



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(51) МПК
C08F 6/02 (2006.01)
C07C 7/12 (2006.01)
C07C 209/84 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009112388/04**, **30.08.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.08.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.09.2006 US 11/516,452

(43) Дата публикации заявки: **20.10.2010** Бюл. № 29

(45) Опубликовано: **27.11.2011** Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5220100 A**, **15.06.1993**. **US 4547620 A**, **15.10.1985**. **US 3164578 A**, **05.01.1965**. **US 3271380 A**, **06.09.1966**. **EP 1692191 A1**, **23.08.2006**. **RU 2123501 C1**, **20.12.1998**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **06.04.2009**

(86) Заявка РСТ:
US 2007/019101 (30.08.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/030387 (13.03.2008)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**КОСОВЕР Вилен (US),
ФАБИАН Хесус (US),
НОУЛЕС Дэниел К. (US),
КОН Митчел (US)**

(73) Патентообладатель(и):

КЕМТУРА КОРПОРЕЙШН (US)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу уменьшения уровня в сыром органическом продукте остаточного катализатора, использованного для получения органического продукта. Способ включает контактирование сырого органического продукта с твердым адсорбентом, где твердый адсорбент выбран из группы, состоящей из оксида или гидроксида магния, кальция, стронция, бария, и фильтрование сырого органического продукта

для удаления металла остаточного катализатора. Остаточный катализатор выбран из группы, состоящей из металлгалогенида, металлоксигалогенида, алкилметалла, алкилоксиметалла, где металл в остаточном катализаторе выбран из группы, состоящей из металлов III и VIII групп. Технический результат - способ позволяет удалить остатки катализатора наиболее полно. 21 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08F 6/02 (2006.01)
C07C 7/12 (2006.01)
C07C 209/84 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009112388/04, 30.08.2007**

(24) Effective date for property rights:
30.08.2007

Priority:

(30) Priority:
06.09.2006 US 11/516,452

(43) Application published: **20.10.2010 Bull. 29**

(45) Date of publication: **27.11.2011 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **06.04.2009**

(86) PCT application:
US 2007/019101 (30.08.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/030387 (13.03.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**KOSOVER Vilen (US),
FABIAN Khesus (US),
NOULES Dehniel K. (US),
KON Mitchel (US)**

(73) Proprietor(s):

KEMTURA KORPOREJShN (US)

(54) METHOD OF REMOVING RESIDUAL CATALYST COMPONENTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves bringing a crude organic product into contact with a solid adsorbent, where the solid adsorbent is selected from a group consisting of an oxide or hydroxide of magnesium, calcium, strontium and barium, and filtering the crude organic product in order to remove the metal of

the residual catalyst. The residual catalyst is selected from a group consisting of a metal halide, metal oxyhalide, alkyl metal, alkoxy metal, where the metal in the residual catalyst is selected from a group consisting of group III and group VIII metals.

EFFECT: method enables more complete removal of catalyst residue.

22 cl, 9 ex

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Область техники

Настоящее изобретение, в общем случае, относится, главным образом, к способу удаления остаточных каталитических компонентов из сырых органических продуктов, например сырых продуктов полимеризации полиальфаолефинов.

2. Описание предшествующего уровня техники

В общем случае, в органическом синтезе катализаторы очень часто растворяются в конечном сыром органическом продукте и не могут быть удалены простым фильтрованием. Например, нижеупомянутая полимеризация альфаолефина, продукт полимеризации полиальфаолефинов (РАО), будет содержать растворенный катализатор, который необходимо удалить перед стадией гидрирования. Соответственно при завершении РАО значительное количество средств тратится на гидрирующий катализатор и использование водорода. Большая часть этих расходов является прямым результатом присутствия высокого уровня остаточного катализатора полимеризации, оставшегося в полуфабрикate, поскольку остаточный металл и водород из полимеризационного катализатора компенсируются более высокими загрузками гидрирующего катализатора, необходимыми во время гидрирования сырого продукта РАО в связи с тем, что гидрирующий катализатор отравляется галогеном.

Незначительное удаление катализаторов, например катализаторов полимеризации олефинов, в частности их металлических и галогеновых компонентов, из жидкого органического продукта, такого как жидкий олефиновый полимер, также приводит к другим нежелательным проблемам. Например, присутствие остатков катализатора может вызвать обесцвечивание конечных продуктов полимеризации, образование газообразного галогеноводорода вследствие термической деградации катализатора, деградации или декомпозиции органических соединений, вследствие структурного изменения во время последующей дистилляции, отравление галогеновыми примесями гидрирующих катализаторов во время последующей обработки полимера, образование шлаков гидроксида алюминия, с которыми трудно манипулировать и тому подобное.

