



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08F 4/78 (2006.01)*C07F* 11/00 (2006.01)*C07C* 51/41 (2006.01)*C07C* 2/32 (2006.01)*C07C* 11/107 (2006.01)*B01J* 23/26 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013156512/04, 20.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.12.2013

(45) Опубликовано: 20.06.2015 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: V. D. Makhaev, A. P. Borisov, V. V. Aleshin, L. A. Petrova. Self-propagating synthesis of chromium acetylacetonate. Russian Chemical Bulletin. June 1995, Volume 44, Issue 6, pp 1111-1113. Хасбиуллин Ильназ Ильфарович. Селективная олигомеризация этилена в гексен-1 под действием растворимых комплексных катализаторов на основе хрома (III). Место (см. прод.)

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, 1, ИПХФ РАН, Директору ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Махаев Виктор Дмитриевич (RU),
Петрова Лариса Александровна (RU),
Белов Геннадий Петрович (RU),
Алферов Кирилл Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики российской академии наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, КОМПОНЕНТ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ ЭТОГО КОМПОНЕНТА И СПОСОБ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии полимеризационных процессов, конкретно - к способу получения компонента каталитических систем олигомеризации этилена и способу олигомеризации этилена в гексен-1 с использованием полученных данным способом компонентов каталитических систем. Компонент каталитической системы получают путем механической активации твердой смеси при соотношении реагентов 2-этилгексаноат металла 1 группы: $\text{CrCl}_3 > 1:1$ соответственно и прогревом активированной смеси до получения целевого продукта. Каталитическая система для олигомеризации этилена содержит алюминийорганическое соединение общей

формулы AlR_3 , комплексобразующий агент, модификатор, растворитель и хромсодержащий компонент, полученный заявленным способом. Способ олигомеризации этилена проводят в среде углеводородного растворителя при температуре 40-95°C и давлении этилена 1-5 МПа в присутствии указанной каталитической системы. Технический результат - упрощение способа получения компонента каталитических систем олигомеризации олефинов, увеличение выхода продукта в процессе олигомеризации этилена в гексен-1, повышение селективности процесса и чистоты гексена-1, уменьшение возможности протекания побочных реакций. 4 н.п. ф-лы, 1 табл., 16 пр.

(56) (продолжение):

защиты диссертации Казань, 2013г. [Найдено в Интернет: Научная библиотека диссертаций и авторефератов disserCat] [Найдено 13.11.2014]. US 20130150605 A1, 13.06.2013 . SU 1167176 A1, 15.07.1985 . RU 2191190 C1, 20.10.2002 . WO 2003/053891 A1, 03.07.2003 . Т.М. Зильберштейн, В.А. Кардаш и др. Выбор условий процесса тримеризации этилена под действием хром-пиррольного катализатора. Известия Томского политехнического университета, 2012, Т 321, N 3, стр.116-120

R U 2 5 5 3 9 9 5 C 1

R U 2 5 5 3 9 9 5 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 4/78 (2006.01)*C07F* 11/00 (2006.01)*C07C* 51/41 (2006.01)*C07C* 2/32 (2006.01)*C07C* 11/107 (2006.01)*B01J* 23/26 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013156512/04, 20.12.2013

(24) Effective date for property rights:
20.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: 20.12.2013

(45) Date of publication: 20.06.2015 Bull. № 17

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, IPKhF RAN, Direktor
IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

Makhaev Viktor Dmitrievich (RU),
Petrova Larisa Aleksandrovna (RU),
Belov Gennadij Petrovich (RU),
Alferov Kirill Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING ETHYLENE OLIGOMERISATION CATALYST SYSTEM COMPONENT, CATALYST SYSTEM COMPONENT, ETHYLENE OLIGOMERISATION CATALYST SYSTEM BASED ON SAID COMPONENT AND ETHYLENE OLIGOMERISATION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst system component is obtained via mechanical activation of a solid mixture with the ratio of 2-ethyl hexanoate of group I metal: $\text{CrCl}_3 > 1:1$ and heating the activated mixture to obtain the desired product. The ethylene oligomerisation catalyst system contains an organoaluminium compound of general formula AlR_3 , a complexing agent, a modifier, a solvent and a chromium-containing component obtained using the disclosed method. The

ethylene oligomerisation method is carried out in the medium of a hydrocarbon solvent at temperature of 40-95°C and ethylene pressure of 1-5 MPa in the presence of said catalyst system.

EFFECT: simple method of producing a component of catalyst systems for oligomerising olefins, high output of the product when oligomerising ethylene to hexene-1, high selectivity of the process and purity of hexene-1, low probability of secondary reactions.

