

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047796**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.09.11**

(21) Номер заявки  
**202192556**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.03.16**

(51) Int. Cl. **C07C 2/36** (2006.01)  
**B01J 31/14** (2006.01)  
**C07F 9/50** (2006.01)  
**C07C 11/107** (2006.01)

---

(54) **ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ОКТЕНА В ХРОМ-КАТАЛИЗИРУЕМОМ СПОСОБЕ  
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

---

(31) **62/820,437**

(32) **2019.03.19**

(33) **US**

(43) **2021.11.25**

(86) **PCT/IB2020/052400**

(87) **WO 2020/188476 2020.09.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ  
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Аль-Даджани Махер, Аль-Незари  
Абдулазиз, Коробков Илья, Альбахили  
Халид (SA)**

(74) Представитель:  
**Фелицына С.Б. (RU)**

(56) WO-A1-2016012948  
N. PEULECKE ET AL: "Ligands with an  
NPNPN-framework and their application in chromium  
catalysed ethene tri-/tetramerization", DALTON  
TRANSACTIONS, vol. 45, no. 21, 1 January 2016  
(2016-01-01), pages 8869-8874, XP55659808, ISSN:  
1477-9226, DOI: 10.1039/C6DT01109H Scheme 2;  
abstract; table 3  
WO-A1-2009068157

---

(57) Описаны способы получения регулируемых смесей 1-гексена и 1-октена. Способ включает контактирование смеси катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена с этиленом в условиях, достаточных для получения композиции, которая включает целевое количество 1-гексена и 1-октена.

---

**047796**  
**B1**

**047796**  
**B1**

### Перекрестная ссылка на родственные заявки

В настоящей заявке испрашивается приоритет по предварительной заявке на патент США № 62/820,437, поданной 19 марта 2019 года, полное содержание которой включено в настоящий текст посредством ссылки.

### Предпосылки создания изобретения

#### Область техники

Настоящее изобретение, в целом, касается способа получения композиции, включающей 1-гексен и 1-октен, из этилена. Данный способ включает контактирование этилена с катализатором получения 1-октена и катализатором получения 1-гексена в условиях, позволяющих олигомеризовать этилен и получать композицию, включающую 1-гексен и 1-октен.

#### Уровень техники

Известные в настоящий момент способы получения линейных альфа-олефинов (ЛАО), включая 1-бутен, 1-гексен и 1-октен, имеющие достаточную для применения в качестве сомономеров чистоту, основаны на олигомеризации этилена и могут давать смесь олигомеров этилена, имеющих длину цепочки 4, 6, 8 атомов и т.д. Не связывая себя какой-либо теорией, авторы полагают, что это происходит из-за химического механизма, управляемого, главным образом, конкуренцией стадий роста цепи и передачи цепи, что приводит к распределению продуктов реакции по Шульцу-Флори или Пуассону. С коммерческой точки зрения такое распределение продуктов является проблемой для производителя ЛАО, поскольку каждый сегмент рынка может иметь свои особенности в том, что касается размера рынка и его роста, географии, фрагментации и т.д. Поэтому производителю ЛАО трудно приспособиться к потребностям рынка, т.к. часть спектра продуктов может быть сильно востребована в конкретных экономических условиях, в то время как другие фракции продуктов могут вообще не иметь спроса или пользоваться очень нишевым спросом. Например, некоторые сорта полиэтилена нуждаются в улучшенных физических характеристиках, таких как повышенная прочность на разрыв и сопротивление к трещинообразованию, что требует присутствия 1-октена, но не других этиленовых олигомеров.

Олигомеризация этилена обычно проходит в присутствии подходящих катализаторов. Несколько известных катализаторов олигомеризации этилена, например димеризации, тримеризации или тетрамеризации, имеют один или более недостатков. Эти недостатки могут включать: 1) низкую селективность образования целевых продуктов (например, 1-октена и/или 1-гексена); 2) низкую селективность образования изомеров ЛАО во фракции C<sub>8</sub> (например, изомеризация, образование разветвленных олефинов и т.д.); 3) образование воска (например, образование тяжелых длинноцепочечных (имеющих большое число атомов углерода) продуктов); 4) образование полимеров (полиэтилен, включая разветвленный и/или сшитый полиэтилен), которые могут привести к заметным потерям выхода ЛАО-продукта, а также к повреждению оборудования; 5) низкие показатели скорости оборота и активности катализатора, что приводит к повышению цены продукта за килограмм; 6) высокая стоимость катализатора или лиганда; 7) сложный многостадийный синтез лиганда, что приводит к низкой доступности катализатора и высокой цене на лиганд; 8) чувствительность работы катализатора, в плане как активности, так и селективности, к следовым количествам примесей (что приводит, например, к потере/отравлению катализатора); 9) сложности работы с компонентами катализаторов в технических/коммерческих условиях (например, во время сложного синтеза катализаторов, предварительного смешивания, создания инертной атмосферы, возврата катализатора из реакционной смеси или возврата лиганда из реакционной смеси); 10) жесткие условия реакции, например использование высокой температуры и давления, требующих специального оборудования (это повышает затраты на инвестиции, обслуживание и энергию); 11) высокая цена или расход сокатализатора/активатора; и/или 12) сильное влияние варьирующихся свойств катализатора, что часто наблюдается, когда большие количества относительно слабо охарактеризованных соединений используются в качестве активаторов (например, некоторые типы метилалюмоксанов (MAO)).

Были описаны попытки получения ЛАО. Например, в публикации заявки на патент США № 2017/0203288 (на имя Al-Nazmi et al.) описано применение каталитической композиции, которая может включать хромсодержащее соединение и функционализированный триаминодифосфиновый (NPNP) лиганд, имеющий формулу (R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)N-P(R<sup>3</sup>)-N(R<sup>4</sup>)-P(R<sup>5</sup>)-N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> каждый независимо представляют собой атом водорода, галоген, amino, триметилсиллил или C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> гидрокарбил, предпочтительно линейный или разветвленный C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкил, фенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> арил или C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> алкилзамещенный фенил. Этот катализатор страдает тем, что он дает больше чем примерно 8 вес.% C<sub>10+</sub> и примерно 50:50 соотношение (вес.%) 1-гексена и 1-октена. Когда соотношение увеличивается в пользу C<sub>6</sub> относительно C<sub>8</sub>, количество C<sub>10+</sub> также растет, тем самым снижая общее количество целевого продукта. В другом примере Peulecke (Dalton Transactions, 2016, 45; 8869-8874) описывает получение смесей 1-гексена и 1-октена с применением NPNP лиганда, имеющего формулу (R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)N-P(Ph)-N(R<sup>3</sup>)-P(Ph)-N(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>). Эта каталитическая система страдает тем, что образуется более 11 вес.% C<sub>10+</sub>, и выход C<sub>10+</sub> углеводородов увеличивается при повышении выхода 1-октена относительно выхода 1-гексена.

Таким образом, сохраняется потребность в каталитических системах для олигомеризации этилена, которые могут давать смеси 1-октена и 1-гексена с высокой селективностью и чистотой.

### Краткое описание изобретения

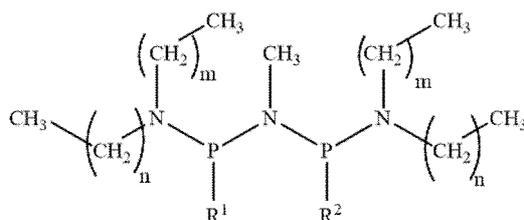
Было сделано открытие, позволяющее решить по меньшей мере некоторые из проблем, связанных с колебаниями потребности в 1-октене и/или 1-гексене. Это решение основано на применении смеси катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена для олигомеризации этилена с получением композиции, которая включает смесь 1-гексена и 1-октена в целевых количествах. Получение 1-гексена и 1-октена одновременно дает следующие преимущества: 1) варьирование состава смеси олигомеров (например, весовое соотношение 1-гексена и 1-октена от 20:80 до 90:10), в зависимости от количества каждого индивидуального катализатора в тандемной смеси, что дает возможность непрерывного производства варьированной тандемной смеси в соответствии с потребностями экономики и/или переработки. Таким образом, варьирование в реальном времени выхода финальных продуктов может обеспечиваться без остановки производства для смены катализатора и/или источника сырья. Кроме того, как показано в неограничивающих примерах, катализаторы устойчивы в присутствии друг друга, каталитическая активность тандемных каталитических систем высока, и можно обеспечить чистоту высококачественных олигомеров.

Катализатор получения 1-октена может включать NPN(CH<sub>3</sub>)PN лигандную систему, содержащую специфические терминальные аминалкильные заместители и фосфор. Следует отметить, что заместители у атома фосфора ограничиваются ароматическими группами и/или алкилзамещенными ароматическими группами, и терминальные амины включают линейные алкильные группы, различающиеся на 3 атома углерода. Как проиллюстрировано неограничивающим образом в примерах, неожиданно было обнаружено, что ограничение заместителей у атомов фосфора ароматическими группами или замещенными ароматическими группами, а также ограничение длины углеводородной цепочки у терминальных атомов азота обеспечивает получение по меньшей мере 60 вес.% C<sub>8</sub> углеводородов при селективности по 1-октену более 99%, и менее 2 вес.% веществ, нерастворимых в растворителе (например, полимерных веществ).