Предприняты значительные усилия для удаления катализаторов полимеризации олефинов из жидкого олефинового полимера. Например, US №4028485 раскрывает способ удаления остатка гидрирующего катализатора из растворов гидрированных олефинов или олефиновых полимеров, содержащих их, включающий обработку таких растворов безводной кислотой с последующей нейтрализацией безводным основанием и фильтрованием. US №4122126 раскрывает способ удаления галогенида алюминия или его комплексного катализатора из продукта полимеризации, включающий добавление к продукту полимеризации апротонного полярного растворителя в количестве от 1 до 6 молей на один моль галогенида алюминия в присутствии катализатора в продукте и значительном их перемешивании при температуре от 70°C до 150°C, и затем фильтровании смеси при температуре от 70°C до 150°C. Добавление апротонного полярного растворителя способствует отделению катализатора от продукта полимеризации.

US №4476297 раскрывает, что содержание галогенидов титана и легких металлов и соединений алюминия в полиолефинах, источником которых является каталитическая система, может заметно уменьшиться при обработке высшей, предпочтительно разветвленной, алифатической монокарбоновой кислотой, имеющей от 6 до 10 атомов углерода.

US №4642408 раскрывает удаление производных никеля, алюминия и хлора, которые остаются в растворенном виде в олефиновых олигомерах после олигомеризации в присутствии катализатора, содержащего такие производные, при обработке кислородом или газом, содержащим кислород, безводным аммиаком и раствором гидроксида щелочного металла.

US №4701489 раскрывает, что остатки катализатора, присутствующие в специально полученном аморфном полиальфаолефине, деактивируются при контакте расплавленного полимера со значительным количеством воды, предусматривается мольное соотношение, по меньшей мере, 3:1 вода/Al, и затем полимер стабилизируется замедляющим фенольным антиоксидантом.

US Патентная заявка №2005/0101761 раскрывает способ уменьшения уровней остаточного галогена и металлов IIIb группы в сыром поли(альфа-олефине), полимеризованном в присутствии катализатора, содержащего галоген и металлы IIIb группы, где способ включает: (a) промывание сырого поли(альфа-олефина) водой; (b) разделение водной и органической фаз; (c) добавление адсорбента, выбранного из группы, состоящей из силикатов магния, силикатов кальция, силикатов алюминия, оксидов алюминия и глины, к органической фазе для получения суспензии; (d) нагревание суспензии при пониженном давлении при температуре, по меньшей мере, приблизительно 180°C в течение приблизительно тридцати минут; и затем (e) отделение адсорбента от суспензии. Однако этот способ промыванием водой слишком сложен, задействует дополнительные стадии, например декантирование, фильтрование и сушку, и дает в большом количестве водосодержащие отходы. Также этот способ сложно проводить непрерывно.

Кроме того, при производстве стирола (также известного как фенилэтилен или винилбензол), этилбензол (EB) образуется сначала алкилированием бензола, трансалкилированием полиэтилбензолов (PEBs) или с помощью и того, и другого в присутствии алкилирующего катализатора, например хлорида алюминия, и затем EB дегидрируется до получения стирола. Стирол является важным мономером, который используется при производстве, например, пластмасс. Как и в случае катализаторов полимеризации олефинов, которые обсуждали выше, незначительное удаление алкилирующих катализаторов, в частном случае их галогеновых компонентов, из жидкого этилбензола приводит к дополнительным стадиям, на которых требуется использование воды, что может быть проблематичным.

Желательно предоставить улучшенный способ удаления остатков катализатора из продуктов реакции, таких как продукт полимеризации олефинов или продукт реакции алкилирования, позволяющий удалить остатки катализатора наиболее полно, как только возможно, до последующей обработки и/или применения таких продуктов.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения способ уменьшения уровня остаточного катализатора, содержащего один или несколько алкилгалогенид, алкоксигалогенид, металлгалогенид, металлоксигалогенид, алкилметалл, алкилоксиметалл, борсодержащее соединение и координированное металлосоединение, в котором металл является металлом III группы, IV группы, V группы, VI группы и/или VIII группы, из сырого органического продукта, содержащего остаточный катализатор, предусматривается способ, включающий контактирование сырого органического продукта с твердым адсорбентом в адсорбционной системе.

