



(51) МПК
B01J 31/24 (2006.01)
C07C 2/36 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
C08F 4/22 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013113744/04, 28.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 28.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.03.2013

(45) Опубликовано: 10.08.2014 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 20100240847 A1, 23.09.2010 . RU
 2299096 C2, 20.05.2007 . US 20120130086 A1,
 24.05.2012 . RU 2456077 C2, 20.07.2012 . RU
 2352389 C2, 20.04.2009

Адрес для переписки:

117997, Москва, Софийская наб., 26/1, ОАО "НК
 "Роснефть", ДНТРИИ, Антимоновой Е.П.

(72) Автор(ы):

Афанасьев Владимир Владимирович (RU),
 Беспалова Наталья Борисовна (RU),
 Козлова Галина Алексеевна (RU),
 Сенин Алексей Александрович (RU),
 Чередилин Дмитрий Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Нефтяная
 компания "Роснефть" (RU)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПРОЦЕССА ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В АЛЬФА-ОЛЕФИНЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии селективного получения 1-гексена тримеризацией этилена. Изобретение направлено на повышение селективности катализатора по 1-гексену при сохранении высокой производительности каталитической системы и одновременном понижении количества побочно образующихся продуктов полимеризации этилена. Каталитическая система включает комплекс хрома с дифосфиновым лигандом общей формулы

$[(\text{Ph}_2\text{PXPPH}_2)\text{Cr}(\text{THF})\text{Cl}_3]$ или $[(\text{Ph}_2\text{P}(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{CrCl}_3$, где X выбирается из группы: углеводородный бирадикал или замещенный углеводородный бирадикал, а также включает метилалюминоксан (активатор) и триметилалюминий (соактиватор). Компоненты системы находятся в следующем мольном соотношении: комплекс хрома:активатор:соактиватор = 0,12-0,13% : 24,97-42,22% : 57,66-74,91%. 2 н.п. ф-лы, 3 табл., 19 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 31/24 (2006.01)*C07C 2/36* (2006.01)*C07C 11/02* (2006.01)*C08F 4/22* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013113744/04, 28.03.2013**(24) Effective date for property rights:
28.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: **28.03.2013**(45) Date of publication: **10.08.2014** Bull. № 22

Mail address:

**117997, Moskva, Sofijskaja nab., 26/1, OAO "NK
"Rosneft", DNTRiI, Antimonovoj E.P.**

(72) Inventor(s):

**Afanas'ev Vladimir Vladimirovich (RU),
Bespalova Natal'ja Borisovna (RU),
Kozlova Galina Alekseevna (RU),
Senin Aleksej Aleksandrovich (RU),
Cheredilin Dmitrij Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Neftjanaja
kompanija "Rosneft" (RU)**(54) **CATALYST SYSTEM FOR TRIMERISATION OF ETHYLENE TO ALPHA-OLEFINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst system includes a complex of chromium with a diphosphine ligand of general formula $[(Ph_2PXPPH_2)Cr(THF)Cl_3]$ or $[(Ph_2P(1,2-C_6H_4)PPh(1,2-C_6H_4)CH_2OC_2H_5)]CrCl_3$, where X is selected from: a hydrocarbon biradical or a substituted hydrocarbon biradical, and also includes methylaluminumoxane (activator) and trimethylaluminium (coactivator).

tor). Components of the system are in the following molar ratio: chromium complex:activator:coactivator = 0.12-0.13% : 24.97-42.22% : 57.66-74.91%.

EFFECT: high selectivity of the catalyst with respect to 1-hexene while maintaining efficiency of the catalyst system and reducing the amount of ethylene polymerisation by-products.

2 cl, 3 tbl, 19 ex

Изобретение относится к органической химии, а именно к технологии селективного получения 1-гексенатримеризацией этилена.

1-Гексен важный коммерческий полупродукт, широко использующийся как сомономер в производстве линейного полиэтилена низкой плотности.