Катализатор получения 1-гексена может представлять собой NPN(CH<sub>3</sub>)PN лигандную систему, содержащую специфические терминальные аминалкильные заместители и фосфор. Следует отметить, что заместители у атома фосфора ограничены заместителями, которые могут быть одинаковыми или разными и выбраны из группы, состоящей из (i) C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> нециклических алифатических групп, (ii) C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> алифатических групп, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, и (iii) любых их комбинаций; и предпочтительно из циклогексильных групп, и терминальные амины включают линейные алкильные группы, которые отличаются по длине на 3 атома углерода. Как проиллюстрировано неограничивающим образом в примерах, неожиданно было обнаружено, что ограничивая заместители у атомов фосфора заместителями, которые могут быть одинаковыми или разными и выбраны из группы, состоящей из (i) C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> нециклических алифатических групп, (ii) C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> алифатических групп, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, и (iii) любых их комбинаций; и предпочтительно циклогексильных групп, и ограничивая длину углеводородной цепочки у терминальных атомов азота, получают по меньшей мере 80 вес.% 1-C<sub>6</sub> углеводорода с селективностью более 99% по 1-гексену, и меньше 3 вес.% нерастворимого в растворителе вещества (например, C<sub>10+</sub>).

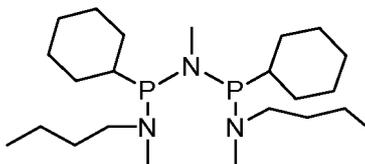
В одном аспекте настоящего изобретения описаны каталитические композиции для получения 1-гексена и 1-октена. Каталитическая композиция может включать катализатор получения 1-гексена и катализатор получения 1-октена, причем катализатор получения 1-гексена, катализатор получения 1-октена или они оба включают лиганд типа "азот, фосфор, азот, фосфор, азот" (NPNPN). Каталитическая композиция может также включать соединение хрома (III) и активатор или сокатализатор (например, метилалюминоксидные соединения, предпочтительно метил изо-бутилалюминий оксид). Соединения хрома (III) могут включать любое неорганическое или органическое соединение хрома, где хром имеет валентность +3. Неограничивающие примеры соединения хрома (III) включают хром (III) ацетилацетонат, Cr(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионат)<sub>3</sub>, хром(III) 2-этилгексаноат, хром трихлорид трис-тетрагидрофуран, хром (III) октаноат или хром (III) нафтенат, или любые их комбинации.

Катализатор получения 1-гексена может включать хром (III) в комплексе с лигандом, имеющим структуру:

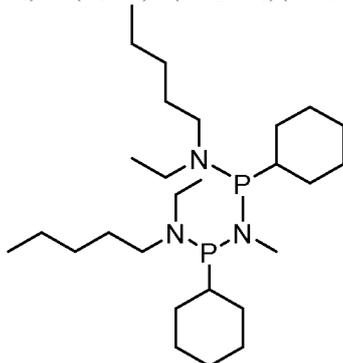


где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> одинаковые или разные и могут быть выбраны из (i) C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> нециклических алифатических групп, (ii) C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> алифатических групп, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, или (iii) любых их комбинаций; и

где  $n$  равен 0 или 1, и  $m=n+3$ . В некоторых вариантах осуществления  $R^1$  и  $R^2$  каждый независимо могут представлять собой циклогексильную группу или алкил-замещенную циклогексильную группу, предпочтительно они оба представляют собой циклогексильные группы. В одном случае  $n$  равен 0, и катализатор представляет собой  $(CH_3)(n-C_4H_9)NP(C_6H_{11})N(CH_3)NP(C_6H_{11})N(CH_3)(n-C_4H_9)$ , имеющий следующую структуру:

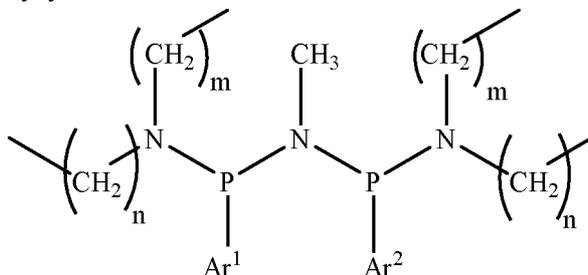


В другом случае  $n$  равен 1, и катализатор представляет собой  $(CH_3CH_2)(n-C_5H_{11})NP(C_6H_{11})N(CH_3)NP(C_6H_{11})N(CH_2CH_3)(n-C_5H_{11})$ , имеющий следующую структуру:

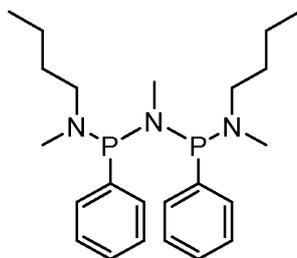


Каталитическая композиция может также включать активатор или сокатализатор (например, метилалюминоксидные соединения, предпочтительно метил изо-бутилалюминий оксид). Соединение хрома (III) может включать любое неорганическое или органическое соединение хрома, где хром имеет валентность +3. Неограничивающие примеры соединения хрома (III) включают хром (III) ацетилацетонат,  $Cr(2,2,6,6\text{-тетраметил-3,5-гептадионат})_3$ , хром(III) 2-этилгексаноат, хром трихлорид три-тетрагидрофуран; хром (III) октаоат; хром (III) нафтенат, или любые их комбинации.

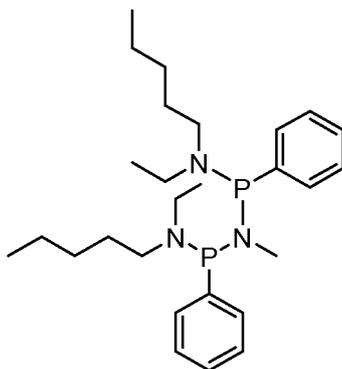
Катализатор получения 1-октена может включать соединение хрома (III) в комплексе с лигандом, имеющим следующую формулу:



где  $Ar^1$  и  $Ar^2$  каждый независимо могут представлять собой ароматическую группу или замещенную ароматическую группу,  $n$  равен 0 или 1, и  $m=n+3$ . В некоторых вариантах осуществления  $Ar^1$  и  $Ar^2$  каждый независимо могут представлять собой фенильную группу или алкил-замещенную фенильную группу, предпочтительно оба представляют собой фенильную группу. В одном случае  $n$  равен 0, и катализатор представляет собой  $(CH_3)(n-C_4H_9)NP(C_6H_5)N(CH_3)NP(C_6H_5)N(CH_3)(n-C_4H_9)$ , имеющий следующую структуру:



В другом случае  $n$  равен 1, и катализатор представляет собой  $(CH_3CH_2)(n-C_5H_{11})NP(C_6H_5)N(CH_3)NP(C_6H_5)N(CH_2CH_3)(n-C_5H_{11})$ , имеющий следующую структуру:



В другом аспекте настоящего изобретения описаны способы получения композиции, включающей смесь 1-гексена и 1-октена. Этот способ включает контактирование потока реагентов, включающего этилен, с раствором, содержащим каталитическую композицию по настоящему изобретению, в условиях, позволяющих олигомеризовать этилен и получать композицию олигомеров, включающую смесь 1-гексена и 1-октена. Раствор может включать растворитель, предпочтительно насыщенный углеводород, более предпочтительно н-гексан, метилциклогексан или их смесь. Условия контактирования включают температуру и/или давление. В некоторых вариантах осуществления температура контактирования может составлять от 15°C до 100°C, предпочтительно от 40°C до 70°C, давление при контактировании может составлять по меньшей мере 2 МПа или от 2 до 20 МПа, предпочтительно от 2 до 7 МПа, или выполняются оба эти условия. Следует отметить, что композиция олигомеров включает 10 вес.% или меньше нерастворимого в растворителе вещества. Весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена может составлять от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 2:1 до 1:10, более предпочтительно от 1:1 до 1:9. В некоторых вариантах осуществления весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет более 0,5:1. Варьирование соотношения катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена влияет на соотношение получаемых 1-гексена и 1-октена. Например, когда весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:1, весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет по меньшей мере 2,5:1. В другом примере, когда весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:2,3, весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет по меньшей мере 1,5:1. В другом примере, когда весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:4, весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет 1:1 или больше, предпочтительно от 1:1 до 1:1,2. В другом примере, когда весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:8, весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет больше 1:1,3, предпочтительно от 1:1,3 до 1:1,5.