Преимущество способа настоящего изобретения заключается в том, что он

непродолжителен благодаря тому, что избегается использование воды, стадия промывания, стадия декантирования и стадия сушки, может проводиться непрерывно и дает только твердые отходы, которые относительно безопасны.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Настоящее изобретения направлено на способ уменьшения уровня остаточного катализатора, содержащего один или несколько алкилгалогенид, алкоксигалогенид, металлгалогенид, металлоксигалогенид, алкилметалл, алкилоксиметалл, борсодержащее соединение и координированное металлосоединение, в котором металл является металлом III группы, IV группы, V группы, VI группы и/или VIII группы, из сырого органического продукта, то есть органический продукт, полученный в результате органического синтеза, использующего катализатор, такой как, например, продукт полимеризации полиальфаолефинов, алкилированное ароматическое соединение, алкилированный амин и т.д. В общем случае, в одном варианте осуществления сырой органический продукт может быть продуктом полимеризации полиальфаолефинов, полученным полимеризацией или сополимеризацией при подходящих условиях реакции полимеризации, по меньшей мере, одного альфа-олефина, в присутствии катализатора полимеризации олефинов, содержащего алкилгалогенид, алкоксигалогенид, металлгалогенид, металлоксигалогенид, алкилметалл, алкилоксиметалл, борсодержащее соединение и координированное металлосоединение, которое используется непосредственно или в любой комбинации, в котором металл является металлом III группы, IV группы, V группы, VI группы и/или VIII группы.

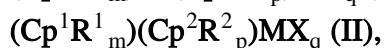
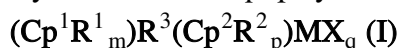
Следует понимать, что использованный в тексте настоящей патентной заявки термин альфа-олефин обозначает неразветвленный или разветвленный моноолефин, у которого двойная связь находится в альфа-положении углеродной цепи моноолефина. Альфа-олефины, подходящие для использования при получении продуктов полимеризации полиальфаолефинов, описанной здесь, могут содержать от 2 до 20 атомов углерода. Примеры таких альфа-олефинов включают, но не ограничиваются этим, этилен, пропилен, 2-метилпропен, 1-бутен, 3-метил-1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен, 1-ундецен, 1-додецен, 1-тридецен, 1-тетрадецен, 1-пентадецен, 1-гексадецен, 1-гептадецен, 1-октадецен, 1-нонадецен, 1-эйкозен и тому подобное и виниловые ароматические мономеры, такие как стирол, α -метилстирол и тому подобное и их смеси. Альфа-олефин, использованный при производстве продуктов полимеризации полиальфаолефинов способа изобретения, может содержать в значительной степени один тип, то есть число атомов углерода на молекулу, или это может быть смесь двух или нескольких типов альфа-олефинов.

Подходящие катализаторы и сокатализаторы полимеризации олефинов, содержащие, по меньшей мере, один алкилгалогенид, алкоксигалогенид, металлгалогенид, металлоксигалогенид, алкилметалл, алкилоксиметалл, борсодержащее соединение и координированное металлосоединение, которое используется непосредственно или в любой комбинации, где металл является металлом III группы, IV группы, V группы, VI группы и/или VIII группы, применяющиеся при получении продуктов полимеризации полиальфаолефинов, хорошо известны в этой области техники. Типичные примеры таких катализаторов включают, но не ограничиваются этим, кислотные катализаторы типа Фриделя-Крафтса, например металлгалогениды, такие как галогениды алюминия, галогениды бора, оксигалогениды титана, оксигалогениды ванадия и тому подобное,

например AlCl_3 , AlBr_3 , AlF_3 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , TiCl_4 и тому подобное, алкилгалогениды алюминия, например те, что имеют общую формулу R_2AlCl и RAlCl_2 , где R обозначает водород или алкильную группу, имеющую от 1 до 10 атомов углерода, и алкилы алюминия, например те, что имеют общую формулу R_3Al , где R обозначает либо водород, либо алкильную группу, имеющую от 1 до 10 атомов углерода, алкилгалогениды формулы RX , где R обозначает алкильную группу, в общем случае, имеющую от 4 до приблизительно 100 или больше атомов углерода, но обычно от 10 до 40 атомов углерода, например органический хлорид, такой как алкилхлорид. Также катализатор может включать, либо непосредственно, либо в комбинации с катализатором Фриделя-Крафтса, ионную жидкость, например такие соединения, которые имеют общую формулу Q^+A^- , где Q^+ обозначает четвертичный аммоний, четвертичный фосфоний или четвертичный сульфоний, и A^- обозначает отрицательно заряженный ион, такой как Cl^- , Br^- , OCl_4^- , NO_3^- , BF_4^- , BCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , ArF_6^- , TaF_6^- , CuCl_2^- , FeCl_3^- , SO_3CF_7^- и тому подобное.