5 Известна технология олигомеризации этилена с использованием каталитической смеси, состоящей из дифосфиновых лигандов, "предшественников" (комплексов хрома - трихлорид трис(тетрагидрофуран)хрома (III), трис(ацетилацетонат) хрома (III), 2-этилгексаноат хрома (III)) и активатора - метилалюмоксана (US 2010145724).

10 Недостатком технологии является высокий процент побочного полимера (минимум - 2%, в среднем 2-4%). Следует отметить, что в каталитической системе в составе "предшественников" присутствуют несвязанные лиганды (тетрагидрофуран, ацетилацетонат, 2-этилгексаноат), которые способны к взаимодействию с активатором и понижают каталитическую активность системы.

15 Наиболее близкой к заявляемой является технология двухстадийной активации "катализатора олигомеризации" (US 2010240847) (скорее это не катализатор с определенной структурой, а каталитическая система - смесь Cr-комплексов и лигандов), где сначала систему активируют при помощи метилалюмоксана, а затем добавляют триалкилалюминий. Но процесс характеризуется селективностью по 1-октену, а не по 1-гексену, при этом используется не готовый комплекс хрома, а смесь лиганда и
20 "предшественника" (комплекса хрома - трихлорида трис(тетрагидрофуран)хрома (III), трис(ацетилацетоната) хрома (III), 2-этилгексаноата хрома (III)).

У описываемой технологии имеются следующие недостатки: процессом сложно управлять, т.к. активность катализатора наибольшая в первые минуты проведения процесса, затем она резко падает и наблюдается образование полимера и реальная
25 активность катализатора значительно меньше заявляемой; в реакционной смеси присутствуют несвязанные лиганды (тетрагидрофуран), ацетилацетонат или 2-этилгексаноат, которые взаимодействуют с активатором и добавкой соактиватора, ухудшая показатели процесса.

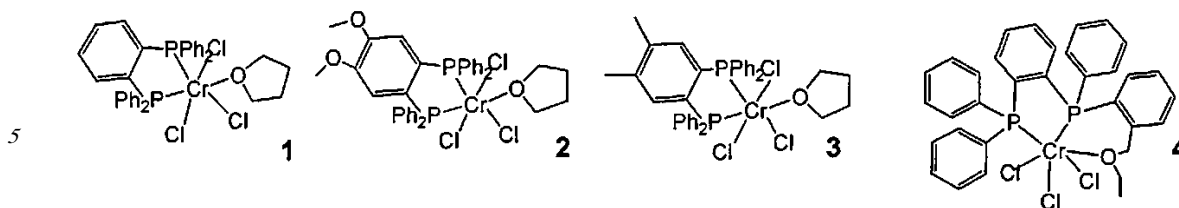
30 Задачей данного изобретения является разработка производительной каталитической системы для тримеризации этилена в 1-гексен.

Технический результат заключается в достижении селективности катализатора по 1-гексену от 50 масс.% до 90 масс.% и выше при высокой производительности каталитической системы и одновременном понижении количества побочно образующихся продуктов полимеризации этилена.

35 Технический результат достигается применением комплекса хрома с дифосфиновым лигандом общей формулы $[(Ph_2PXPPh_2)Cr(TNF)Cl_3]$, где X выбирается из группы: углеводородный бирадикал или замещенный углеводородный бирадикал, а также применяют активатор, в качестве которого используют метилалюминооксан, и соактиватор, в качестве которого применяют триметилалюминий, при этом компоненты
40 системы находятся в следующем соотношении: комплекс хрома: активатор: соактиватор = 0,12-0,13%: 24,97-42,22%: 57,66-74,91%. По второму варианту в отличие от первого применяют комплекс хрома с дифосфиновым лигандом формулы $[(Ph_2P(1,2-C_6H_4)PPh(1,2-C_6H_4)CH_2OC_2H_5)]CrCl_3$.

