1). Кроме того, как можно видеть из представленных данных, при снижении содержания декалина в растворителе ниже 70% масс., активность катализатора и выход продуктов резко падают (табл. 2, примеры 12.2 и 12.3), следовательно, при повышении содержания декалина в растворителе и при снижении содержания примесей в растворителе, активность катализатора увеличивается (табл. 1, примеры 2, 3, 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что использование бициклического соединения или смеси бициклических соединений, в частности декалина, приводит к повышению активности катализатора, снижению образования побочного полимерного продукта.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения α -олефинов посредством олигомеризации C_2 - C_4 олефинов в присутствии каталитической системы, содержащей источник переходного металла, активатор, представляющий собой алкилалюмоксан, и соединение формулы (I),



где

Ar^{1-4} являются одинаковыми или различными, и выбраны из замещенных или незамещенных C_6 - C_{10} арилов,

R выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_4 алкилов, замещенных или незамещенных C_6 - C_{10} арилов, замещенных или незамещенных C_3 - C_{10} циклоалкилов,

где олигомеризацию проводят в растворителе, представляющем собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений.

2. Способ по п.1, в котором олигомеризация представляет собой тримеризацию или тетрамеризацию.

3. Способ по п.1, в котором C_2 - C_4 олефином является этилен.

4. Способ по п.1, в котором в качестве переходного металла используется металл, выбранный из группы, включающей Ti, Zr, Hf, Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Pt, и их комбинации, предпочтительно Cr.

5. Способ по п.1, в котором источник переходного металла представляет собой соединение формулы MeX_n , где Me представляет собой переходный металл, выбранный из группы, включающей Ti, Zr, Hf, Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Pt, и их комбинации, X является органическим или неорганическим заместителем, одинаковым или различным, и n представляет собой целое число от 1 до 6.

6. Способ по п.5, в котором X является органическим заместителем, имеющим от 1 до 20 атомов углерода, и выбран из группы, содержащей алкильную группу, алкоксильную группу, карбоксильную группу, ацетилацетонат, аминогруппу, амидогруппу или их комбинации.

7. Способ по п.5, в котором X является неорганическим и выбран из группы, содержащей галогениды, сульфаты, оксиды переходных металлов.

8. Способ по п.5, в котором источник переходного металла представляет собой соединение Cr формулы CrX_n , выбранное из группы, содержащей хлорид хрома (III), ацетат хрома (III), трис-этилгексаноат хрома (III), ацетилацетонат хрома (III), пирролид хрома (III), ацетат хрома (II), диоксид дихлорид хрома (IV).

9. Способ по п.1, в котором алкилалюмоксан представляет собой метилалюмоксан.

10. Способ по п.1, в котором бициклическое соединение представляет собой декалин (декагидронафталин).

11. Способ по п.10, в котором декалин может быть в виде цис-декалина, транс-декалина или их смеси.

12. Способ по п.10 или п.11, в котором декалин содержит не более 30% масс. примесей.

13. Способ по п.1, в котором каталитическая система дополнительно включает соединение цинка.

14. Способ по п.13, в котором соединение цинка выбрано из группы, содержащей алкилцинковые соединения, арилцинковые соединения, амиды цинка, оксигенаты цинка, галогениды цинка, и их комбинации.

15. Способ по п.13, в котором соединение цинка представляет собой металлический цинк (Zn).

16. Способ по п.14, в котором соединение цинка представляет собой диэтилцинк.

17. Способ по п.1, в котором Ar^{1-4} представляют собой алкиларил, выбранный из группы, содержащей фенил, толил, этилфенил, кумил, нафтил.

18. Способ по п.1, в котором R представляет собой радикал, выбранный из группы, содержащей метил, этил, пропил, бутил, изобутил, бензил, аллил, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил.

19. Способ по п.1, в котором каталитической систему получают смешением источника переходного металла и соединения формулы (I), причем смешение осуществляют при воздействии ультразвука с получением гомогенизированной смеси, и последующим смешением полученной смеси с алкилалюмоксаном.

20. Способ по п.1, в котором каталитическая система является гомогенной или гетерогенной.

21. Способ по п.19, в котором смешение источника переходного металла и соединения формулы (I) осуществляют в растворителе, выбранном из группы, содержащей бензол, толуол, этилбензол, ксилол, мезитилен, кумол, предпочтительно толуол или этилбензол.