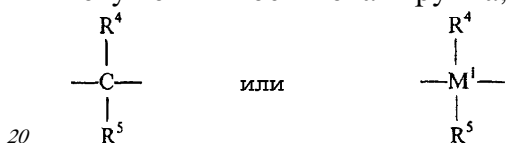
Другой подходящий катализатор полимеризации олефинов, применяющийся в этой патентной заявке, включает металлоценновый катализатор на подложке или без подложки. Следует понимать, что термины «металлоцен» и «металлоценновый прокатализатор», используемые здесь, относятся к соединениям, содержащим переходный металл M из IV, V и V группы металлов, по меньшей мере, один нециклопентаденильный лиганд X и ноль или один лиганд Y, содержащий гетероатом, причем лиганд координирован по M и соответствует величине их валентности. Такие соединения, сокатализаторы, полезные своей активацией для предоставления металлоценнового катализатора, который может применяться для полимеризации олефинов, чтобы получить полиолефиновый гомополимер и сополимер и/или способы полимеризации, использующие один или несколько металлоценновых катализаторов описываются среди других в патентах US №№4752597, 4892851, 4931417, 4931517, 4933403, 5001205, 5017714, 5026798, 5034549, 5036034, 5055438, 5064802, 5086134, 5087677, 5126301, 5126303, 5132262, 5132380, 5132381, 5145819, 5153157, 5155080, 5225501, 5227478, 5241025, 5243002, 5278119, 5278265, 5281679, 5296434, 5304614, 5308817, 5324800, 5328969, 5329031, 5330948, 5331057, 5349032, 5372980, 5374753, 5385877, 5391629, 5391789, 5399636, 5401817, 5406013, 5416177, 5416178, 5416228, 5427991, 5439994, 5441920, 5442020, 5449651, 5453410, 5455365, 5455366, 5459117, 5466649, 5470811, 5470927, 5477895, 5491205 и 5491207, содержание которых включено в настоящую патентную заявку посредством ссылки.

Композиция металлоценнового катализатора, используемая здесь, образуется при активировании металлоценнового прокатализатора подходящим сокатализатором или активатором. Металлоценновый прокатализатор предпочтительно является одним или смесью металлоценновых соединений следующих общих формул I или II:



где Cp^1 лиганда (Cp^1R^1_m) и Cp^2 лиганда (Cp^2R^2_p) являются одинаковыми или разными и обозначают кольца, содержащие циклопентилдиенил, R^1 и R^2 являются одинаковыми или разными и обозначают водород или гидрокарбил, галогенокарбил, гетерокарбил, гидрокарбил-замещенный органометаллоид или галогенкарбил-замещенную органометаллоидную группу, содержащую до 20 атомов углерода, m

обозначает от 0 до 5, p обозначает от 0 до 5 и два R^1 и R^2 заместителя на смежных атомах углерода циклопентадиенилового кольца, ассоциированного к тому же, могут быть соединены вместе, чтобы образовать кольцо, прикрепленное к циклопентадиениловому кольцу, сочлененное кольцо, содержащее от 4 до
 5 приблизительно 20 атомов углерода, R^3 может быть мостиковой группой, образующей мостик между Cr^1 и Cr^2 , M обозначает металл IV, V или VI группы периодической таблицы, например титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден или вольфрам, и предпочтительно цирконий, гафний или титан,
 10 каждый X обозначает нециклопентадиениловый лиганд и обозначает, независимо, галоген или гидрокарбил, оксигидрокарбил, галогенокарбил, гидрокарбил-замещенный органометаллоид, оксигидрокарбил-замещенный органометаллоид или галогенкарбил-замещенную органометаллоидную группу, содержащую до 20 атомов
 15 углерода, и q равняется валентности M минус 2. Примерами мостиковой группы R^3 могут быть мостиковая группа, обладающая структурой следующих формул



где R^4 и R^5 каждый независимо обозначает или содержит группу гидрокарбил или циклогидрокарбил, содержащую до 20 атомов углерода, и от 0 до 3 гетероатомов, таких как кислород, сера, третичный азот, бор или фосфор, и M^1 обозначает,
 25 например, кремний или германий.