45 В качестве дифосфиновых комплексов хрома в составе каталитической системы могут служить комплексы хрома, имеющие в своем составе молекулы тетрагидрофурана в качестве лиганда или мономерные дифосфиновые комплексы хрома, имеющие дополнительный гетероатом в структуре лиганда, способный к координации с атомом

металла. Примерами применяемых комплексов являются следующие соединения:



Активаторами могут служить коммерчески доступные алюмоксаны метилалюмоксан, модифицированный метилалюмоксан, этилалюмоксан, изобутилалюмоксан.

10 Предпочтительными из них являются метилалюмоксан и модифицированный метилалюмоксан.

Соактиваторами могут служить коммерчески доступные триметилалюминий, триэтилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-изобутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Наиболее предпочтительным соактиватором является триметилалюминий.

15 Поставленная задача и технический результат достигаются при следующих методах получения комплексов и условий проведения процесса олигомеризации:

1,2-бис(дифенилфосфин)бензол, использованный для синтеза комплекса хрома 1, является коммерческим продуктом, дифосфины для получения комплексов 2-4 были синтезированы с помощью методик, аналогичных описанным в примерах патента US 2008058486.

Примеры получения дифосфиновых комплексов хрома.

Пример 1 (синтез комплекса 1)

25 К 0,4 ммоль хлорида трис(тетрагидрофуран)хрома (III) добавляли раствор 0,44 ммоль 1,2-бис(дифенилфосфин)бензола в 6 мл сухого толуола, перемешивали смесь 16-20 часов при комнатной температуре, затем нагрели в токе аргона до 90°C, перемешивали 60 минут, затем снова охладили до комнатной температуры. Осадок отфильтровали, промыли толуолом, высушили в вакууме.

Пример 2 (синтез комплекса 2)

30 Пример аналогичен примеру 1, но вместо 1,2-бис(дифенилфосфино)бензола был взят 1,2-бис(дифенилфосфино)-4,5-диметоксибензол.

Пример 3 (синтез комплекса 3)

Пример аналогичен примеру 1, но вместо 1,2-бис(дифенилфосфино)бензола был взят 1,2-бис(дифенилфосфино)-4,5-диметилбензол.

35 Пример 4 (синтез комплекса 4)

Пример аналогичен примеру 1, но вместо 1,2-бис(дифенилфосфино)бензола был взят [2-(дифенилфосфино)-фенил][2-этоксиметил]фенилфосфин.

Выход и данные элементного анализа комплексов 1-4 представлены в таблице 1.

40

Таблица 1

Данные элементного анализа комплексов 1-4

Комплекс (выход, %)	C, масс.%, практ.(C масс.%, теор.)	H, масс.%, практ.(H масс.%, теор.)	P %, практ.(P масс.%, теор.)
1(97)	59,65 (60,33)	4,52 (4,76)	8,80 (9,15)
2(92)	58,57 (58,67)	4,67 (4,92)	8,66 (8,41)
3(96)	61,45 (61,33)	4,95 (5,15)	8,19(8,79)
4(96)	59,85 (59,79)	4,45 (4,56)	9,23 (9,35)

45

Пример 5

Методика проведения олигомеризации с использованием дифосфинового комплекса

хрома (III) 1.

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]:[MAO]=0,12%:99,88%.

5 Приготовление каталитических растворов осуществляли в сосуде Шленка в инертной атмосфере аргона. Навеску комплекса 1 (0,61 мг) загрузили в токе аргона, добавили 5 мл абсолютированного метилциклогексана. Каталитический раствор перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре. Затем добавили 0,6 мл 10% раствора метилалюмоксана в толуоле, после чего перемешивали еще 5 минут и ввели в автоклав в токе аргона. После загрузки в автоклав полученной каталитической системы включили 10 подачу этилена и не прерывали ее в течение всего опыта. Температуру и давление в автоклаве в ходе эксперимента поддерживали постоянными (температура 85°C, давление 20 бар). По истечении времени реакции (30 минут) перекрыли подачу этилена, выключили нагрев и перемешивание. После охлаждения и сброса давления в автоклав ввели метанол для разложения каталитической системы и внутренний стандарт (н-декан; 0,2-0,8 г) и 15 перемешивали в течение 10 мин. После вскрытия автоклава к реакционной массе добавили 10 мл 20%-ый водный раствор HCl и 5 мл толуола.