4 cl, 1 tbl, 16 ex

Изобретение относится к области химии полимеризационных процессов, конкретно - к способам получения компонентов каталитических систем олигомеризации олефинов, в частности тримеризации и тетрамеризации этилена. Целью изобретения является разработка способа получения компонентов каталитических систем, используемых в процессах олигомеризации этилена (преимущественно в гексен-1) путем каталитической олигомеризации этилена в присутствии комплексных металлоорганических соединений, включающих трис(2-этилгексаноат) хрома и триалкилалюминий. Изобретение может найти применение в различных отраслях промышленности, особенно в крупнотоннажном синтезе сополимеров этилена и пропилена, полимеров и олигомеров гексена-1, окисей олефинов и в других областях применения.

Современная нефтехимическая и химическая промышленность в значительной мере базируется на использовании низших олефинов (этилена и пропилена) в качестве исходного сырья для различного рода синтезов. Бутен-1, гексен-1 и октен-1 являются востребованными мономерами олефинового ряда, внимание к которым в течение последних 20 лет постоянно возрастает. Хотя в промышленности эти мономеры могут быть выделены из бутан-бутиленовой фракции газов крекинга или пиролиза углеводородного сырья, а также из продуктов, образующихся в процессах Фишера-Тропша - наиболее перспективным потенциальным промышленным процессом получения бутена-1, гексена-1 и октена-1 полимеризационной степени чистоты является каталитическая олигомеризация этилена. В последние годы, в связи с расширением объемов производства и марочного состава сополимеров этилена и/или пропилена с бутеном-1, гексеном-1 и октеном-1 с улучшенным комплексом свойств возросла потребность в этих α -олефинах.

Каталитическая олигомеризация этилена в высшие α -олефины может быть осуществлена либо на металлах или окислах металлов на носителях (А. Takahashi et al., Kogyo Kagaku Zasshi. 1963. v.63. p.973, патенты США №3113166, C08F 10/00, 1963; №4000211, C07C 3/10, 1976), либо в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ (K.W. Egger. Trans. Farad. Soc. 1971. v.67. No.575. p.2636, патент США №4484016, C07C 2/04, 1984; японский патент №61122230, C07C 2/30, 1986), либо в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Первые два способа характеризуются низкой производительностью и селективностью по бутену-1.

Наиболее простым и дешевым способом получения бутена-1, гексена-1 и октена-1 полимеризационной степени чистоты на сегодня является способ каталитической олигомеризации этилена в присутствии катализаторов на основе соединений титана, хрома или никеля в сочетании с триалкилами алюминия и различными модификаторами. Именно над этой проблемой и работают в последние 30 лет исследователи в различных странах мира, в том числе и исследователи Института проблем химической физики РАН (патенты США №5030790, C07C 2/24, 1991; №5037997, C07C 2/24, 1991 и др.).

Одной из задач данного изобретения является разработка способа получения компонента каталитических систем для олигомеризации этилена, преимущественно в гексен-1, на основе трис(2-этилгексаноата) хрома, из которых при необходимости с высоким выходом может быть выделен чистый трис(2-этилгексаноат) хрома, который используется как основной компонент катализаторов различных химических процессов. В частности, это соединение широко применяется в промышленном процессе тримеризации этилена в гексен-1 [Dixon J.T. et al. Organomet. Chem. 2004. V.689. №23. P.3641] и в реакции тетрамеризации этилена, преимущественно, в октен-1 (Blann K., Bollman A., De Bod H., Dixon J.T., Killian E., Nongodlwana P., Maumela M.C., Maumela H., McConnell A.E., Morgan D.H., Overett M.J., Pretorius M., Kuhlemann S., Wasserscheid P. // J.

Catal. 2007. V.249. №2. P.244).

Один из промышленных способов получения компонента каталитических систем олигомеризации олефинов - карбоксилатов хрома(III) [Mehrotra R.C., Bohra R. Metal carboxylates. Academic Press Inc. (London) Ltd. 1983. 396 pp.] и, в частности, этилгексаноата $\text{Cr}(\text{2-этилгексаноат})_3$ (" $\text{Cr}(\text{EH})_3$ ") обычно включает стадию кипячения ацетата хрома (III) с избытком органической (в частности, 2-этилгексановой) кислоты. Образующаяся уксусная кислота, избыток органической кислоты и вода обычно удаляют как можно более полно откачиванием реакционной смеси в вакууме. Карбоксилаты хрома (III) получают также восстановлением триоксида хрома в присутствии избытка карбоновой кислоты, которая в этом случае действует также как восстановитель. Типичные недостатки указанных методов состоят в том, что продукты обычно содержат остаточные количества карбоновой кислоты и воды. Это ухудшает качество продуктов, поскольку некоторые возможные применения $\text{Cr}(\text{EH})_3$ чрезвычайно чувствительны к следам протонодонорных загрязнений (воды, кислот). Образование в рассматриваемых процессах и присутствие в продуктах неконтролируемых количеств полиядерных карбоксилатов хрома может приводить к понижению активности и селективности каталитических систем олигомеризации олефинов на их основе [O.L. Sydora, R.D. Knudsen, E.J. Baralt. US Pat. Appl. 2013/0150605 A1, Int. Cl. C07F 11/00 (June 13, 2013. Preparation of transition metal carboxylates)].

