

УДК 544.47+661.716.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ГЕКСЕН-1 НА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2023 г. Е. Е. Файнгольд^{1,*}, Н. Н. Лашманов¹, С. Л. Саратовских¹, П. И. Кульчаковский^{2,3}, Д. А. Ленеv², В. А. Шамукаев², И. В. Седов^{1,4}

¹ ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, 142432 Россия

² ООО «НИОСТ», г. Томск, 634058 Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, 634050

⁴ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», г. Москва, 101000

* E-mail: fevgeny@mail.ru, fine@cat.icp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.08.2023

После доработки 22.12.2023

Принята к публикации 19.02.2024

Проанализированы работы, посвященные изучению кинетических закономерностей тримеризации этилена в гексен-1 на известных хромсодержащих каталитических системах. Рассмотрены известные механизмы и стадии образования гексена-1 и побочных продуктов — олефинов. Затронуты вопросы влияния состава каталитической системы, температуры, давления, времени реакции, наличия водорода на кинетические закономерности образования гексена-1. Представлены опубликованные на данный момент в литературе кинетические модели тримеризации этилена в гексен-1.

Ключевые слова: гексен-1; этилен; тримеризация; олигомеризация; хромовые катализаторы; кинетическая модель

DOI: 10.56304/S2414215823020077; EDN: IVOCWP

Явление каталитической олигомеризации этилена под действием металлоорганических соединений впервые было обнаружено К. Циглером [1, 2], что привело к большому интересу к работам в данной области и последующему открытию катализаторов полимеризации олефинов на основе соединений переходных металлов (катализаторов Циглера–Натты) [3].

Реакция олигомеризации этилена под действием алюминийорганических соединений, названная Циглером «Aufbaureaktion», легла в основу Мюльгеймского процесса (Mülheim process) — крупно-

тоннажного химического производства, продуктами которого являлись высшие жирные спирты, служившие основой, в том числе, для производства биоразлагаемых детергентов. Обычно, этот процесс проводится при температуре 100–120°C и давлении этилена 50–100 атм. с образованием продуктов, содержащих 10–20 этиленовых звеньев.

Дальнейшие исследования Циглера привели к открытию так называемого «никель-эффекта», заключающегося в том, что следовые количества Ni в стальном автоклаве при проведении реакции олигомеризации приводят к образованию в качестве основного продукта бутена-1, а более высокомолекулярные продукты образуются лишь в малых количествах, либо не образуются вовсе. Причиной этого эффекта являются процессы передачи цепи на металл, наиболее ярко выраженные для переходных металлов 10 группы. В дальнейшем этот эффект лег в основу разработки процесса получения олигомеров этилена, известного как SHOP (Shell Higher Olefin Process).

Сокращения

Cr(2-EN)₃ — трис(2-этилгексаноат) хрома(III)

ГХ — газовая хроматография

ДМП — 2,5-диметилпиррол

ДЭАХ — диэтилалюминийхлорид

МАО — метилалюмоксан

ММАО — модифицированный метилалюмоксан

ТХЭ — тетрачлорэтан

ТЭА — триэтилалюминий

Олигомеризация этилена под действием никелевых и других комплексов переходных металлов 10 группы является статистической, что отражается на молекулярно-массовом распределении (ММР) продуктов этих реакций. ММР олигомеров в этих случаях описывается распределением Шульца–Флори:

$$W\alpha(k) = \alpha^2 k (1 - \alpha)^{k-1},$$

где $W\alpha(k)$ — весовая доля олигомеров с числом углеродных атомов k ; α — вероятность роста длины цепи; k — количество атомов в цепи олигомеров. α зависит от $v_{\text{роста}}$ и $v_{\text{передачи}}$ — скорости роста и передачи цепи и можно выразить отношением концентраций олефинов C_{k+1} и C_k :

$$\alpha = \frac{v_{\text{роста}}}{v_{\text{роста}} + v_{\text{передачи}}} = \frac{[C_{k+1}]}{[C_k]}.$$

Параметр α может принимать различные значения. К примеру, при олигомеризации этилена под действием катализаторов на основе бисиминопиридинных комплексов Fe и Co $\alpha \approx 0.65\text{--}0.85$ [4]. Было показано [5], что при реализации статистических механизмов олигомеризации невозможно получение индивидуальных продуктов с высокой чистотой, причем, чем выше молекулярная масса продукта, тем ниже его максимально возможное содержание в смеси олигомеров. Тем не менее, в большинстве процессов ММР продуктов можно регулировать за счет изменения мольного отношения катализатор/сокатализатор или условий проведения реакции.