Пример 6

Аналогичен примеру 5, но вместо комплекса 1 использовался комплекс 2 в количестве 0,63 мг.

20 Пример 7

Аналогичен примеру 5, но вместо комплекса 1 использовался комплекс 3 в количестве 0,60 мг.

Пример 8

25 Аналогичен примеру 5, но вместо комплекса 1 использовался комплекс 4 в количестве 0,56 мг.

Для сравнения также были проведены эксперименты, включающие приготовление комплекса хрома *in situ* (в каталитической системе присутствует смесь хромового "прекурсора" и дифосфинового лиганда). Методика аналогична описанной в примерах 5-8, за исключением того, что брался не готовый комплекс 1-4, а готовилась смесь 30 хромового "предшественника" - трис(тетрагидрофуран)хром(III) хлорида или ацетилацетона хрома и соответствующего дифосфинового лиганда. Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов, [комплекс хрома "предшественник"]: [дифосфин]: [MAO]=0,16%:0,16%:99,68%.

35 Пример 9. Аналогичен примеру 5, но вместо навески хромового дифосфинового комплекса бралась навеска трис(тетрагидрофуран)хром(III) хлорида (0,71 мг) и 1,2-бис(дифенилфосфино)бензола (0,86 мг).

Пример 10

40 Аналогичен примеру 5, но вместо навески хромового дифосфинового комплекса бралась навеска ацетилацетоната хрома (III) (0,66 мг) и 1,2-бис(дифенилфосфино)-4,5-диметоксибензола (0,98 мг).

Пример 11

Аналогичен примеру 5, но вместо навески хромового дифосфинового комплекса бралась навеска ацетилацетоната хрома (III) (0,65 мг) и 1,2-бис(дифенилфосфино)-4,5-диметил бензола (0,90 мг).

45 Пример 12

Аналогичен примеру 5, но вместо навески хромового дифосфинового комплекса бралась навеска ацетилацетоната хрома (III) (0,67 мг) и [2-(дифенилфосфино)-фенил] [2-этоксиметил]фенилфосфин (0,90 мг).

В таблице 2 приведены результаты олигомеризации этилена на дифосфиновых хромовых катализаторах с метилалюмоксаном в качестве активатора (примеры 5-8). Сравнение с данными олигомеризации этилена с использованием смесей хромового "прекурсора" и дифосфинового лиганда (примеры 9-12). Номера соответствующих примеров приведены в скобках.

Таблица 2
Сравнение показателей каталитических систем тримеризации этилена на основе дифосфиновых комплексов хрома с показателями систем на основе смесей хромовых "прекурсоров" и дифосфиновых лигандов

Комплекс	Производительность, кг/г Cr*ч (номер примера)		Селективность по 1-гексену, масс.% (номер примера)		Селективность по полимеру, масс.% (номер примера)	
	готовый комплекс с лигандом L	"прекурсор" + лиганд L	готовый комплекс с лигандом L	"прекурсор" + лиганд L	готовый комплекс с лигандом L	"прекурсор" + лиганд L
1	253,8 (5)	2,4 (9)	50,3 (5)	30,4 (9)	0,43 (5)	5,5 (9)
2	255,5 (6)	83,5 (10)	55,8 (6)	57,6 (10)	1,52 (6)	2,9 (10)
3	218,3 (7)	7,5 (11)	54,3 (7)	30,3 (11)	0,77 (7)	3,9 (11)
4	33,3 (8)	29,7 (12)	90,0 (8)	89 (12)	1,52 (8)	0,6 (12)

Как видно из таблицы 2, применение готового комплекса значительно повышает производительность каталитической системы, а в примерах 5 и 7 - селективность по 1-гексену. В примере 6 селективность каталитической системы по 1-гексену незначительно снижается, но остается выше 50%, что превышает аналогичный показатель каталитических систем, представленных в прототипе.