Указанный компонент каталитических систем получают также путем многостадийной обменной реакции - взаимодействия этилгексаноата натрия с гидратированным нитратом хрома в процессе длительного кипячения с избытком 2-этилгексановой кислоты (R.b. Steele, Fair Oaks, A. Katzakian, J.J. Scigliano, E.E. Hamel. US Pat. 3838101, Sept.24.1974). Процесс проводится в гетерогенных условиях и степень завершенности процесса не имеет четких критериев. Следует отметить также трудоемкость выделения целевого продукта.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является метод, согласно которому компонент каталитических систем олигомеризации этилена, преимущественно в гексен-1, получают по реакции безводных NaEH и $\text{CrCl}_3(\text{ТГФ})_3$ в абсолютированном ТГФ при комнатной температуре перемешиванием в течение длительного времени (24-96 ч) с последующим удалением растворителя и летучих веществ в вакууме, экстракцией полученной смеси углеводородным растворителем, удалением избытка NaEH [O.L. Sydora, R.D. Knudsen, E.J. Baralt. US Pat. Appl. 2013/0150605 A1, Int. Cl. C07F 11/00 (June 13, 2013. Preparation of transition metal carboxylates)] (прототип). В соответствии с указанным способом для получения целевых продуктов требуется использование легколетучего пожароопасного органического растворителя (тетрагидрофурана), длительное (24-96 ч) перемешивание гетерогенной реакционной смеси, отгонка растворителя в вакууме, сложная очистка полученных таким образом продуктов от избытка NaEH . Образующиеся в результате указанного процесса продукты представляют собой (за счет присутствия остатков этилгексаноата натрия и сольватирующего растворителя) вязкие смеси, неудобные в обращении. Все вышеуказанные операции значительно усложняют и удорожают получение целевого продукта.

Задачей данного изобретения является разработка способа получения компонента каталитических систем олигомеризации этилена, преимущественно в гексен-1, методом твердофазного механохимического синтеза, в результате которого можно получать готовый твердый продукт, обладающий повышенной и длительной каталитической активностью, который можно хранить или использовать в виде раствора в

углеводородных растворителях для олигомеризации (тримеризации, тетрамеризации) этилена в высшие альфа-олефины. Задачей данного изобретения также является разработка процесса олигомеризации этилена в высшие альфа-олефины в среде углеводородных растворителей с использованием каталитических систем на основе

полученных компонентов в сочетании с металлоорганическими соединениями.

В настоящее время в связи с развитием «зеленой химии» (green chemistry) большой интерес вызывают процессы взаимодействия твердых исходных компонентов в отсутствие растворителя (solventless reactions) (G.W.V. Cave, C.L. Raston, J.L. Scott, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2001, № 21, 2159). Для ускорения таких процессов во многих случаях используется метод механической активации (Е.Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986, 297 с.; К.Г. Мякишев, В.В. Волков, Препринт 89-12, Ин-т неорганической химии СО РАН, Новосибирск, 1989, 42 с.; В.В. Болдырев, Усп. химии, 2006, 75, 203 [Russ. Chem. Rev., 2006, 75, 177]; М.К. Beyer, H. Clausen-Schaumann, Chem. Rev., 2005, 105, 2921; П.Ю. Бутягин, Усп. химии, 1994, 63, 1031 [Russ. Chem. Rev., 1994, 63, 965]). Механическое воздействие приводит к смешению реагентов на молекулярном или кластерном уровне и их последующему взаимодействию. Локальное повышение температуры в точках соударения элементов активирующей насадки также способствует увеличению подвижности ионов и ускорению процесса взаимодействия.

Поставленные задачи решаются описываемым ниже способом получения компонента каталитических систем олигомеризации этилена, согласно которому получение указанных компонентов проводят взаимодействием исходных твердых реагентов - 2-этилгексаноата металла 1 группы (лития, натрия, калия) и безводного хлорида хрома (III) в отсутствие растворителя при механической активации с использованием известных устройств, используемых в механохимии (шаровые, вибрационные шаровые, бисерные, планетарные, ударные, истирающие мельницы, дезинтеграторы, смесители-экструдеры) с последующим прогревом активированной смеси.