Другие варианты осуществления обсуждаются далее в тексте настоящего изобретения. Любой вариант осуществления, описанный в отношении одного аспекта настоящего изобретения, применим также и к другим аспектам изобретения, и наоборот. Каждый описанный в настоящем изобретении вариант осуществления следует понимать как варианты осуществления настоящего изобретения, которые применимы и к другим аспектам изобретения. Любой вариант осуществления или аспект настоящего изобретения, описанный в настоящей заявке, может применяться к любому способу или композиции по настоящему изобретению, и наоборот. Кроме того, композиции по настоящему изобретению могут применяться для осуществления способов по настоящему изобретению.

Далее приведены определения различных терминов и выражений, использующихся в настоящем изобретении.

Термин "алкильная группа" означает линейный или разветвленный насыщенный углеводород. Неограничивающие примеры алкильных групп включают метил, этил, пропил, бутил, пентил и т.д.

"Арильная" группа или "ароматическая" группа представляет собой замещенный или незамещенный, моно- или полициклический углеводород с чередующимися простыми и двойными связями в составе кольцевой структуры. Неограничивающие примеры заместителей в арильной группе включают алкильные, замещенные алкильные группы, линейные или разветвленные алкильные группы, линейные или разветвленные ненасыщенные углеводороды, галоген, гидроксил, алкокси, галогеналкил, галогеналкокси, карбоксил, сложноэфирный заместитель, amino-, нитро-, амидный, нитрильный, ацильный, алкилсилановый, тиольный и тиоэфирный заместители. Неограничивающие примеры алкильных групп включают линейные и разветвленные C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> углеводороды. Неограничивающие примеры ненасыщенных углеводородов включают C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> углеводороды, содержащие по меньшей мере одну двойную связь (например, винил). Арильная или алкильная группа может быть замещена галогеном, гидроксилом, алкокси-группой, галогеналкилом, галогеналкокси-группой, карбоксильной группой, сложноэфирной, простоэфирной, аминной, нитро (-NO<sub>2</sub>), амидной, нитрильной (-CN), ацильной, алкилсилановой, тиольной

группой и тиоэфирным заместителем. Неограничивающие примеры галогенов включают хлор (-Cl), бром (-Br) или фтор (-F). Неограничивающие примеры галогеналкильных заместителей включают  $-CX_3$ ,  $-CH_2X$ ,  $-CH_2CH_2X$ ,  $-CHXCH_2X$ ,  $-CX_2CHX_2$ ,  $-CX_2CX_2$ , где X представляет собой F, Cl, Br или их комбинации. Неограничивающие примеры аминных заместителей включают  $-NH_2$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CHCH_2NH_2$ ,  $-C(NH_2)CH_3$ . Неограничивающие примеры алкокси-групп включают  $-OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_3$  и т.п. Неограничивающие примеры алкилсилановых заместителей включают  $-Si(CH_3)_3$ ,  $-Si(CH_2CH_3)_3$  и т.п. Неограничивающие примеры полициклических групп включают кольцевые системы, которые включают 2 или больше конденсированных колец (например, конденсированные ароматические кольца) и замещенные конденсированные кольца, такие как  $-C_{10}H_7$ , и замещенные 10-углеродные конденсированные кольцевые системы.

Выражение "нерастворимый в растворителе" относится к углеводородному веществу с молекулярным весом 400 г/моль и больше (30+ атомов углерода), которое не формирует гомогенного раствора с используемым в реакции растворителем в применяемых условиях реакции. Например, вещество выпадает в осадок или формирует вторую фазу во время реакции. Такое вещество присутствует в количестве <2 вес.%, предпочтительно <1 вес.%, более предпочтительно <0,5 вес.%, согласно гравиметрическим данным.

Термины "около" или "примерно" означают близкое значение и будут понятны квалифицированным специалистам в данной области. В одном неограничивающем варианте осуществления данные термины означают значения, отклоняющиеся не более чем на 10%, предпочтительно не более чем на 5%, более предпочтительно - не более чем на 1%, и наиболее предпочтительно - не более чем на 0,5%.

Термины "вес.%", "об.%" или "мол.%" означают весовое процентное содержание компонента, объемное процентное содержание компонента или молярное процентное содержание компонента, соответственно, относительно общего веса, общего объема материала, или общего количества моль, которые включают и данный компонент. В одном неограничивающем примере 10 грамм компонента в 100 грамах вещества соответствуют 10 вес.% компонента.

Термин "по существу" и его вариации означают диапазоны в пределах 10%, в пределах 5%, в пределах 1% или в пределах 0,5%.

Термины "ингибирование" или "уменьшение" или "предотвращение" или "избежание" или любые вариации этих терминов при использовании в формуле изобретения и/или в описании включают любое измеримое уменьшение или полное ингибирование с достижением целевого результата.

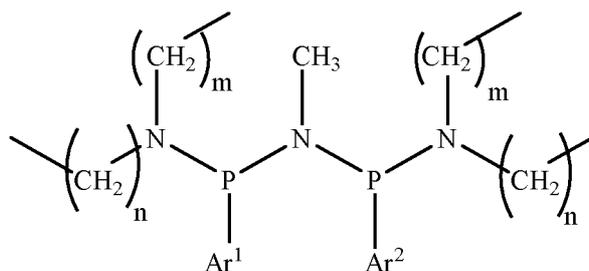
Термин "эффективный" при использовании в описании и/или в формуле изобретения означает достаточный для достижения целевого, ожидаемого или желаемого результата.

Использование существительных в единственном числе (артикли "a" и "an" в английском языке) в связке с любыми из терминов "содержащий", "включающий" или "имеющий" в формуле изобретения или в описании может означать "один", но может также иметь значение "один или более", "по меньшей мере один" и "один или более одного".

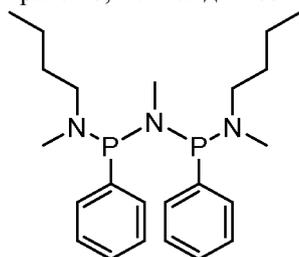
Слова "содержащий" (и любые его формы, такие как "содержат" и "содержит"), "имеющий" (и любые его формы, такие как "имеют" и "имеет"), "включающий" (и любые его формы, такие как "включает" и "включают") являются охватывающими и неограничивающими, и не исключают присутствия дополнительных, не указанных элементов или стадий.

Способы по настоящему изобретению могут "включать", "состоять главным образом из" или "состоять из" определенных ингредиентов, компонентов, композиций и т.д., раскрытых в настоящем описании. Что касается переходной фразы "состоящий главным образом из", в одном неограничивающем аспекте базовыми и новыми характеристиками каталитических композиций по настоящему изобретению является их способность обеспечивать получение композиций, включающих регулируемые количества высокочистого 1-октена и высокочистого 1-гексена в ходе олигомеризации этилена, при минимальном образовании нерастворимого в растворителе вещества (например, <2 вес.%).

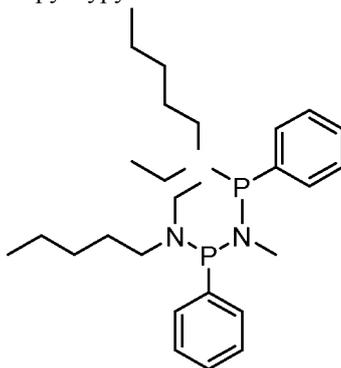
В контексте настоящего изобретения далее описаны по меньшей мере 20 вариантов осуществления. Вариант осуществления 1 представляет собой каталитическую композицию для получения 1-гексена и 1-октена. Каталитическая композиция включает катализатор получения 1-гексена и катализатор получения 1-октена, где катализатор получения 1-гексена, катализатор получения 1-октена или они оба содержат лиганд типа "азот, фосфор, азот, фосфор, азот" (NPNPN). Вариант осуществления 2 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 1, где каталитическая композиция дополнительно включает соединение хрома (III), предпочтительно хром(III) ацетилацетонат, Cr(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионат)з, хром(III) 2-этилгексаноат, хром трихлорид трис-тетрагидрофуран; (бензол)трикарбонил хром; хром (III) октаноат; гексакарбонил хрома; или хром (III) нафтенат; и активатор или сокатализатор, предпочтительно метилалюминоксидное соединение, более предпочтительно метил изо-бутилалюминий оксид. Вариант осуществления 3 представляет собой каталитическую композицию по любому из вариантов осуществления 1-2, где катализатор получения 1-октена включает лиганд, имеющий структуру:



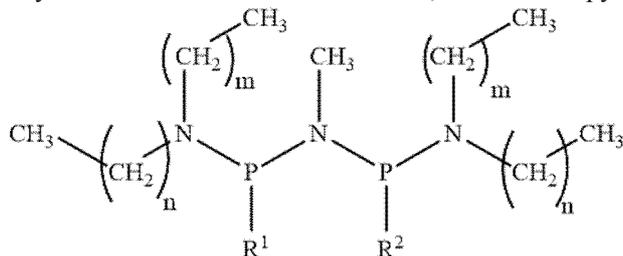
где  $Ar^1$  и  $Ar^2$  каждый независимо представляют собой ароматическую группу или замещенную ароматическую группу,  $n$  равен 0 или 1, и  $m=n+3$ . Вариант осуществления 4 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 3, где  $Ar^1$  и  $Ar^2$  каждый независимо представляют собой фенильную группу или алкил-замещенную фенильную группу, предпочтительно  $Ar^1$  и  $Ar^2$  оба представляют собой фенильные группы. Вариант осуществления 5 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 4, где  $n$  равен 0, и лиганд имеет структуру:



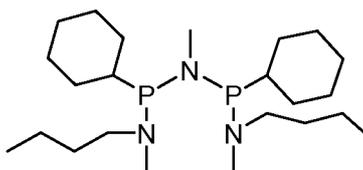
Вариант осуществления 6 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 5, где  $n$  равен 1, и лиганд имеет структуру:



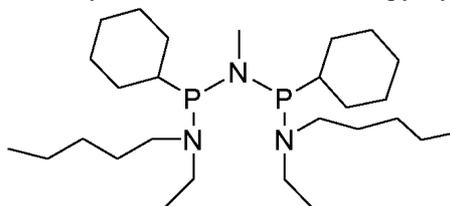
Вариант осуществления 7 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 1, где катализатор получения 1-гексена включает лиганд, имеющий структуру:



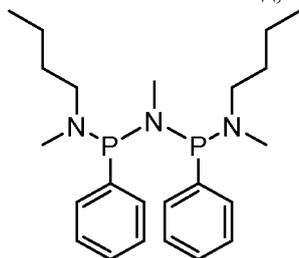
где  $R^1$  и  $R^2$  одинаковые или разные и выбраны из группы, состоящей из (i)  $C_3$ - $C_4$  нециклических алифатических групп, (ii)  $C_5$ - $C_{10}$  алифатических групп, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, и (iii) любых их комбинаций, где  $n$  равен 0 или 1, и  $m=n+3$ . Вариант осуществления 8 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 7, где  $R^1$  и  $R^2$  каждый независимо представляют собой циклическую углеводородную группу, замещенную циклическую углеводородную группу, линейную углеводородную группу или разветвленную углеводородную группу, содержащую 5-10 атомов углерода, предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  каждый представляют собой циклогексильную группу. Вариант осуществления 9 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 8, где  $n$  равен 0, и лиганд для получения 1-гексена имеет структуру:



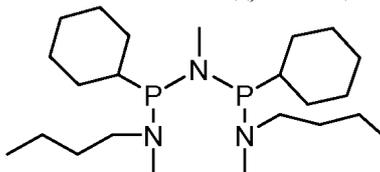
Вариант осуществления 10 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 9, где  $n$  равен 1, и лиганд для получения 1-гексена имеет структуру:



Вариант осуществления 11 представляет собой каталитическую композицию по варианту осуществления 1, где катализатор получения 1-октена включает лиганд, имеющий структуру:



и катализатор получения 1-гексена включает лиганд, имеющий структуру:



Вариант осуществления 12 представляет собой способ получения композиции, содержащей 1-гексен и 1-октен, из олефинов, который включает контактирование потока реагентов, содержащего этилен, с раствором, содержащим каталитическую композицию по любому из вариантов осуществления 1-11, в условиях, позволяющих олигомеризовать этилен и получить композицию олигомеров, содержащую 1-гексен и 1-октен. Вариант осуществления 13 представляет собой способ по варианту осуществления 12, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 2:1 до 1:10, более предпочтительно от 1:1 до 1:9. Вариант осуществления 14 представляет собой способ по любому из вариантов осуществления 12-13, где весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет больше 0,5:1. Вариант осуществления 15 представляет собой способ по любому из вариантов осуществления 12-13, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:1, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет по меньшей мере 2,5:1. Вариант осуществления 16 представляет собой способ по любому из вариантов осуществления 12-13, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:2,3, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет по меньшей мере 1,5:1. Вариант осуществления 17 представляет собой способ по любому из вариантов осуществления 12-13, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:4, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет 1:1 или больше, предпочтительно от 1:1 до 1:1,2; или весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:8, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет больше 1:1,3, предпочтительно от 1:1,3 до 1:1,5. Вариант осуществления 18 представляет собой способ по любому из вариантов осуществления 12-17, где композиция олигомеров содержит нерастворимое в растворителе вещество в количестве 10 вес.% или меньше. Вариант осуществления 19 представляет собой способ по любому из вариантов осуществления 12-18, где условия контактирования включают температуру от 15°C до 100°C, предпочтительно от 40°C до 70°C, давление по меньшей мере 2 МПа или 2-20 МПа, предпочтительно 2-7 МПа, или выполняются оба эти условия. Вариант осуществления 20 представляет собой способ по любому из вариантов осуществления 12-19, где раствор включает растворитель, предпочтительно насыщенный углеводород, более предпочтительно н-гексан, метилциклогексан или их смесь.

### Краткое описание чертежей

Преимущества, обеспечиваемые настоящим изобретением, будут очевидны квалифицированным специалистам в данной области из следующего далее подробного описания и прилагающихся чертежей.

Фиг. 1 представляет собой схематическую иллюстрацию системы для получения композиции, включающей 1-гексен и 1-октен, при олигомеризации этилена.

Фиг. 2 является графической иллюстрацией активности и распределения продуктов при использовании композиции, содержащей различные соотношения катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена.

Хотя настоящее изобретение допускает различные модификации и альтернативные формы, его частные варианты осуществления показаны, например, на чертежах. Чертежи могут быть выполнены без соблюдения масштаба.

### Подробное описание изобретения

Было сделано открытие, позволяющее получать регулируемые количества 1-гексена и 1-октена с приемлемыми выходами, с высокой селективностью и без получения значительных количеств нерастворимого в растворителе вещества, при олигомеризации этилена. Данное открытие имеет в основе использование смеси катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена, где оба катализатора содержат NPNPN лигандные системы, специфичные для получения 1-гексена или 1-октена. Как проиллюстрировано в неограничивающих примерах, количества 1-гексена и 1-октена можно регулировать посредством используемого количества конкретного катализатора. Например, 1 50 вес.% каждого катализатора дает смесь, которая включает 65-70 вес.% 1-гексена и 30-35 вес.% 1-октена, в то время как весовое соотношение катализатора получения 1-октена и катализатора получения 1-гексена 90:10 дает смесь, включающую 40-45 вес.% 1-гексена и 55-60 вес.% 1-октена. Кроме того, во всех случаях образуется менее 2 вес.% полимерного материала. Следует отметить, что в данном способе можно использовать тот же растворитель, источник хрома и опциональные со-активаторы. Такая каталитическая комбинация обеспечивает элегантный и простой регулируемый способ получения 1-гексена и 1-октена высокой чистоты.

Эти и другие неограничивающие аспекты настоящего изобретения подробнее раскрыты в следующих далее разделах.

#### А. Каталитические композиции.

Каталитические композиции могут включать лиганды по настоящему изобретению, соединение хрома (III) и активатор или сокатализатор. Лиганды по настоящему изобретению можно получить как описано в настоящем описании и в примерах. Каталитическая композиция может применяться в виде раствора в алифатическом или ароматическом углеводородном растворителе. Алифатические углеводородные растворители могут включать гексан, метилциклогексан, циклогексан, н-гептан, толуол и т.п.

Хромсодержащие соединения могут представлять собой органическую соль, неорганическую соль, координационный комплекс или металлорганический комплекс Cr(III). В одном варианте осуществления хромсодержащее соединение представляет собой металлорганическое соединение Cr(III). Неограничивающие примеры хромсодержащего соединения включают Cr(III) ацетилацетонат, Cr(III) октаноат, CrCl<sub>3</sub>(тетрагидрофуран)<sub>3</sub>, Cr(III)-2-этилгексаноат, Cr(III) хлорид или любые их комбинации. Мольное соотношение лиганд/Cr для каждого катализатора может составлять примерно от 0,5 до 50, примерно от 0,5 до 5, примерно от 0,8 до 2,0, примерно от 1,0 до 5,0, или предпочтительно примерно от 1,0 до 1,5.

Активатор (известный также в данной области как сокатализатор) может представлять собой соединение алюминия. Неограничивающие примеры соединений алюминия включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизопропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий хлорид, этилалюминий сесквихлорид, этилалюминий дихлорид, метилалюминооксан или их смесь. В некоторых вариантах осуществления активатор может представлять собой модифицированный метилалюминооксан, более предпочтительно ММАО-3А (CAS No. 146905-79-5), представляющий собой модифицированный метилалюминооксан тип 3А, доступный от Akzo Nobel в виде толуольного раствора, содержащего 7% алюминия, что соответствует концентрации ММАО-3А примерно 18%. Мольное соотношение Al/Cr составляет от примерно 1 до примерно 1000, от примерно 10 до примерно 1000, примерно от 1 до 500, примерно от 10 до 500, от примерно 10 до примерно 300, от примерно 20 до примерно 300, или предпочтительно от 50 до примерно 300.