Далее в каталитическую систему был введен соактиватор при одновременном сохранении общей суммы концентраций активатора и соактиватора в системе.

Пример 13

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]:[MAO]:[TMA]=0,13%:42,21%:57,66%. Эксперимент аналогичен приведенному в примере 5, но к раствору дифосфинового комплекса хрома (III) (1), взятого в том же количестве, что и в примере 5, вместо 0,6 мл добавляли 0,25 мл 10% раствора метилалюмоксана в толуоле, после чего перемешивали 5 минут, вводили в автоклав в токе аргона. Затем в автоклав дополнительно вводили 0,3 мл 1,36М раствора триметилалюминия. Далее опыт вели аналогично описанному в примере 5.

Пример 14

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]: [MAO]:[TMA]=0,13%:42,18%:57,70%. Опыт аналогичен примеру 13, но вместо комплекса 1 использовался комплекс 2.

Пример 15

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]:[MAO]:[TMA]=0,12%:42,22%:57,66%. Опыт аналогичен примеру 13, но вместо комплекса 1 использовался комплекс 3.

Пример 16

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]:[MAO]:[TMA]=0,12%:24,97%:74,91%. Эксперимент аналогичен приведенному в примере 5, но к раствору дифосфинового комплекса хрома (III) (1), взятого в том же количестве, что и в примере 5, вместо 0,6 мл добавляли 0,15 мл 10% раствора метилалюмоксана в толуоле, после чего перемешивали 5 минут, вводили в автоклав в токе аргона. Затем в автоклав дополнительно вводили 0,4 мл 1,36М раствора триметилалюминия в толуоле. Далее

опыт вели аналогично описанному в примере 5.

Пример 17

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]:[MAO]:[TMA]=0,12%:25,00%: 74,88%. Эксперимент аналогичен примеру 16, но вместо комплекса 1 использовался комплекс 2.

Пример 18

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]:[MAO]:[TMA]=0,12%:25,00%: 74,88%. Эксперимент аналогичен примеру 16, но вместо комплекса 1 использовался комплекс 3.

Пример 19

Использовалась каталитическая смесь со следующим мольным соотношением активных компонентов [дифосфиновый комплекс хрома]:[MAO]:[TMA]=0,12%:42,17%: 57,71%. Эксперимент аналогичен приведенному в примере 8, но к раствору дифосфинового комплекса хрома (III) (4), взятого в том же количестве, что и в примере 8, вместо 0,6 мл добавляли 0,15 мл 10% раствора метилалюмоксана в толуоле, после чего перемешивали 5 минут, вводили в автоклав в токе аргона. Затем в автоклав дополнительно вводили 0,4 мл 1,36М раствора триметилалюминия в толуоле. Далее опыт вели аналогично описанному в примере 8.

В таблице 3 показано влияние замены части метилалюмоксана на триметилалюминий на показатели олигомеризации этилена на дифосфиновых хромовых катализаторах (готовый комплекс хрома с лигандом) с метилалюмоксаном и триметилалюминием в качестве активаторов (для сравнения также приведены показатели процессов без добавки соактиватора при тех же условиях эксперимента). Из данных экспериментов видно, что при мольном соотношении Cr:MAO:TMA 0,13:42,21:57,66 происходит увеличение производительности каталитической системы на 15-29% при значительном снижении количества образующегося полимера. Во всех трех примерах (примеры 13-15) процесс остается селективным по 1-гексену, хотя значение селективности не превышает 57,6%.