Поставленные задачи решаются также описываемым способом тримеризации этилена в гексен-1 в среде углеводородного растворителя при температуре 40-95°C и давлении 1-5 МПа на компоненте каталитических систем, включающих трис(2-этилгексаноат) хрома в сочетании с металлоорганическим сокатализатором, отличающимся тем, что процесс олигомеризации этилена проводят в присутствии компонента, полученного описанным в данной заявке способом. Указанные интервалы значений для температуры и давления выбраны для получения наилучших значений активности и селективности каталитических систем. При снижении температуры ниже 40°C и давления этилена в реакторе ниже 1 МПа резко снижаются такие показатели, как активность катализатора и селективность процесса олигомеризации этилена. При повышении температуры выше 95°C уменьшается селективность реакции олигомеризации по основному продукту (гексену-1) и резко возрастает образование нежелательных высших олефинов C₈-C₁₄.

Проведение процесса олигомеризации при давлении более 5 МПа приводит к снижению селективности олигомеризации этилена по гексену-1 и увеличению выхода побочных продуктов в виде высших олефинов C₈-C₁₄ и полимера.

Каталитические системы для олигомеризации этилена представляют собой двух-, трех- или четырехкомпонентную систему, состоящую из хромсодержащего компонента, алюминийорганического соединения общей формулы AlR₃, где R - алкильный радикал C₁-C₈, комплексообразующего агента типа: пиррол или его производные, соединения, органические соединения содержащие в своем составе азот и фосфор и т.п., и

модификатор типа: AlR_2Cl , CCl_4 , тетрагидрофуран, эфиры, амины. Каталитическая активность (г. продукта/г Cr. час) и селективность по основному продукту реакции олигомеризации (% масс.) сильно зависят от следующих факторов: природы применяемого растворителя и AlR_3 , типа комплексообразующего агента и модификатора, молярного соотношения всех компонентов применяемой конкретно каталитической системы, давления этилена и температуры.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Получение указанного компонента каталитических систем проводят взаимодействием исходных твердых реагентов 2-этилгексаноата непереходного металла и безводного хлорида хрома (III) при соотношении реагентов $\text{MC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2:\text{CrCl}_3 > 1:1$ в отсутствие растворителя при механической активации в течение заданного времени с использованием известных устройств с последующим прогревом активированной смеси до начала автотермической реакции. Полученная после прогрева смесь соли непереходного металла и трис(2-этилгексаноата) хрома может быть непосредственно использована в качестве компонента каталитической системы. Конкретно, механическую активацию твердых реагентов проводили в течение 1-6 час, предпочтительно 4 ч при комнатной температуре в вибрационной шаровой мельнице. Полученный мелкодисперсный порошок синевато-розового цвета затем нагревали до начала автотермической реакции, при которой порошок быстро превращался в спекшуюся серо-зеленую массу. При остывании до комнатной температуры полученная композиция превращалась в твердое вещество, легко размалываемое в порошок. В дальнейшем полученная композиция может быть подвергнута экстракции гексаном для отделения MCl от карбоксилата хрома путем фильтрования полученной суспензии.

На дебаграммах исходных порошков имеются рефлексы CrCl_3 и соли карбоновой кислоты. Прогрев смеси реагентов без механической активации не приводит к автотермической реакции и образованию целевых продуктов. После механической активации на дебаграммах остаются рефлексы, характеризующие исходные реагенты, появляется широкая полоса, соответствующая аморфизованным продуктам механо-активации реагентов. После прогрева механически активированной смеси рефлексы исходных веществ исчезают, на дифрактограммах появляется ряд линий, соответствующих наличию хлоридов щелочных металлов LiCl , NaCl , или KCl , а также гало, характеризующее наличие аморфной фазы. Приведенные данные указывают на необходимость как механической обработки, так и последующего прогрева активированных смесей.

Сравнение ИК-спектров исходных реагентов, механически активированных смесей реагентов и выделенных продуктов реакции подтверждает факт полного расходования исходных реагентов и образования карбоксилата хрома в смеси после прогрева активированной смеси.