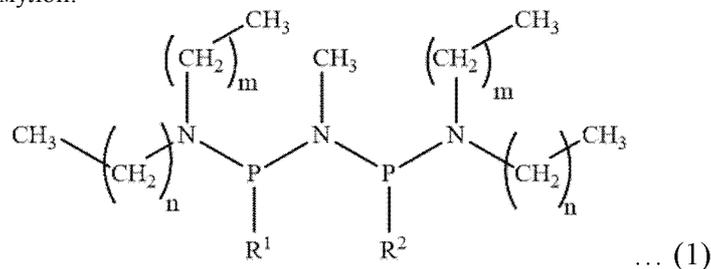
Каталитическая композиция может дополнительно включать растворитель. Растворитель может быть тем же или отличаться от растворителя, применяющегося в процессе олигомеризации, при условии, что эти растворители способны смешиваться между собой. Неограничивающими примерами растворителей являются линейные и циклические алифатические углеводороды, линейные олефины, простые эфиры, ароматические углеводороды и т.п. Можно использовать комбинацию, содержащую по крайней мере один из перечисленных растворителей. Предпочтительно растворитель представляет собой н-гептан, толуол или метилциклогексан, или их смесь.

Концентрация хромсодержащего соединения в растворителе для катализатора варьируется в зависимости от конкретного применяемого соединения и желаемой скорости реакции. В некоторых вариантах осуществления концентрация хромсодержащего соединения составляет от примерно 0,01 до примерно 100 миллимоль на литр (ммоль/л), от примерно 0,01 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 0,01 до

примерно 1 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 100 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 0,1 до примерно 10 ммоль/л, от примерно 1 до примерно 10 ммоль/л, и от примерно 1 до примерно 100 ммоль/л. Предпочтительно концентрация хромсодержащего соединения составляет от примерно 0,1 до примерно 1,0 ммоль/л.

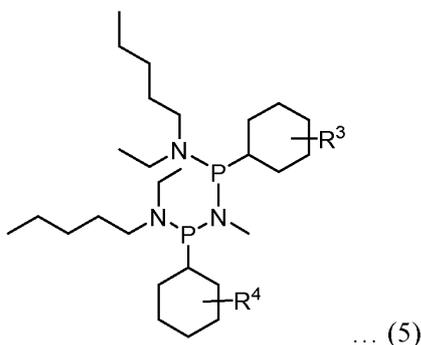
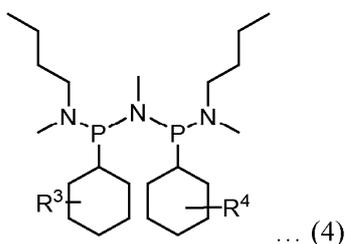
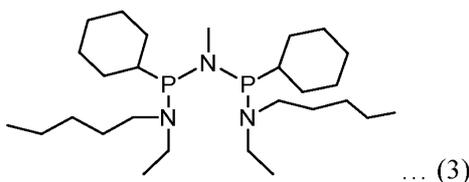
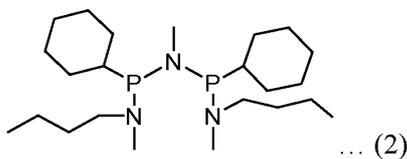
1. Лиганды для катализатора получения 1-гексена.

Лиганды для катализатора получения 1-гексена по настоящему изобретению могут быть представлены следующей формулой:



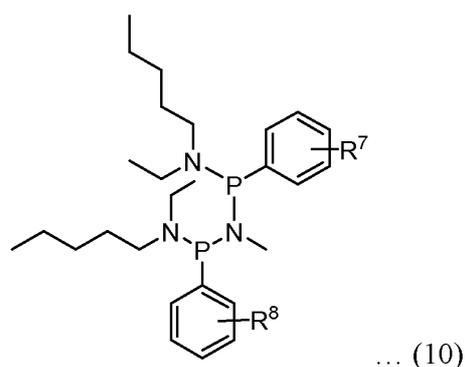
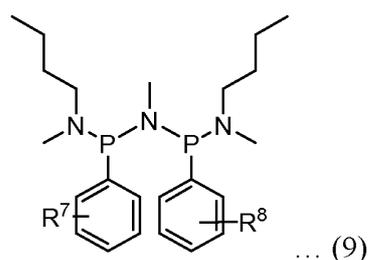
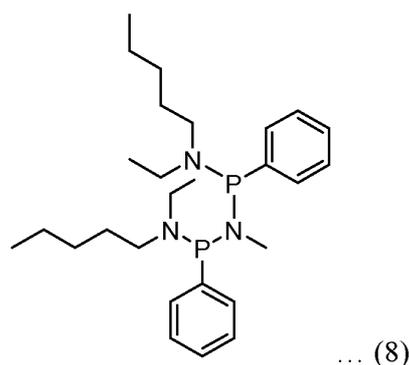
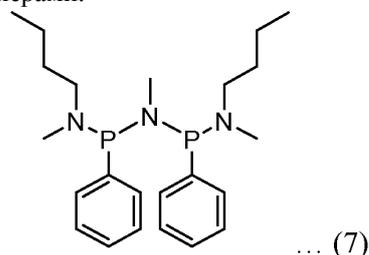
где  $R^1$  и  $R^2$  выбраны из группы, состоящей из (i)  $C_3$ - $C_4$  нециклических алифатических групп, (ii)  $C_5$ - $C_{10}$  алифатических групп, каждая из которых может быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, и (iii) любых их комбинаций, и где  $n$  равен 0 или 1, и  $m=n+3$ .  $C_5$ - $C_{10}$  алифатические группы могут включать циклические или нециклические, линейные или разветвленные, замещенные или незамещенные группы. Неограничивающие примеры  $C_5$ - $C_{10}$  алифатических групп включают пентил, циклопентил, гексил, циклогексил, гептил, циклогептил, октил, циклооктил, нонил, циклононил, децил, циклодецил, которые могут иметь заместители, превращающие эти соединения в замещенные или разветвленные. В предпочтительном варианте  $R^1$  и  $R^2$  представляют собой циклогексил.  $C_3$ - $C_4$  нециклические алифатические группы могут представлять собой изопропил и трет-бутил.

Лиганды могут представлять собой  $(CH_3)(n-C_4H_9)NP(R^1)N(CH_3)NP(R^2)N(CH_3)(n-C_4H_9)$  и  $(CH_3CH_2)(n-C_5H_{11})NP(R^1)N(CH_3)NP(R^2)N(CH_2CH_3)(n-C_5H_{11})$   $(CH_3)(n-C_4H_9)NP(C_6H_{11})N(CH_3)NP(C_6H_{11})N(CH_3)(n-C_4H_9)$  и  $(CH_3CH_2)(n-C_5H_{11})NP(C_6H_{11})N(CH_3)NP(C_6H_{11})N(CH_2CH_3)(n-C_5H_{11})$ . Неограничивающими структурами лигандов являются следующие:



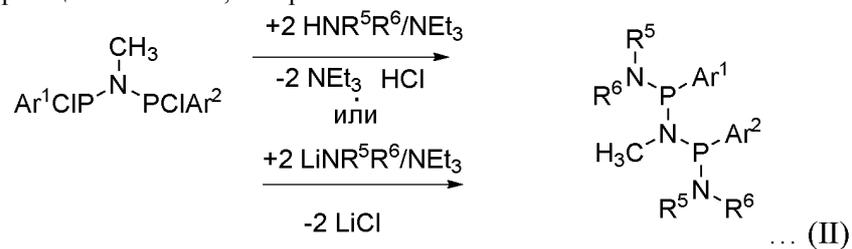


бензол, бромбензол, трифтортолуол, фениламин, нитробензол, дихлортолуол, бензонитрил, триметилбензилсилан, бензилметилвый эфир или конденсированное ароматическое кольцо (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). Лиганды могут представлять собой (CH<sub>3</sub>)(H-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)NP(Ar<sup>1</sup>)N(CH<sub>3</sub>)NP(Ar<sup>2</sup>)N(CH<sub>3</sub>)(H-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)(H-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)NP(Ar<sup>1</sup>)N(CH<sub>3</sub>)NP(Ar<sup>2</sup>)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(H-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) (CH<sub>3</sub>)(H-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)NP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N(CH<sub>3</sub>)NP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N(CH<sub>3</sub>)(H-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)(H-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)NP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N(CH<sub>3</sub>)NP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(H-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>). Структуры лигандов можно проиллюстрировать следующими примерами:



где R<sup>7</sup> и R<sup>8</sup> представляют собой алкильные группы, замещенные по ароматическому кольцу. Неограничивающие примеры таких алкильных групп включают метил, этил, пропил, изопропил, бутил, трет-бутил, пентил и т.п.