Примеры мостиковых металлоценов формулы I, которые применяются в способе настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются этим, диметилсилил (2-метилинденил) (2-метилинденил) цирконий дихлорид, дифенилметилен (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид, дифенилметилен (инденил)
 30 (фторенил) цирконий дихлорид, дифенилметилен (циклопентадиенил) (4,5,6,7-тетрагидроинденил) цирконий дихлорид, дифенилметилен (циклопентадиенил) (2-метилинденил) цирконий дихлорид, дифенилметилен (2,4-диметилциклопентадиенил) (3',5'-диметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, дифенилметилен (2-метил-4-трет-
 35 бутилциклопентадиенил) (3'-трет-бутил-5'-метилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, диксилметилен (2,3,5-триметилциклопентадиенил) (2',4',5'-триметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, диксилметилен (2,4-диметилциклопентадиенил) (3',5'-диметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, диксилметилен (2-метил-4-трет-бутилциклопентадиенил) (3'-трет-бутил-5-
 40 метилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, диксилметилен (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид, ди-о-толилметилен (циклопентадиенил) (3,4-диметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, ди-о-толилметилен (циклопентадиенил) (3,4-диметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, ди-о-толилметилен (циклопентадиенил) (3,4-диметилциклопентадиенил) цирконий
 45 дихлорид, ди-о-толилметилен (циклопентадиенил) (инденил) цирконий дихлорид, дибензилметилен (циклопентадиенил) (тетраметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, дибензилметилен (циклопентадиенил) (инденил) цирконий дихлорид, дибензилметилен (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид,
 50 дициклогексилметилен (циклопентадиенил) (инденил) цирконий дихлорид, дициклогексил (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид, дициклогексилметилен (2-метилциклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид, дифенилсилил (2,4-диметилциклопентадиенил) (3',5'-диметилциклопентадиенил)

цирконий дихлорид, дифенилсилил (2,4-диметилциклопентадиенил) (3',5'-
 диметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, дифенилсилил (2,3,5-
 триметилциклопентадиенил) (2,4,5-триметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид,
 тетрафенилдисилил (циклопентадиенил) (инденил) цирконий дихлорид,
 5 тетрафенилдисилил (3-метилциклопентадиенил) (инденил) цирконий дихлорид,
 тетрафенилдисилил (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид, ди-о-
 толилсилил (циклопентадиенил) (триметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, ди-
 о-толилсилил (циклопентадиенил) (тетраметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид,
 10 ди-о-толилсилил (циклопентадиенил) (3,4-диэтилциклопентадиенил) цирконий
 дихлорид, ди-о-толилсилил (циклопентадиенил) (триэтилциклопентадиенил) цирконий
 дихлорид, дибензилсилил (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид,
 дибензилсилил (циклопентадиенил) (2,7-ди-трет-бутилфторенил) цирконий дихлорид,
 дициклогексилсилил (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид, аналогичные
 15 соединения титана и тому подобное и их комбинации.

Примеры немостиковых металлоценов формулы II, которые применяются в способе
 настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются этим, (2-метиленденил)(2-
 метилинденил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий
 20 дихлорид, (инденил) (фторенил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил) (4,5,6,7-
 тетрагидроинденил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил) (2-метиленденил)
 цирконий дихлорид, (2,4-диметилциклопентадиенил) (3',5'-диметилциклопентадиенил)
 цирконий дихлорид, (2-метил-4-трет-бутилциклопентадиенил) (3'-трет-бутил-5'-
 метилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, (2,3,5-триметилциклопентадиенил)
 25 (2',4',5'-триметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил) (3,4-
 диметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил) (инденил)
 цирконий дихлорид, (циклопентадиенил) (тетраметилциклопентадиенил) цирконий
 дихлорид, (циклопентадиенил) (фторенил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил)
 30 (триметилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил)
 (триэтилциклопентадиенил) цирконий дихлорид, (циклопентадиенил) (2,7-ди-т-
 бутилфторенил) цирконий дихлорид, (2-диметилциклопентадиенил) (фторенил)
 цирконий дихлорид, (3-метилциклопентадиенил) (инденил) цирконий дихлорид,
 аналогичные соединения титана и тому подобное и их комбинации.

Сокатализатор или активатор, использованный с мостиковыми или немостиковыми
 металлоценовыми прокатализаторами, для образования металлоценовой
 каталитической композиции, может быть любыми известным алюминоксидом,
 который может активировать металлоценовые прокатализаторы. Для дополнительной
 40 информации о алюминоксидных сокатализаторах, включающих такие
 алкилалюминоксиды, как MAO, смотри, например, US №5229478. При желании
 металлоценовый катализатор может быть на любом известном виде подложки.

При использовании алюминоксидного сокатализатора может быть полезным
 включить триалкилалюминий, такой как триметилалюминий, триэтилалюминий, три(н-
 45 пропил)алюминий, триизопропилалюминий, три(н-бутил)алюминий,
 триизобутилалюминий и тому подобное, чтобы уменьшить количество алюминоксидов,
 требующееся для подходящей активации металлоценового прокатализатора.