Полученную реакционную смесь и выделенные путем экстрагирования из него образцы $\text{Cr}(\text{EH})_3$ использовали в качестве компонента каталитических систем тримеризации этилена. Для сравнения использовали продукт фирмы «abc GmbH & Co. KG» (раствор в уайт-спирте, 8-10% Cr), полученный длительным и многостадийным синтезом по методу (R.b. Steele, Fair Oaks, A. Katzakian, J.J. Scigliano, E.E. Hamel. US Pat. 3838101, Sept.24.1974). Условия: $t=40-95^\circ\text{C}$, $P=1-5$ МПа, $[\text{Cr}]=4\cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{Cr}/2,5\text{-диметилпиррол}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{CCl}_4=1/3/15/2$, объем жидкой фазы 55 мл. Процессы олигомеризации проводились в реакторе из нержавеющей стали объемом 200 мл. Перед каждым опытом реактор промывали гептаном, герметизировали, нагревали до 90°C , вакуумировали в

течение 40 мин и заполняли этиленом (0,6 МПа). После этого температуру реактора доводили до необходимого значения и с помощью металлических шприцов загружали циклогексан, смесь триэтилалюминий/2,5-диметилпиррол/четырёххлористый углерод в циклогексане и раствор полученной композиции или выделенного из нее $\text{Cr}(\text{EH})_3$ в циклогексане. Затем в систему подавали этилен до достижения необходимого давления. За ходом реакции следили по убыванию давления в мерном баллоне, из которого этилен вводился в реактор для поддержания в нем постоянного давления. Через определенное время загружали в систему изопропанол, выключали перемешивание и охлаждали реактор до 7-10°C. Далее этилен из реактора сбрасывали в атмосферу и отбирали пробу жидкой фазы для выполнения газохроматографического анализа. Анализ продуктов реакции олигомеризации этилена выполняли на газовом хроматографе "Chrom 5", оснащённом капиллярной колонкой (TR-5 MS фирмы «Thermo Fisher Scientific», длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,25 мкм) и пламенно-ионизационным детектором, используя гелий в качестве носителя.

Заявляемое техническое решение имеет ряд существенных отличий от прототипа:

- исходные реагенты вводят в реакцию в виде твердых веществ;
- реакцию проводят не в растворе, а в твердой фазе в отсутствие растворителя;
- реакцию проводят путем механической активации смеси твердых реагентов;
- механически активированная смесь твердых реагентов подвергается термической обработке.

Образующаяся в результате указанных операций композиция (смесь карбоксилата хрома с хлоридом металла 1 группы) может быть непосредственно использована в качестве компонента высокоэффективной каталитической системы тримеризации этилена. Все эти отличия свидетельствуют о том, что предлагаемое техническое решение удовлетворяет критерию «новизна».

Предлагаемое техническое решение позволяет значительно сократить длительность процесса получения каталитически активной композиции (с 24-96 ч до 2-4 ч); исключить использование на стадии синтеза пожароопасного органического растворителя (тетрагидрофурана); исключить стадии выделения целевого продукта и его очистки от избытка этилгексаноата металла 1 группы, значительно повысить каталитическую активность систем олигомеризации этилена. Эти особенности разработанного технического решения свидетельствуют о том, что оно соответствует критерию «положительный эффект».

Изобретение подтверждается и поясняется (но не исчерпывается) следующими примерами.

Пример 1.

Смесь 0.105 г (0.66 ммоль) CrCl_3 и 0.386 г (2.30 ммоль) 2-этилгексаноата натрия $\text{NaC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ подвергали механической обработке в течение 1.5 ч на вибрационной шаровой мельнице. Полученный мелкодисперсный порошок темно-розового цвета нагревали до начала автотермической реакции. Порошок быстро превращался в спекшуюся серо-зеленую массу. Полученную реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы $[\text{Cr}]/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/2,5\text{-диметилпиррол}/\text{CCl}_4$ (мол.) олигомеризации этилена в гексен-1 (здесь и далее, если не оговорено особо, $[\text{Cr}]$ - хромсодержащий компонент, давление этилена 2 МПа, температура 60°C). Активность каталитической системы составила 11600 г продукта/(г $_{\text{Cr}}$ ·ч) при содержании 84.3% C_6 в продукте. См. таблицу 1, пример 1.

0.39 г прогретой реакционной смеси использовали для выделения продукта методом

экстракции гексаном. Зеленый гексановый раствор фильтровали для отделения NaCl. После отгонки растворителя и высушивания в вакууме (160-170°C) получали зеленоватый темноокрашенный порошок. Выход 0.168 г (степень превращения в трис (2-этилгексаноат) хрома - 66% в расчете на CrCl_3). Найдено, %: C 59.94; H 9.71; Cr 11.3.

5 C1 0.9. Для $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$ вычислено, %: C 59.85; H 9.42; Cr 10.8.

Пример 2.