NPNPN лигандная система может быть получена синтетическими подходами, известными квалифицированным специалистам в данной области. В некоторых вариантах осуществления лиганд (1) можно получить по реакционной схеме, изображенной на Схеме I.



где  $Ar^1$  и  $Ar^2$  имеют указанные выше значения,  $R^5$  представляет собой метил или этил, и  $R^6$  представляет собой бутил, когда  $R^5$  представляет собой метил, и пентил, когда  $R^6$  представляет собой этил.

Неограничивающие примеры катализатора получения 1-гексена в смеси включают  $Cr(III)$ ацетилацетонат в качестве хромсодержащего соединения,  $Et(n\text{-пентил})H\text{-}P(Ph)\text{-}N(Me)\text{-}P(Ph)\text{-}N(H\text{-пентил})Et$  в качестве NPNPN лиганда, и ММАО-3А в качестве активатора. В другом варианте осуществления каталитическая система включает  $Cr(III)$ ацетилацетонат в качестве хромсодержащего соединения,  $Me(n\text{-бутил})H\text{-}P(Ph)\text{-}N(Me)\text{-}P(Ph)\text{-}N(n\text{-бутил})Me$  в качестве NPNPN лиганда, и ММАО-3А в качестве активатора.

В. Система для олигомеризации этилена в 1-гексен и 1-октен.

Смесь описанных выше каталитических композиций по настоящему изобретению можно использовать в способе регулируемой олигомеризации этилена с получением композиции, содержащей желаемое соотношение 1-гексена и 1-октена. В одном варианте осуществления данный способ включает контактирование этилена с каталитической композицией в условиях олигомеризации этилена с получением смесей 1-гексена и 1-октена. Специалистам в данной области будет понятно, что олигомеризация этилена с получением 1-гексена и 1-октена представляет собой тримеризацию и тетрамеризацию этилена, соответственно. Весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена может составлять от 10:1 до 1:10, или 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10. Весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в композиции может быть больше 0,5:1 или 0,5:1, 1,0:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1, 3:1, 3,5:1, 4:1 или 5:1, когда весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет от 1:1 до 10:1. Весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в композиции может быть больше 0,5:1, или 0,5:1, 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:2,5, 1:1, 1:3,5, 1:4 или 1:5, когда весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет от 1:1 до 1:10.

Растворитель для проведения олигомеризации может включать любой растворитель, в котором растворима каталитическая система. Например, можно применять насыщенный углеводород, более предпочтительно н-гексан, н-гептан, метилциклогексан или их смесь. Условия реакции включают температуру и давление. Температура реакции может составлять от 15°C до 100°C, или по меньшей мере любое из перечисленных далее значений или выбранное между любыми двумя из них: 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 95°C и 100°C. В некоторых случаях температура реакции может находиться в диапазоне от 40°C до 70°C. Давление в реакционной системе может включать любое из перечисленных далее значений или выбранное между любыми двумя из них: 2 МПа, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 и 20 МПа. В некоторых вариантах осуществления давление в реакционной системе составляет от 2 до 20 МПа. Например, температура реакции может составлять от 40°C до 70°C, при давлении от 2 до 7 МПа.

На фиг. 1 схематично изображена система для получения регулируемой смеси 1-гексена и 1-октена. Система 100 включает впускное отверстие 102 для подачи потока реагентов, включающего этилен, реакционную зону 104, связанную по текучей среде с впускным отверстием, и выпускное отверстие 106, связанное по текучей среде с реакционной зоной 104 и предназначенное для выпуска потока продукта, включающего смесь 1-гексена и 1-октена, из реакционной зоны. Реакционная зона 104 может содержать смесь катализаторов по настоящему изобретению. Поток реагентов, содержащий этилен, входит в реакционную зону 104 через впускное отверстие 102. В некоторых вариантах осуществления поток реагентов, содержащий этилен, можно использовать для поддержания давления в реакционной зоне 104. В некоторых вариантах осуществления поток реагентов содержит инертный газ (например, азот или аргон). Через достаточный промежуток времени поток продуктов, содержащий желаемое количество 1-гексена и 1-октена, удаляется из реакционной зоны 104 через выпускное отверстие 106. Поток продуктов можно направить на другие установки для переработки, хранить и/или транспортировать. В некоторых вариантах осуществления поток продуктов 106 направляют на установку разделения, которая разделяет смесь на потоки 1-гексена и 1-октена.

Система 100 может включать одно или более нагревающих и/или охлаждающих приспособлений (например, изоляцию, электрические нагреватели, теплообменники с рубашкой в стенках) или контроллеров (например, компьютеры, клапаны-регуляторы, автоматические клапаны и т.д.), которые могут применяться для контроля температуры реакции и давления в реакционной смеси. Хотя изображен всего один реактор, следует понимать, что в одном блоке могут располагаться и несколько реакторов же, или несколько реакторов могут быть расположены в одном теплообменном блоке.

Как обсуждалось выше, способ и каталитическая композиция по настоящему изобретению позволяют получить 1-октен и 1-гексен с высокой селективностью, при этом ЛАО продукты ограничиваются 1-гексеном и 1-октеном. Регулируемая селективность по 1-октену и 1-гексену является отличительным преимуществом, поскольку она обеспечивает большую чистоту продукта, тем самым устраняя потребность в дополнительных стадиях очистки на этапах разделения. Другие благоприятные отличительные признаки выбора катализатора и способа включают подавление полимеризации этилена, ведущей к образованию нежелательного полимера, более мягкие условия реакции и, как результат, меньшие капиталь-

ные затраты на оборудование, операционные и энергетические расходы. Кроме того, возможен относительно простой дизайн процесса в целом. Чистота 1-октена может составлять по меньшей мере примерно 99%, или 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8% или 99,9%. Чистота по меньшей мере 99,1% является предпочтительной. Чистота 1-гексена может составлять по меньшей мере примерно 99%, или 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8% или 99,9%. Чистота по меньшей мере 99,1% является предпочтительной. В одном варианте осуществления, когда образуется 1-октен, весовое соотношение 1-октена и 1-гексена может составлять меньше 0,3, или от 0 до 0,3, или 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 или 0,3, или любой диапазон или значение между ними.

### Примеры

Настоящее изобретение далее описано более подробно посредством частных примеров. Описанные ниже примеры предлагаются исключительно для иллюстративных целей и никоим образом не ограничивают настоящее изобретение. Специалистам в данной области будут понятны различные некритичные параметры, которые можно менять или модифицировать, достигая по существу тех же результатов.

Пример 1. Синтез лиганда 2.

Путь А, Общая методика (см. Схему 1). Все манипуляции проводились в инертной атмосфере. Бис(хлорфосфино)амин  $C_6H_{11}P(Cl)N(CH_3)P(Cl)C_6H_{11}$  (4,60 г, 14 ммоль) растворяли в 20 мл безводного толуола. Подходящий вторичный амин (29,4 ммоль бутиламина) и  $NEt_3$  (35 ммоль) смешивали с 30 мл безводного толуола и охлаждали до температуры  $-10^\circ C$ . Толуольный раствор бис(хлорфосфин)амина добавляли по каплям в реакционную смесь в инертной атмосфере при интенсивном перемешивании. Добавление реагента приводило к выпадению в осадок белого гелеобразного вещества. При непрерывном перемешивании раствор оставляли нагреваться до  $25^\circ C$  в течение 3 часов, затем нагревали до  $75^\circ C$  и перемешивали при этой температуре еще 12 часов. После упаривания всех летучих соединений под вакуумом остаток растворяли в безводном горячем н-гептане и отделяли нерастворившиеся вещества фильтрованием. После упаривания растворителя получали бледно-желтое масло. Чистоту продукта подтверждали с помощью  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$  ЯМР. При необходимости продукты можно перекристаллизовать из н-гексана, циклогексана, н-гептана или н-пентана для повышения степени чистоты.

Путь В, Общая методика (см. Схему 1). Все манипуляции проводили в инертной атмосфере. Нужный вторичный амин (10 ммоль) растворяли в 20 мл безводного н-гептана, охлаждали до  $-10^\circ C$  и добавляли 5 мол.% избыток н-BuLi в н-гексане. Полученный раствор перемешивали 3 часа, постепенно повышая температуру до  $25^\circ C$ , при этом образовывался белый осадок. Осадок отделяли от раствора, промывали н-гептаном и переносили в колбу с 30 мл безводного  $Et_2O$ . Полученную суспензию охлаждали до  $-10^\circ C$  и прикапывали в реакционную смесь раствор бис(хлорфосфино)амина  $C_6H_{11}P(Cl)N(CH_3)P(Cl)C_6H_{11}$  (1,61 г, 4,9 ммоль) в 30 мл безводного  $Et_2O$  при интенсивном перемешивании. После окончания добавления реакционную смесь продолжали перемешивать 12 часов, постепенно повышая температуру до  $25^\circ C$ . Во время реакции образовывался белый твердый осадок. Нерастворенные вещества отделяли фильтрованием, промывали диэтиловым эфиром и отбрасывали. Раствор и промывные растворы объединяли и удаляли растворитель в вакууме, получая бледно-желтое вязкое масло. Чистоту продукта подтверждали с помощью  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$  ЯМР. При необходимости продукты можно перекристаллизовать из н-гексана, циклогексана, н-гептана или н-пентана для повышения степени чистоты.