Способы получения металлоценовых прокатализаторов и композиций
 50 металлоценовых катализаторов на подложке и без подложки известны в этой
 области техники и не составляют часть настоящего изобретения.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения сырой продукт реакции
 является продуктом реакции алкилирования и/или трансалкилирования. В общем

случае продукт реакции алкилирования и/или трансалкилирования получается при алкилировании и/или трансалкилировании органической молекулы в присутствии алкилирующего катализатора. Примеры подходящих органических молекул, которые могут быть алкилированы или трансалкилированы, включают ароматические соединения, такие как бензол, толуол, ксилол, нафталин, антрацен, перилен, коронен, фенантрен и тому подобное и их смеси. Предпочтительным ароматическим углеводородом является бензол. Смеси ароматических углеводородов также могут использоваться.

Подходящие алкилирующие агенты для алкилирования ароматического углеводорода включают любое алифатическое или ароматическое соединение, имеющее одну или несколько доступных алкилирующих алифатических групп, способных взаимодействовать с подвергающимся алкилированию ароматическим соединением. Предпочтительно алкилирующий агент, применяющийся здесь, имеет, по меньшей мере, одну алкилирующую алифатическую группу, обладающую от 1 до 10 атомами углерода.

Другой пример алкилирующего агента включает олефины, такие как те, что содержат от 2 до 5 атомов углерода, например этилен, пропилен, бутен-1, транс-бутен-2 и цис-бутен-2 или их смеси. Предпочтительными олефинами являются этилен и пропилен.

Если желательно проведение трансалкилирования, то продукт трансалкилирующей реакции может быть полиалкилароматическим углеводородом, содержащим две и более алкильных групп, каждая из которых может иметь от 2 до 4 атомов углерода. Например, подходящие полиалкилароматические углеводороды включают ди-, три- и тетра-алкилароматические углеводороды, такие как диэтилбензол, триэтилбензол, диэтилметилбензол (диэтилтолуол), диизопропилбензол, триизопропилбензол, диизопропилтолуол, дибутилбензол и тому подобное. Предпочтительными полиалкилароматическими углеводородами являются диалкилбензолы. В частности, предпочтительным полиалкилароматическим углеводородом является диизопропилбензол.

Подходящие алкилирующие катализаторы, которые используются в процессе алкилирования, включают те, что содержат, по меньшей мере, один галоген, металлы III группы, IV группы, V группы и/или VI группы. Примеры таких катализаторов описываются выше в тексте настоящей заявки и могут применяться в этом варианте осуществления. Предпочтительным катализатором алкилирования является хлорид алюминия.

Предпочтительные продукты органических реакций, которые могут использоваться в способе настоящего изобретения, включают этилбензол из реакции бензола либо с этиленом, либо полиэтиленбензолами, кумол из реакции бензола с пропиленом или полиизопропилбензолами, этилтолуол из реакции толуола с этиленом или полиэтилтолуолами, цимолы из реакции толуола с пропиленом или полиизопропилтолуолами, и втор-бутилбензол из реакции бензола и н-бутенов или полибутилбензолов.

Примером алкилирования аминов является получение нонилированного дифениламина.

Способы получения продуктов реакции алкилирования и/или трансалкилирования, которые применяются в способе настоящего изобретения, известны в этой области и не составляют часть настоящего изобретения.

В способе настоящего изобретения сырой продукт, например сырой продукт РАО

полимеризации или сырой продукт реакции алкилирования и/или трансалкилирования, содержащий остаточный катализатор, включающий алкилгалогенид, алкоксигалогенид, металлгалогенид, металлоксигалогенид, алкилметалл, алкоксиметалл, соединение бора и координированное металлосоединение, использованное непосредственно или в комбинации, в котором металл принадлежит к III, IV, V, VI и/или VIII группе, контактирует с твердым адсорбентом в адсорбционной системе, чтобы уменьшить уровень остаточного катализатора. Подходящие адсорбенты включают, но не ограничиваются этим, щелочные соединения, например щелочное соединение щелочно-земельного металла, кислотные соединения, например силикагель и тому подобное и их смеси. Пригодные щелочные соединения щелочно-земельного металла включают оксиды, гидроксиды, карбонаты, бикарбонаты или их смеси магния, кальция, стронция или бария и наиболее предпочтительным является кальций. Предпочтительными щелочными соединениями являются оксид кальция или гидроксид кальция (например, негашеная и гашеная известь).