Получение компонента каталитических систем проводили аналогично примеру 1, с тем отличием, что в реакцию вводили 0.24 г (1.51 ммоль) CrCl_3 и 0.88 г (5.29 ммоль) $\text{NaC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ и смесь подвергали механической обработке в течение 2 ч. Полученную
10 реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 12000 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 86.9%) C_6 в продукте. См. таблицу 1, пример 2.

Пример 3.

15 Получение компонента каталитических систем проводили аналогично примеру 1, с тем отличием, что в реакцию вводили 0.27 г (1.7 ммоль) CrCl_3 и 0.99 г (5.95 ммоль) 2-этилгексаноата натрия $\text{NaC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ и смесь подвергали механической обработке в течение 3 ч. Полученную реакционную смесь использовали в качестве компонента
20 каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 13500 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 95.0% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 > 99.9%). См. таблицу 1, пример 3.

Пример 4.

Получение компонента каталитических систем проводили аналогично примеру 1, с
25 тем отличием, что в реакцию вводили 0.125 г (0.79 ммоль) CrCl_3 и 0.460 г (2.77 ммоль) 2-этилгексаноата натрия $\text{NaC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ и смесь подвергали механической обработке в течение 4 ч. Полученную композицию использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 11500 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 94.6% C_6 в продукте (селективность
30 по гексену-1 99.9%). См. таблицу 1, пример 4.

После экстракции 0.455 г реакционной смеси получали 0.270 г продукта (степень конверсии CrCl_3 ~ 93%).

Примеры 1-4 показывают, что при соотношении реагентов, близком к
35 стехиометрическому, увеличение длительности активации от 1 до 4 ч приводит к увеличению степени конверсии реагентов в $\text{Cr}(\text{EH})_3$ до величины, близкой к количественному превращению. Таким образом, дальнейшее увеличение длительности процесса в используемых условиях нецелесообразно.

Пример 5.

40 0.3 г прогретой реакционной смеси, полученной в примере 2, использовали для выделения продукта методом экстракции гексаном. Зеленый гексановый раствор фильтровали для отделения NaCl. После отгонки растворителя и высушивания в вакууме (160-170°C) получали зеленоватый темноокрашенный порошок. Выход 0.22 г (степень превращения $\text{Cr}(\text{EH})_3$ - 74% в расчете на CrCl_3).

45 Полученный $\text{Cr}(\text{EH})_3$ использовали в качестве компонента каталитической системы $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/2,5$ -диметилпиррол/ CCl_4 олигомеризации этилена в гексен-1.

Активность каталитической системы 49600 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 95.8%

C_6 в продукте (селективность по гексену-1 > 99.9%). См. таблицу 1, пример 5.

Пример 6.

Полученную в примере 3 реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1 аналогично примерам 1-4, но при концентрации $Cr = 2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Активность каталитической системы 92200 г продукта/(г $_{Cr}$ ·ч) при содержании селективности 95.6% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 > 99.9%). См. таблицу 1, пример 6.

Пример 7.

Полученную в примере 3 реакционную смесь подвергли экстрагированию гексаном аналогично примеру 5. После экстракции 0.86 г реакционной смеси получали 0.45 г продукта (степень конверсии $CrCl_3$ в $Cr(EN)_3 \sim 82\%$) и использовали в качестве компонента каталитической системы $Cr(EN)_3/Al(C_2H_5)_3/2,5$ -диметилпиррол/ CCl_4 олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 46400 г продукта/(г $_{Cr}$ ·ч) при содержании 98.5% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 > 99.9%). См. таблицу 1, пример 7.

Пример 8.

Получение компонента каталитических систем проводили аналогично примеру 1, с тем отличием, что в реакцию вводили 0.045 г (0.28 ммоль) $CrCl_3$ и 0.149 г (0.99 ммоль) $LiC_8H_{15}O_2$ и смесь подвергали механической обработке в течение 3 ч. Полученную реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 7500 г продукта/(г $_{Cr}$ ·ч) при содержании 98% C_6 в продукте. См. таблицу 1, пример 8.

Пример 9.

$Cr(EN)_3$ фирмы ABCR GmbH & KG (коммерческий реактив) использовали в качестве компонента каталитической системы $Cr(EN)_3/Al(C_2H_5)_3/ДМП$ (2,5-диметилпиррол)/ CCl_4 олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 8200 г продукта/(г $_{Cr}$ ·ч) при содержании 86% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 97%). См. таблицу 1, пример 9.

Пример 10.