Одним из селективных способов олигомеризации этилена является процесс тримеризации в гексен-1 на селективных металлокомплексных катализаторах на основе переходных металлов (Cr, Ti, Ta).

Анализ литературных и патентных данных за последние 20 лет показал, что по активности и селективности в процессах тримеризации этилена лидерами являются катализаторы, сформированные на основе комплексных соединений хрома(III). Широкое разнообразие хромовых комплексов, активных в тримеризации этилена, подробно представлено в ряде обзоров [6–13]. В представляемом обзоре описаны наиболее эффективные и перспективные хромосодержащие катализаторы, а также суммированы известные литературные данные по кинетическим закономерностям селективной тримеризации этилена.

Основные представления о механизме тримеризации этилена в гексен-1 на хромосодержащих каталитических системах. Осуществление селективной олигомеризации олефинов (в частности, в настоящее время известны реакции ди-, три- и тетрамеризации этилена, в которых конечный про-

дукт образуется с селективностью не менее 98%) требует реализации специфических механизмов, включающих образование металлоциклов. Необходимым условием функционирования подобных катализаторов является наличие редокс-пары $Mt(n)/Mt(n+2)$, например Cr(I)/Cr(III) в хромосодержащих катализаторах тримеризации.

Общепринято, что механизм реакции тримеризации этилена включает в себя образование металлоциклических промежуточных продуктов. Основным механизмом, предложенным Бриггсом [14], представлен на рис. 1.

Он включает координирование двух молекул этилена к центру катализатора с последующим образованием металлциклопентана. Затем путем расширения кольца с помощью третьей молекулы этилена образуется металлциклогептан. Металлциклогептан предположительно подвергается β -элиминированию и восстановительному элиминированию, в результате чего образуется гексен-1 и регенерируется катализатор. Альтернативное объяснение предполагает согласованный сдвиг 3,7-водорода в металлциклогептане, приводящий к тому же продукту.

Специфической особенностью металлциклического механизма тримеризации этилена в гексен-1 является разница в относительной стабильности образующихся 5- и 7-членных колец в отношении элиминирования бутена-1 и гексена-1 соответственно.

Побочные продукты реакции, обычно составляющие около 10%, включают бутен-1, октен-1, внутренние гексены, децены и высшие олефины. Бутен-1 может образоваться в результате неселективной олигомеризации или из металлциклопентана. Октен-1, как полагают, образуется в результате дальнейшего расширения металлцикла до металлциклонона, который также подвергается реакциям, аналогичным реакциям с металлциклогептаном.

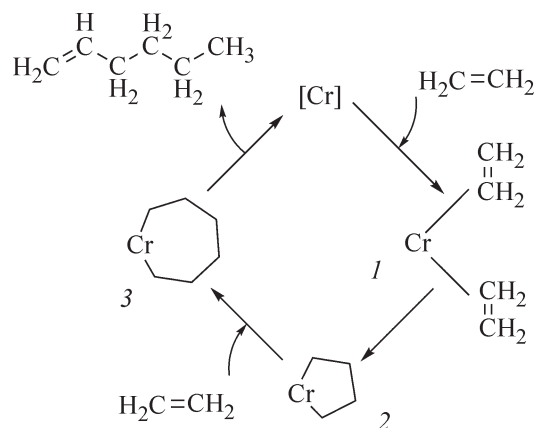


Рис. 1. Механизм тримеризации этилена на хромосодержащем катализаторе [14].

Изомеры децена образуются в реакции тримеризации гексена-1 двух молекул этилена.