Прекурсор  $(C_6H_{11})P(Cl)N(Me)P(Cl)(C_6H_{11})$  получали по методике, описанной в работе Jefferson et al. (J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1414-1419).

Пример 1. Синтез лиганда 7.

Можно использовать две методологии синтеза лигандов, имеющих изображенные выше структуры (2) и (3). Лиганд сравнения имеет изображенную ниже структуру, где аминогруппа содержит метильную группу и этильную группу (т.е. n меньше 3).

Путь А, Общая методика (см. Схему 1). Все манипуляции проводились в инертной атмосфере. Бис(хлорфосфино)амин  $(PhP(Cl)N(CH_3)P(Cl)Ph)$  (4,42 г, 14 ммоль) растворяли в 20 мл безводного толуола. Нужный вторичный амин (29,4 ммоль) и  $NEt_3$  (35 ммоль) смешивали с 30 мл безводного толуола и охлаждали до температуры  $-10^\circ C$ . Толуольный раствор бис(хлорфосфин)амина добавляли по каплям в реакционную смесь в инертной атмосфере при интенсивном перемешивании. Добавление реагента приводило к выпадению в осадок белого гелеобразного вещества. При непрерывном перемешивании раствор оставляли нагреваться до  $25^\circ C$  в течение 3 часов, затем нагревали до  $75^\circ C$  и перемешивали при этой температуре еще 12 часов. После упаривания всех летучих соединений под вакуумом, остаток растворяли в безводном горячем н-гептане и отделяли нерастворившиеся вещества фильтрованием. После упаривания растворителя получали белое масло. Чистоту продукта подтверждали с помощью  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$  ЯМР. При необходимости продукты можно перекристаллизовать из н-гексана, циклогексана, н-гептана или н-пентана для повышения степени чистоты.

Путь В, Общая методика (см. Схему 1). Все манипуляции проводили в инертной атмосфере. Нужный вторичный амин (10 ммоль) растворяли в 20 мл безводного н-гептана, охлаждали до  $-10^\circ C$  и добавляли 5 мол.% избыток н-BuLi в н-гексане. Полученный раствор перемешивали 3 часа, постепенно повышая температуру до  $25^\circ C$ , при этом образовывался белый осадок. Осадок отделяли от раствора, промывали

вали н-гептаном и переносили в колбу с 30 мл безводного Et<sub>2</sub>O. Полученную суспензию охлаждали до -10°C и прикапывали в реакционную смесь раствор бис(хлорфосфино)амина (PhP(Cl)N(CH<sub>3</sub>)P(Cl)Ph, (1,55 г, 4,9 ммоль) в 30 мл безводного Et<sub>2</sub>O при интенсивном перемешивании. После окончания добавления реакционную смесь продолжали перемешивать 12 часов, постепенно повышая температуру до 25°C. Во время реакции образовывался белый твердый осадок. Нерастворенные вещества отделяли фильтрованием, промывали диэтиловым эфиром и отбрасывали. Раствор и промывные растворы объединяли и удаляли растворитель в вакууме, получая вязкое белое масло. Чистоту продукта подтверждали с помощью <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P ЯМР. При необходимости продукты можно перекристаллизовать из н-гексана, циклогексана, н-гептана или н-пентана для повышения степени чистоты.

Прекурсор PhP(Cl)N(Me)P(Cl)Ph получали по методике, описанной в работе Jefferson et al. (J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1414-1419).

Пример 2. Получение каталитической композиции и олигомеризация этилена.

В реакторе, оснащенный погружной трубкой, термопарой, механической лопастной мешалкой, змеевиковым холодильником, контроллерами температуры, давления и скорости мешалки (все соединены с системой сбора данных), создавали инертную атмосферу путем нагревания до 130°C в вакууме и охлаждения в токе сухого азота до 30°C. Изобарическую подачу этилена создавали с помощью системы управления подачей газа, соединенной с системой сбора данных. Расход этилена отслеживали по падению давления в питающем баллоне с течением времени, с помощью компьютерной системы сбора данных.

В инертной атмосфере отмеряли и добавляли в колбу Шленка нужные количества готовых толуольных растворов лигандов (лиганд (2) по настоящему изобретению или лиганд сравнения) и Cr(III) ацетилацетоната в качестве хромсодержащего прекурсора, при соотношении лиганд/Cr=1,20. 30 мл безводного н-гептана добавляли в автоклав из нержавеющей стали и нагревали до температуры проведения реакции. После стабилизации температуры реактора, создавали в реакторе давление 30 бар этилена и оставляли на 0,5 часа при постоянном механическом перемешивании. После этого давление в реакторе снижали до 0,2 бар (0,02 МПа) и добавляли в реактор через загрузочный клапан необходимое количество 0,3 М готового раствора ММАО-3А в безводном н-гептане, в соотношении Al/Cr = 300. Продолжали перемешивать 10 минут. После этого добавляли в реактор смесь растворов Cr и лиганда через загрузочный клапан.

Сразу после добавления катализатора давление в реакторе повышали до 30 бар (3 МПа). Стандартные условия реакции: давление этилена 30 бар (3 МПа), температура 45°C, скорость мешалки 450 об/мин. После проведения реакции в течение 1 часа прекрывали поступление этилена и понижали температуру реактора до 5°C. Этилен выпускали из реактора до давления 0,2 бар (0,02 МПа). Реакцию останавливали добавлением смеси 0,3М HCl/изо-пропанол. Жидкие продукты анализировали методом газовой хроматографии с известным количеством толуола в качестве внутреннего стандарта. Все нерастворенные побочные продукты (такие как воска, полиэтилен) отфильтровывали, сушили и взвешивали. Последующие каталитические эксперименты проводили без промывки реактора, используя те же описанные выше ингредиенты и их количества. В таблице показаны полученные результаты для лигандов, имеющих структуры 2 и 7, и их смесей.

Катализатор	Активность (кг / г <sub>Cr</sub> * ч)	Вес.% C6 (1-гексен, %)	Вес.% C8 (1-октен, %)	Нерастворимые в-ва, вес.%
катализатор получения 1-гексена	99,0	24,1 (77,67)	72,6 (99,52)	1,46
катализатор получения 1-октена	170,5	87,2 (99,92)	5,7 (99,99)	0,89
ТАНДЕМ 50 вес.% катализатор получения 1-октена 50 вес.% катализатор получения 1-гексена	93,5	68,6 (96,98)	26,56 (99,51)	0,96
ТАНДЕМ 70 вес.% катализатор получения 1-октена 30 вес.% катализатор получения 1-гексена	97,9	61,2 (95,60)	35,3 (99,57)	0,90

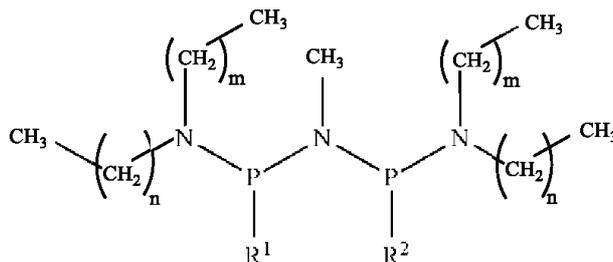
ТАНДЕМ 80 вес.% катализатор получения 1-октена 20 вес.% катализатор получения 1-гексена	46,9	47,7 (91,85)	49,3 (99,81)	1,53
ТАНДЕМ 90 вес.% катализатор получения 1-октена 10 вес.% катализатор получения 1-гексена	46,4	41,2 (87,6)	56,8 (99,53)	1,43

В таблице сведены результаты экспериментов по олигомеризации этилена в описанных стандартных условиях с использованием каталитических систем, полученных со смесями катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена, и с индивидуальными катализаторами. В таблице показаны соответствующие значения селективности по гексену (С6), октену (С8), и содержание нерастворимых в растворителе веществ (в вес.%) в жидкой фазе. Числа в скобках означают селективность в отношении соответствующего линейного альфа-олефина во всей С6/С8 фракции. Эти значения чистоты ЛАО в целом выгодным образом высокие. На фиг. 2 приведено графическое изображение результатов таблицы для смесей катализаторов. Как можно видеть по приведенным результатам, смешивание катализаторов приводило к селективности в составе финальной смеси без оказания побочных эффектов на чистоту терминальных алкенов и каталитическую активность.