Получение компонента каталитических систем проводили аналогично примеру 1, с тем отличием, что в реакцию вводили 0.075 г (0.47 ммоль) $CrCl_3$ и 0.18 г (1.08 ммоль) 2-этилгексаноата натрия $NaC_8H_{15}O_2$ и смесь подвергали механической обработке в течение 3 ч. После прогрева реакционной смеси образовалась вязкая темно-зеленая масса, ИК-спектр которой существенно отличается от спектра целевого продукта. После экстракции в выделенном продукте обнаружили наличие значительного количества хлора. Этот пример показывает, что для полного удаления хлора и получения $Cr(EN)_3$ необходимо использование по крайней мере стехиометрического соотношения реагентов.

Полученную реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 6800 г продукта/(г $_{Cr}$ ·ч) при содержании 87.8% C_6 в продукте. См. таблицу 1, пример 10.

Пример 11.

Получение компонента каталитической системы проводили аналогично примеру 1, с тем отличием, что в реакцию вводили 0.045 г (0.28 ммоль) $CrCl_3$ и 0.195 г (1.1 ммоль) 2-этилгексаноата натрия $NaC_8H_{15}O_2$ и смесь подвергали механической обработке в

течение 3 ч. После экстракции 0.20 г реакционной смеси получали 0.105 г продукта (степень конверсии $\text{CrCl}_3 \sim 96\%$). Этот пример показывает, что небольшой избыток $\text{NaC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ приводит к повышению степени конверсии CrCl_3 до практически количественной и дальнейшее увеличение избытка нецелесообразно в целях экономии реагентов.

Полученную реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 12500 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 84.4% C_6 в продукте. См. таблицу 1, пример 11.

Пример 12.

Получение компонента каталитических систем проводили аналогично примеру 1, с тем отличием, что в реакцию вводили 0.055 г (0.34 ммоль) CrCl_3 и 0.220 г (1.2 ммоль) $\text{KSC}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ и смесь подвергали механической обработке в течение 3 ч.

Полученную реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1. Активность каталитической системы 5600 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 89% C_6 в продукте. См. таблицу 1, пример 12.

Пример 13.

Полученную в примере 3 реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1 при температуре 95°C.

Активность каталитической системы 85300 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 96.0% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 > 99.9%). См. таблицу 1, пример 13.

Пример 14.

Полученную в примере 3 реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1 в условиях примера 6, но при температуре 40°C. Активность каталитической системы 62100 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 94% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 > 98%). См. таблицу 1, пример 14.

Пример 15.

Полученную в примере 3 реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1 в условиях примера 6, но при давлении 1 МПа. Активность каталитической системы 66200 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 95% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 > 99.9%). См. таблицу 1, пример 15.

Пример 16.

Полученную в примере 3 реакционную смесь использовали в качестве компонента каталитической системы олигомеризации этилена в гексен-1 в условиях примера 6, но при давлении 5 МПа. Активность каталитической системы 122400 г продукта/(г Cr ·ч) при содержании 93.5% C_6 в продукте (селективность по гексену-1 97.2%). См. таблицу 1, пример 16.

Сравнение полученных нами результатов (примеры 1-16) с литературными данными [1) Хасбиуллин И.И. Дис. к.х.н. Казань. 2013. С.114, С.130; 2) патент RU 2412002 C1; 3) Yang Y. et al. Appl. Catal. A. 2000. V. 193. №1-2. P. 33; 4) Fang Y. et al. Appl. Catal. A. 2002. V. 235. №1-2. P. 35] показывает, что использование полученного предлагаемым методом хромсодержащего компонента каталитической системы олигомеризации этилена без применения дополнительной очистки или использования физических методов стимулирования реакций позволяет значительно (в несколько раз) повысить активность

катализатора и снизить долю образующегося полимера по сравнению с аналогичными каталитическими системами олигомеризации этилена на основе коммерческого продукта или на основе продукта, полученного по реакциям с использованием растворителей (ср. примеры 1-7 и 9, пункты 17-20, таблица 1).

5 Таким образом, описываемые способ получения компонента каталитической системы и способ олигомеризации этилена позволяют:

- в одну стадию без дополнительной очистки получить хромсодержащий компонент каталитических систем олигомеризации этилена, обеспечивающий значительно более высокую активность каталитических систем по сравнению с каталитическими системами, в которых используется $\text{Cr}(\text{EH})_3$, полученный по реакциям, проводимым с использованием растворителей;

- значительно сократить длительность процесса получения компонента каталитических систем (с 24-96 ч до 2-4 ч);

15 - исключить использование на стадии синтеза компонента каталитических систем любых растворителей, в том числе используемого в прототипе пожароопасного органического растворителя (тетрагидрофурана);

- исключить стадии выделения целевого продукта и его очистки от избытка этилгексаноата металла 1 группы, избытка 2-этилгексановой кислоты;

20 - исключить образование продуктов гидратации, гидролиза и поликонденсации хромсодержащего компонента, приводящих к снижению каталитической активности и селективности процесса и тем самым исключить необходимость очистки хромсодержащего компонента от указанных продуктов;

- хранить катализатор длительное время в компактном виде без потери его активности и селективности.