Адсорбция может быть достигнута путем смешивания жидкого (например, фильтрованием, центрифугированием, отстаиванием) или при пропускании жидкого сырого органического продукта через неподвижный слой, например наполненную колонку, содержащую адсорбент. Подходящим фильтром для отделения адсорбента может быть любой фильтр, работающий под давлением, или вакуумный фильтр подходящей пористости. Подходящей колонкой может быть колонка, откалиброванная так, чтобы получить адекватное время удерживания и скорость для адсорбции, проходящей в упакованной адсорбентом колонке. Если необходимо, при применении фильтра может использоваться вспомогательное фильтровальное вещество для ускорения фильтрования сырого продукта реакции, например диатомитовая земля. В общем случае количество адсорбента, использованного в адсорбционной системе, может широко варьироваться в зависимости от количества жидкого сырого органического продукта, использованного в процессе, и может быть легко определено специалистами в этой области. Температура адсорбции должна быть в диапазоне от комнатной до приблизительно 150°C, и предпочтительно от 40°C до 60°C; время удерживания приблизительно от 1 минуты до 60 минут, и предпочтительно приблизительно от 15 минут до 30 минут. Количество адсорбента может составлять, по меньшей мере, приблизительно 1,1 моль на 1 моль катализатора.

Для элиминирования $AlCl_3$ и других галогенидов металлов и оксигалогенидов сырой продукт может быть сначала обработан небольшим количеством воды для образования щелочных солей, таких как $Al_2(OH)_{(5-x)}Cl_x$ (где x равен 1-4), и HCl и затем обработан известью до значительного элиминирования HCl. При таком как $Al_2(OH)_{(5-x)}Cl_x$ (где x равен 1-4), и HCl и затем обработан известью до значительного элюминирования HCl. При таком добавлении никакой отдельной водной фазы не образуется. Количество воды может находиться в пределе от 0,001% до 10% по весу, по весу сырого продукта.

Следующие неограничивающие примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1

100 г сырого полидецена, полученного с металлоценовым катализатором и метилалюмоксановым (MAO) сокатализатором, содержащего 348 частей на миллион алюминия, обрабатывали 2 г твердого CaO (-20 меш) в стакане с магнитной мешалкой при 50°C в течение 10 минут. Сырой материал затем фильтровали через 10 микронный асбестовый фильтр под давлением, применяя 20 до 80 фунт на кв.дюйм давления

азота. Скорость фильтрования составила 10 л/м²/мин. Уровень алюминия в сыром полидецене после фильтрования уменьшился до менее чем 6 частей на миллион алюминия. Отфильтрованный СаО содержал 0,54% Al (5400 частей на миллион).

Сравнительный пример А

100 г сырого полидецена, полученного с металлоценовым катализатором и метилалюмоксановым (МАО) сокатализатором, содержащего 348 частей на миллион алюминия, промывали 25 мл воды при комнатной температуре в течение 15 минут, отделяли и фильтровали через асбестовый мелкодисперсный фильтр (1 мкм).

Органическую фазу отделяли и выпаривали. Конечный сырой полидецен содержал менее чем 6 частей на миллион алюминия.

Пример 2

200 г сырого полидецена, содержащего 392 части на миллион алюминия, обрабатывали 1 г силикагеля, по существу, тем же способом, как и в примере 1, при 50°C в течение 15 минут. Уровень алюминия в сыром полидецене после фильтрования уменьшился до менее чем 2 частей на миллион алюминия, и силикагель содержал 1,66% алюминия.

Пример 3

150 г сырого полидецена, полученного с триалкилалюминий/изобутилбромид катализатором, содержащего 0,086% (860 частей на миллион) алюминия и 2,24% брома, разбавляли 50 г децена и обрабатывали 2 г твердого СаО, по существу, тем же способом, как и в примере 1, при 50°C в течение 15 минут. Уровень алюминия и брома в полидецене после фильтрования уменьшился до 5 частей на миллион алюминия и 0,27% брома. Отфильтрованный СаО содержал 1,71% Al. Количество удаленного алюминия и брома составило 99,42% и 89,3% соответственно.

Пример 4

Сырой полидецен (200 г), содержащий 145 частей на миллион Al, обрабатывали порошком MgO (0,65 г) при 50°C в течение 30 минут. После фильтрования полидецен содержал <0,5 частей на миллион Al; MgO осадок (0,84 г) содержал 3,2% Al.

Пример 5

Сырой нонилированный дифениламин (DPA) (100 г), содержащий 0,39% Al и 1,7% Cl (из AlCl₃ катализатора), смешивали с 10 г СаО и 1 г воды и перемешивали при 50°C в течение 1 часа. Затем смесь фильтровали. После фильтрования нонилированный (DPA) содержал меньше чем 15 частей на миллион Al (<0,0015%) и 0,17% Cl. Анализ осадка извести показал 3,3% Al и 11,1% Cl. Таким образом 100% Al и 88,2% Cl элиминировали.