Хотя были подробно описаны варианты осуществления настоящего изобретения и их преимущества, следует понимать, что могут быть сделаны различные изменения, замены и модификации без выхода за рамки сути и объема настоящего изобретения, определенного в формуле изобретения. Кроме того, объем настоящего изобретения не ограничивается частными вариантами способа, оборудования, производственных условий, композиции и стадий, описанных в настоящем описании. Специалисту в данной области будет понятно из приведенного выше описания, что могут применяться способы, оборудование, производственные условия, композиции или стадии, которые известны в настоящий момент или будут разработаны в будущем и которые выполняют по существу такую же функцию или обеспечивают по существу те же результаты, что и соответствующие варианты осуществления, описанные в настоящем тексте. Соответственно, формула изобретения включает в объем настоящего изобретения такие способы, оборудование, производственные условия, композиции или стадии.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Каталитическая композиция для получения 1-гексена и 1-октена, включающая катализатор получения 1-гексена и катализатор получения 1-октена, где катализатор получения 1-гексена и катализатор получения 1-октена оба содержат лиганд типа "азот, фосфор, азот, фосфор, азот" (NPNPN), и катализатор получения 1-гексена содержит лиганд, имеющий структуру:



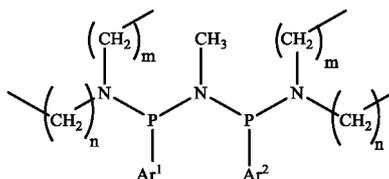
где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> одинаковы или различны и выбраны из группы, состоящей из (i) C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> нециклических алифатических групп, (ii) C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> алифатических групп, которые могут быть циклическими или нециклическими, линейными или разветвленными, замещенными или незамещенными, и (iii) любых их комбинаций, и где n равен 0 или 1, и m=n+3.

2. Каталитическая композиция по п.1, дополнительно содержащая:

соединение хрома (III), предпочтительно хром (III) ацетилацетонат, Cr(2,2,6,6,-тетраметил-3,5-гептадионат)<sub>3</sub>, хром(III) 2-этилгексаноат, хром трихлорид трис-тетрагидрофуран; (бензол)трикарбонил хром; хром (III) октаноат; гексакарбонил хрома; или хром (III) нафтенат; и

активатор или сокатализатор, предпочтительно метилалюминоксановое соединение, более предпочтительно метил изо-бутилалюминий оксид.

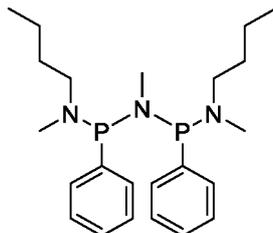
3. Каталитическая композиция по любому из пп.1-2, где катализатор получения 1-октена содержит лиганд, имеющий структуру:



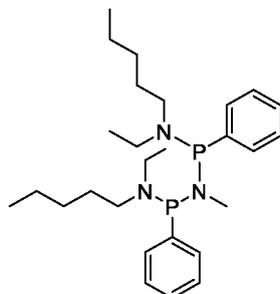
где  $Ar^1$  и  $Ar^2$  каждый независимо представляют собой ароматическую группу или замещенную ароматическую группу,  $n$  равен 0 или 1, и  $m=n+3$ .

4. Каталитическая композиция по п.3, где  $Ar^1$  и  $Ar^2$  каждый независимо представляют собой фенильную группу или алкил-замещенную фенильную группу, предпочтительно  $Ar^1$  и  $Ar^2$  представляют собой фенил.

5. Каталитическая композиция по п.4, где  $n$  равен 0, и катализатор получения 1-октена содержит лиганд, который имеет структуру:

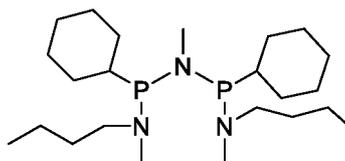


6. Каталитическая композиция по п.4, где  $n$  равен 1, и катализатор получения 1-октена содержит лиганд, который имеет структуру:

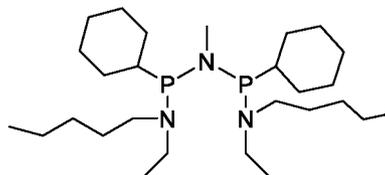


7. Каталитическая композиция по п.1, где  $R^1$  и  $R^2$  каждый независимо представляют собой циклическую углеводородную группу, замещенную циклическую углеводородную группу, линейную углеводородную группу или разветвленную углеводородную группу, содержащую 5-10 атомов углерода, предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  каждый представляют собой циклогексильную группу.

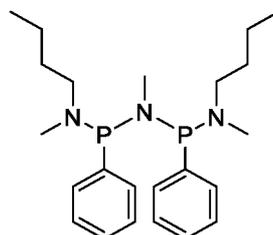
8. Каталитическая композиция по п.7, где  $n$  равен 0, и катализатор получения 1-гексена содержит лиганд, который имеет структуру:



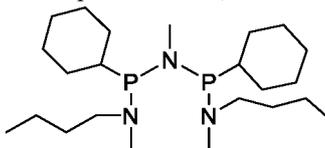
9. Каталитическая композиция по п.7, где  $n$  равен 1, и катализатор получения 1-гексена содержит лиганд, который имеет структуру:



10. Каталитическая композиция по п.1, где катализатор получения 1-октена содержит лиганд, имеющий структуру:



и катализатор получения 1-гексена содержит лиганд, имеющий структуру:



11. Способ получения композиции, содержащей 1-гексен и 1-октен, из олефинов, который включает контактирование потока реагентов, содержащего этилен, с раствором, содержащим каталитическую композицию по любому из пп.1-10, в условиях, позволяющих олигомеризовать этилен и получить композицию олигомеров, содержащую 1-гексен и 1-октен.

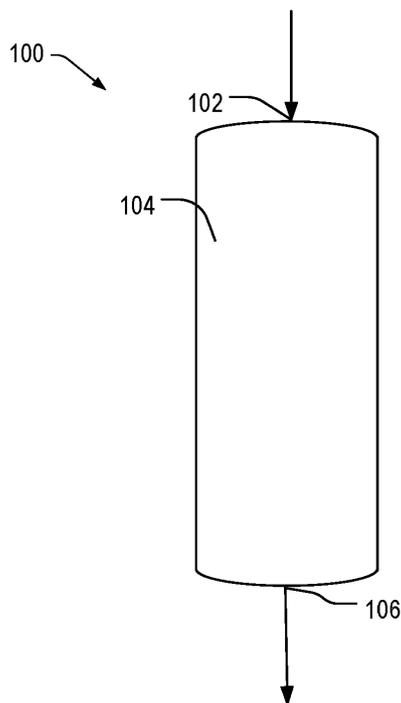
12. Способ по п.11, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена к катализатору получения 1-октена составляет от 10:1 до 1:10.

13. Способ по п.11 или 12, где весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет больше 0,5:1.

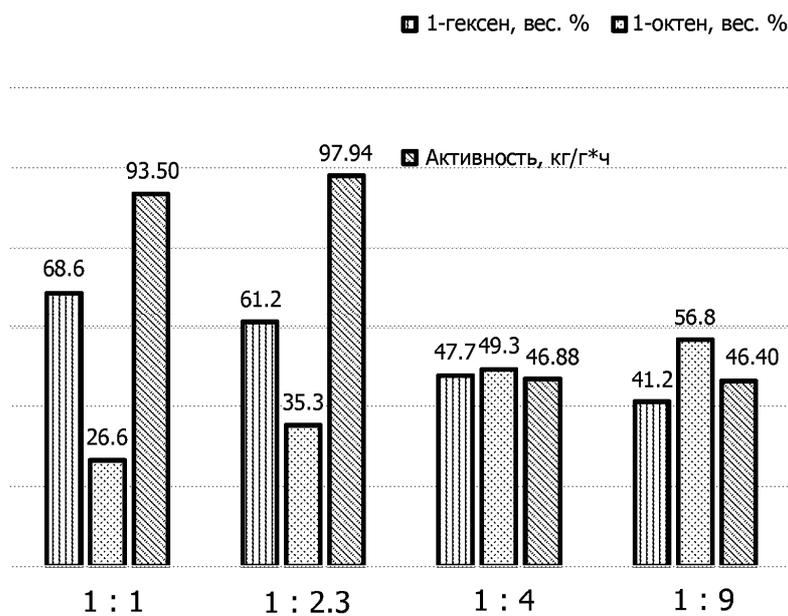
14. Способ по п.11 или 12, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:1, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет по меньшей мере 2,5:1.

15. Способ по п.11 или 12, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:2,3, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет по меньшей мере 1,5:1.

16. Способ по п.11 или 12, где весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:4, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет 1:1 или больше; или весовое соотношение катализатора получения 1-гексена и катализатора получения 1-октена составляет около 1:8, и весовое соотношение 1-гексена и 1-октена в олигомерной композиции составляет больше 1:1,3.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Мальный Черкасский пер., 2