Cr-пиррольные каталитические системы для тримеризации этилена в гексен-1. Настоящим достижением в области тримеризации этилена стало открытие в компании Phillips каталитических систем, содержащих хром-пиррольные комплексы, активированные алкилалюминием. Реакция тримеризации этилена, катализируемая каталитической системой Phillips ($\text{Cr}(2\text{-EH})_3/2,5\text{-диметилпиррол}$ (ДМП)/триэтилалюминий (ТЭА)/диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ)), показала производительность 156.7 кг $\text{C}_6/\text{г}\cdot\text{Cr}/\text{ч}$ при температуре реакции 115°C и давлении этилена 10.0 МПа. Анализ продукта показал селективность системы по гексену более 93% и гексену-1 выше 99%. Основными побочными продуктами были децены со следовым количеством полимера [15]. С применением хром-пиррольной каталитической системы в 2003 г. введена в эксплуатацию первая промышленная установка по производству гексена-1 в Qatar Chemical Company в Катаре мощностью 47 тыс. т, в 2011 г. — в Saudi Polymers (Саудовская Аравия) — завод мощностью 100 тыс. т. В 2014 г. в Техасе (США) открыто производство гексена-1 мощностью около 250 тыс. т в год¹.

Активность используемой каталитической системы Phillips сильно зависит от таких факторов, как чистота компонентов катализатора, соотношение компонентов и способа их приготовления [16, 17]. Каталитическую систему готовят в толуоле в инертной атмосфере путем смешивания $\text{Cr}(2\text{-этилгексаноат})$ ($\text{Cr}(2\text{-EH})_3$), ДМП, ТЭА и ДЭАХ при мольном соотношении 1:3:11:8 [15].

Эффективность катализатора Phillips существенно зависит от типа реакционной среды. Более высокая каталитическая активность наблюдается в углеводородных растворителях, таких как циклогексан, метилциклогексан, гептан и т. д., наименьшая — в ароматических растворителях: толуол, ксилол и др. Каталитически активные центры для тримеризации этилена представляет собой низковалентный $\text{Cr}(\text{I})$, который стабилизирован ароматическими соединениями. Амир Джабри [18] выделил активные центры тримеризации этилена (рис. 2), на которых не шла реакция в толуоле, но, в то же время, образовалось значительное количество гексена-1 в метилциклогексане. Толуол выступает ядом для каталитических центров, образуя неактивные интермедиаты « $\text{Cr}(\text{I})$ комплекс–толуол». В метилциклогексане активные центры свободны для координации этилена и не

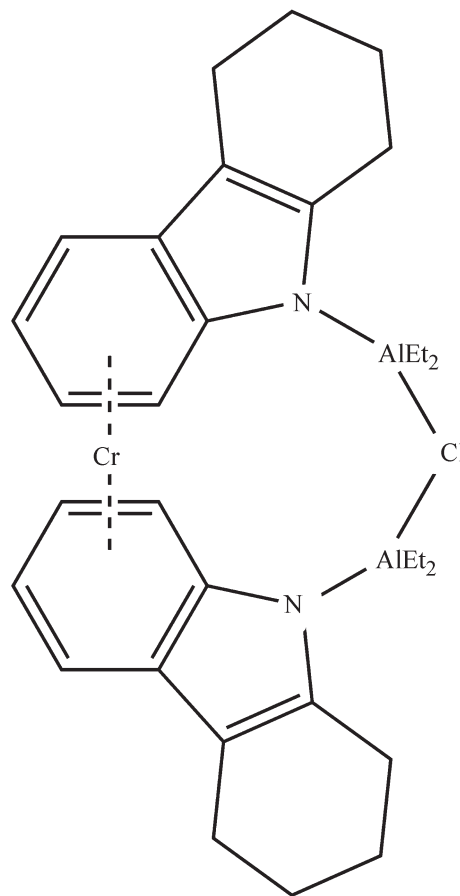


Рис. 2. Выделенный активный центр тримеризации этилена [18].

испытывают конкуренцию со стороны растворителя [18].