Таблица 3

При- мер	[Cr], × 10 ⁵ ммоль/мл	[MAO], × 10 ² ммоль/ мл	[TMA], × 10 ² ммоль /мл	Мольное % соотно- шение Cr:MAO: TMA в каталитиче- ской смеси	Про- изсть, кг/ГCr* Ч	Селективность, масс. %					
						поли мер	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	1-C ₆ В C ₆
Комплекс 1											
5	3,59	2,81	-	0,12:99,88:0	253,8	0,43	6,3	50,3	29,7	13,3	86,9
13	3,52	1,17	1,60	0,13:42,21:57,66	294,6	0,02	0,5	56,3	32,9	10,3	87,7
16	3,40	0,70	2,11	0,12:24,97:74,91	212,7	0,04	0,5	57,4	33,2	9,0	88,0
Комплекс 2											
6	3,32	2,81	-	0,12:99,88:0	255,5	1,52	0,5	55,8	27,2	14,9	88,6
14	3,37	1,17	1,60	0,12:42,18:57,70	330,1	0,13	0,6	57,6	29,4	12,1	87,6
17	3,33	0,70	2,11	0,12:25,00:74,88	142,7	0,16	0,5	63,8	26,8	7,7	89,2
Комплекс 3											
7	3,32	2,81	-	0,12:99,88:0	218,3	0,77	0,5	54,3	29,6	14,8	86,8
15	3,33	1,17	1,60	0,12:42,22:57,66	278,8	0,19	0,4	56,8	31,5	10,0	87,5
18	3,33	0,70	2,11	0,12:25,00:74,88	173,9	0,07	0,4	56,8	33,8	9,0	87,3
Комплекс 4											
8	3,32	2,81	-	0,12:99,88:0	33,3	1,52	0,7	90,0	4,0	3,7	97,3
19	3,25	1,17	1,60	0,12:42,17:57,71	33,5	0,54	1,1	92,0	4,9	1,4	97,8

При дальнейшем увеличении доли соактиватора для каталитических систем на основе

комплексов 1-3 происходит падение производительности на 27-56%, но системы остаются селективными по 1-гексену. В случае использования каталитической системы на основе комплекса хрома 4 процесс является высококоселективным по 1-гексену (селективность более 90%), введение соактиватора в этом случае практически не отражается на
 5 производительности системы, но при этом селективность по полимеру снижается на 65% (подобный эффект наблюдается во всех примерах использования системы активатор/соактиватор (примеры 13-19)).

Как видно из результатов, применение заявленных каталитических систем тримеризации этилена в 1-гексен, активированных смесью заявляемых активатора и
 10 соактиватора, приводит к совокупному эффекту, заключающемуся в получении 1-гексена с высокой производительностью и селективностью выше 50% при одновременном значительном снижении побочно образующихся полимеров. Использование комплекса $[(\text{Ph}_2\text{P}(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{CrCl}_3$ способствует
 15 протеканию высокоселективного процесса образования 1-гексена (селективность выше 90%) также при минимальном образовании полимеров.

Формула изобретения

1. Каталитическая система процесса тримеризации этилена в α -олефины, включающая комплекс хрома с дифосфиновым лигандом общей формулы $[(\text{Ph}_2\text{PXPPH}_2)\text{Cr}(\text{THF})\text{Cl}_3]$,
 20 где X выбирается из группы: углеводородный бирадикал или замещенный углеводородный бирадикал, а также включает активатор, в качестве которого используют метилалюминоксан и соактиватор, в качестве которого применяют триметилалюминий, при этом компоненты системы находятся в следующем мольном соотношении: комплекс хрома : активатор : соактиватор = 0,12-0,13% : 24,97-42,22% :
 25 57,66-74,91%.

2. Каталитическая система процесса тримеризации этилена в α -олефины, включающая комплекс хрома с дифосфиновым лигандом формулы $[(\text{Ph}_2\text{P}(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{CrCl}_3$, активатор, в качестве которого используют метилалюминоксан,
 30 и соактиватор, в качестве которого применяют триметилалюминий, при этом компоненты системы находятся в следующем мольном соотношении: комплекс хрома : активатор : соактиватор = 0,12-0,13% : 24,97-42,22% : 57,66-74,91%.

35

40

45