25 Анализ существующей научно-технической и патентной литературы показал, что заявленная совокупность признаков отвечает критерию промышленной применимости, а также подтверждает соответствие заявляемого изобретения критериям новизны и существенным отличиям.

30 Таблица 1

Условия реакции олигомеризации этилена каталитическая система $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{ДМП}/\text{AlEt}_3/\text{CCl}_4=1/3/15/2$ (мол). А - активность каталитической системы, П - полимер

№ приме- ра	Хромсодержащий компо- нент	$[\text{Cr}] \cdot 10^4$, моль/л	Время, мин	T, °C	P, МПа	A, г/(г $\cdot$ ч)	C ₄ , % масс.	C ₆ , % масс.	C _n , % масс.	Полимер, % масс.
1	Получен по примеру 1	4,0	60	60	2	11600	0,3	84,3 (97,5)	15,1	0,3
2	Получен по примеру 2	4,0	60	60	2	12000	0,3	86,9 (98,0)	12,6	0,2
3	Получен по примеру 3	4,0	60	60	2	13500	0,1	95,0 (>99,9)	4,0	0,1
4	Получен по примеру 4	4,0	60	60	2	11500	0,1	94,6 (99,0)	5,2	0,1
5	$\text{Cr}(\text{EH})_3$, выделен из реакци- онной смеси пр.2	4,0	40	60	2	49600	0	95,8 (>99,9)	4,1	0,1
6	Получен по примеру 3	2,6	40	60	2	92200	0	95,6 (>99,9)	4,4	0,1
6	Получен по примеру 3	2,0	60	60	2	12900	0,2	85,8 (97,8)	13,9	0,1
7	$\text{Cr}(\text{EH})_3$ выделен из реакци- онной смеси пр.3	4,0	40	60	2	46400	0	98,5 (>99,9)	1,4	0,1
8	Получен по примеру 8	3,1	50	60	2	7500	0,1	98,0 (98)	1,7	0,2
9 прото- тип	$\text{Cr}(\text{EH})_3$ фирмы ABCR GmbH & Co.KG	4,0	60	60	2	8200	0,3	86,0 (97,0)	13,3	0,4
10	Получен по примеру 10	4,0	60	60	2	6800	0,3	87,8 (97,8)	11,8	0,1
11	Получен по примеру 11	4,0	60	60	2	12500	0,2	84,4 (97,3)	15,2	0,2
12	Получен по примеру 12	2,5	40	60	2	5600	0,5	89,0 (98,0)	10,2	0,3
13	Получен по примеру 13	2,6	40	95	2	85300	0	96,0 (>99,9)	4,0	0,1
14	Получен по примеру 14	2,6	40	40	2	62100	0	94,0 (98,0)	5,7	0,3
15	Получен по примеру 15	2,6	40	60	1	66200	0,1	95,0 (>99,9)	4,8	0,1

16	Получен по примеру 16	2,6	40	60	5	122400	0	93,2 (97,2)	6,5	0,3
----	-----------------------	-----	----	----	---	--------	---	-------------	-----	-----

Формула изобретения

1. Способ получения компонента каталитической системы для олигомеризации этилена путем взаимодействия 2-этилгексаноатов металлов 1 группы, преимущественно лития, натрия, калия, и хлорида хрома (III), отличающийся тем, что взаимодействие проводят путем механической активации твердой смеси при соотношении реагентов 2-этилгексаноат металла 1 группы: $\text{CrCl}_3 > 1:1$ соответственно и прогревом активированной смеси до получения целевого продукта.

2. Компонент каталитической системы для олигомеризации этилена, представляющий собой продукт взаимодействия 2-этилгексаноатов металлов 1 группы, преимущественно лития, натрия, калия, и хлорида хрома (III), полученный по способу, описанному в п. 1.

3. Каталитическая система для олигомеризации этилена, содержащая алюминийорганическое соединение общей формулы AlR_3 , комплексообразующий агент, модификатор, растворитель и хромсодержащий компонент, отличающаяся тем, что в качестве хромсодержащего компонента используют компонент по п. 2.

4. Способ олигомеризации этилена в среде углеводородного растворителя при температуре 40-95°C и давлении этилена 1-5 МПа в присутствии AlR_3 , комплексообразующего агента и модификатора, отличающийся тем, что процесс олигомеризации этилена проводят в присутствии каталитической системы по п. 3.