Пример 6

Сырой нонилированный (DPA) (100 г), содержащий 0,39% Al и 1,7% Cl (из AlCl₃ катализатора), смешивали с 7 г 200 меш гашеной извести (Са(ОН)₂) и 1 г воды и перемешивали при 50°C в течение 1 часа. Затем смесь фильтровали. После фильтрования нонилированный (DPA) содержал меньше чем 15 частей на миллион Al (<0,0015%) и меньше чем 10 частей на миллион Cl (<0,001%). Анализ осадка извести показал 3,3% Al и 11,1% Cl. Таким образом, элиминирование как Al, так и Cl составило 100%.

Пример 7

100 г сырого нонилированного DPA, содержащего 0,38% Al и 1,7% Cl (из AlCl₃ катализатора), смешивали с 2 г воды и перемешивали при 50°C в течение 1 часа. Образовался осадок и после фильтрования нонилированный (DPA) смешивали с 5 г Са(ОН)₂ адсорбента и перемешивали при 50°C в течение 1 часа. Конечный продукт содержал меньше чем 15 частей на миллион как Al, так и Cl. Осадок весил 3,6 г и

содержал 11,2% Al и 39,96% Cl; конечный адсорбент - гидроксид кальция весил 5,6 г и содержал 0,18% Al и 6,02% Cl.

Пример 8

2,66 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 100 г этанола. Раствор обрабатывали в течение 30 минут 3 г CaO при 40°C в стакане, оборудованном магнитной мешалкой. Образовался осадок и после фильтрования конечный раствор этанола содержал меньше чем 15 частей на миллион Fe, и осадок содержал 14,1% Fe. Соответственно удаление железа из раствора в осадок составило 100%. Остаток хлора, оставшегося в растворе этанола, составил 0,09% и таким образом, 91,2% хлора также абсорбировалось осадком.

Понятно, что разнообразные модификации могут быть выполнены с вариантами осуществления, раскрытыми в тексте патентной заявки. Вследствие этого вышеописанное не следует принимать как какое-либо ограничение, а лишь как наглядное иллюстрирование предпочтительных вариантов осуществления. Например, действия, описанные выше и примененные, как лучший способ выполнения настоящего изобретения, предназначены только для иллюстрации. Другие устройства и способы могут осуществляться специалистами в этой области без отступления от объема и сущности настоящего изобретения. Более того, возможно, что специалисты в данной области представят другие модификации в рамках объема и сущности формулы изобретения, представленной здесь.

Формула изобретения

1. Способ уменьшения уровня из сырого органического продукта остаточного катализатора, использованного для получения органического продукта, включающий контактирование сырого органического продукта с твердым адсорбентом, где твердый адсорбент выбран из группы, состоящей из оксида или гидроксида магния, кальция, стронция, бария, и где остаточный катализатор выбран из группы, состоящей из металлгалогенида, металлоксигалогенида, алкилметалла, алкилоксиметалла, где металл в остаточном катализаторе выбран из группы, состоящей из металлов III и VIII групп, и

фильтрование сырого органического продукта для удаления металла остаточного катализатора.

2. Способ по п.1, где сырой органический продукт является полимером.
3. Способ по п.1, где сырой органический продукт является полиолефином.
4. Способ по п.1, где сырой органический продукт является полиальфаолефином.
5. Способ по п.1, где сырой органический продукт является полидецемом.
6. Способ по п.1, где сырой органический продукт получается из реакции алкилирования или трансалкилирования.
7. Способ по п.1, где сырой органический продукт является алкилированным бензолом.
8. Способ по п.1, где сырой органический продукт является этилбензолом.
9. Способ по п.1, где сырой органический продукт является алкилированным дифениламином.
10. Способ по п.1, где сырой органический продукт является нонилированным дифениламином.
11. Способ по п.1, где остаточный катализатор представляет собой галогенид металла, и галоген выбран из группы, состоящей из хлора, брома и их смесей.
12. Способ по п.1, где галоген представляет собой хлор.
13. Способ по п.1, где галоген представляет собой бром.

14. Способ по п.1, где металл III группы является алюминием.

15. Способ по п.1, где металл VIII группы является железом.

16. Способ по п.1, где адсорбент представляет собой оксид или гидроксид кальция.

17. Способ по п.1, где адсорбент представляет собой неподвижный слой.

5

18. Способ по п.1, где адсорбент помещают в наполненную колонку.

19. Способ по п.1, где адсорбент смешивают с сырым продуктом, а затем разделяют.

20. Способ по п.19, где адсорбент удаляют посредством фильтрации.

21. Способ по п.1, где к сырому органическому продукту добавляют небольшое

10 количество воды.

22. Способ по п.1, где сырой органический продукт является полидецемом, и способ дополнительно включает добавление децена к полидецену.

15

20

25

30

35

40

45

50