22. Способ по п.19, дополнительно включающий добавление соединения цинка при получении каталитической системы.

23. Способ по п.1, в котором соотношение алюминий: переходный металл в каталитической системе составляет от 10:1 до 5000:1, предпочтительно от 100:1 до 1000:1, наиболее предпочтительно от 200:1 до 500:1.

24. Способ по п.1, в котором соотношение соединение формулы (I):переходный металл в каталитической системе составляет от 2:1 до 1:2, предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5.

25. Способ по п.13, в котором соотношение цинк:переходный металл в каталитической системе составляет от 2:1 до 1000:1, предпочтительно от 20:1 до 200:1.

26. Способ по любому из п.п.1-10, включающий:

а) смешение каталитической системы с растворителем, представляющим собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений;

б) введение полученной смеси в реактор олигомеризации;

с) введение C_2-C_4 олефинов в реактор олигомеризации и осуществление олигомеризации с получением α -олефинов.

27. Способ по п. 26, в котором реактор олигомеризации выбран из группы, содержащей реактор с мешалкой непрерывного действия, реактор периодического действия, реактор идеального вытеснения, трубчатый реактор.

28. Способ по п. 26, в котором каталитическую систему вводят в течение не более 60 мин, предпочтительно 20 мин, наиболее предпочтительно 5 мин, после ее получения.

29. Способ по п. 26, в котором олигомеризацию осуществляют при температуре, составляющей от 0 до 160 °С, предпочтительно от 30 до 120 °С, наиболее предпочтительно от 40 до 80 °С.

30. Способ по п. 26, в котором время, в течение которого осуществляют олигомеризацию в реакторе, составляет от 30 до 60 мин.

31. Способ по п. 26, дополнительно включающий введение газообразного водорода.

32. Способ по п.10, в котором содержание ароматических углеводородов в декалине не превышает 2% масс.

33. Способ по п.10, в котором декалин является по существу свободным от тетралина.

34. Способ по п.1, в котором получаемые α -олефины, включают C_5 - C_{40} α -олефины.

35. Способ по п. 34, в котором α -олефины преимущественно содержат гексен-1 и октен-1.

36. Способ по п. 26, дополнительно включающий стадию охлаждения потока, выходящего из реактора, до температуры в диапазоне от 100°C до 20 °С, предпочтительно до температуры менее, чем 95 °С, менее, чем 90 °С, менее, чем 85 °С, менее, чем 80 °С, менее, чем 75 °С, менее, чем 70 °С, менее, чем 65 °С, менее, чем 60 °С, менее, чем 55 °С, менее, чем 60 °С, менее, чем 55 °С, менее, чем 50 °С, менее, чем 45 °С, менее, чем 40 °С, менее, чем 35 °С, менее, чем 30 °С, менее, чем 25 °С.

37. Способ по п. 36, в котором поток, выходящий из реактора, охлаждают до температуры в диапазоне от 20 до 25 °С.

38. Способ по п. 26, дополнительно включающий стадию обработки потока, выходящего из реактора, дезактивирующим агентом, выбранным из группы, содержащей воду, спирты, амины, аминоспирты, или их смеси.

39. Способ по п. 38, в котором дезактивирующий агент выбран из группы, содержащей метанол, этанол, н-пропанол, изо-пропанол, н-бутанол, изо-бутанол, трет-бутанол, 2-этилгексанол, и их смеси.

40. Способ по п. 38, в котором дезактивирующий агент выбран из группы, содержащей аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, три-н-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-н-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин, и их смеси.

41. Способ по п. 38, в котором дезактивирующий агент выбран из группы, содержащей этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол, и их смеси.

42. α -Олефин, полученный олигомеризацией C_2-C_4 олефинов способом по любому из п.п. 1-41.

43. α -Олефин по п.42, где α -олефин представляет собой гексен-1 или октен-1.

44. Применение растворителя, представляющего собой бициклическое соединение или смесь бициклических соединений, в способе получения α -олефинов посредством олигомеризации C_2-C_4 олефинов согласно любому из п.п.1-41.

45. Применение по п.44, где растворителем является декалин.

По доверенности