Возможным предшественником каталитически активных низковалентных $\text{Cr}(\text{I})$ -интермедиатов может выступать $\text{Cr}(\text{II})$ -5-пирролил с мостиковыми хлоридными лигандами. Группа из университета Гронингена [19] с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения показала, что комплекс $\text{Cr}(\text{II})$ -5-пирролил с мостиковыми хлоридными лигандами (рис. 3) является одним из основных

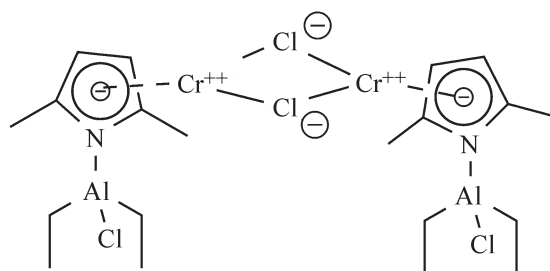


Рис. 3. Предполагаемый продукт взаимодействия в стандартной рецептуре приготовления катализатора Phillips.

¹ IHS Chemical. Light linear alpha olefin market study. Special report prospectus. <https://cdn.ihs.com/www/pdf/IHS-Chemical-Linear-Alpha-Olefin-SRProspectus.pdf>

продуктов в стандартной рецептуре приготовления катализатора Phillips Cr(2-ЕН):ДМП:ТЭА:ДЭАХ 1:3:11:8 в циклогексане и толуоле до контакта с этиленом.

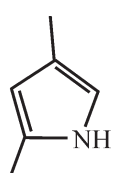
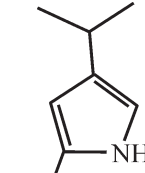
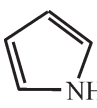
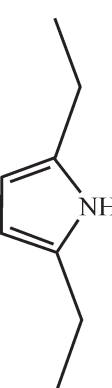
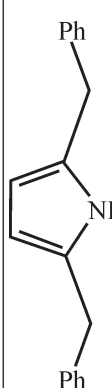
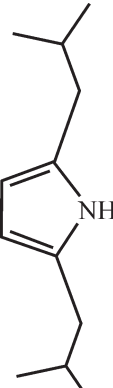
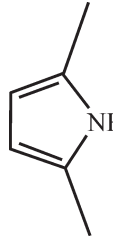
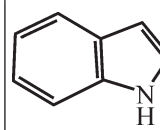
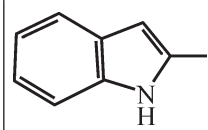
Высокая производительность каталитической системы Phillips в присутствии ДМП-лиганда заинтересовала исследователей по изучению влияния различных типов пирролов на активность катализатора в тримеризации этилена [20]. В своей работе Сидора [21] протестировал ряд пирролов на продуктивность и селективность катализатора Phillips по гексену-1 в различных условиях реакции. В этой работе использовали 2,5-диметилпиррол, 2,5-дибензилпиррол, 2,4-диметилпиррол, пиррол, 2,5-диэтилпиррол и 2-метил-4-изопропилпиррол (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что замещенные пирролы проявляют лучшую производительность по сравнению с незамещенными пирролами. Среди замещенных пирролов 2,5-дизамещенный пиррол показал в четыре раза более высокую производительность, чем 2,4-дизамещенные пирролы. Кроме того, стерический эффект пиррольных лигандов также играет большую роль. Стерически затрудненный 2,5-диизопропилпиррол показал более низкую производительность (3631 г C₆/г Cr) по сравнению с менее стерически затрудненным 2,5-диэтилпирролом (39 233 г C₆/г Cr). Помимо пиррольных лигандов в составе каталитических систем Phillips применяли

индол и метилиндол (см. табл. 1). Каталитические системы, содержащие индолы показали значительно более низкую продуктивность, чем с производными пиррола, несмотря на их структурное сходство. Так, производительность с индолом составила 789 г C₆/г Cr, в то время как с пирролом — 3508 г C₆/г Cr.

Помимо состава и концентрации на продуктивность и селективность катализатора по гексену-1 существенное влияние оказывают температура реакции и количество побочных полимерных продуктов, образующихся в процессе тримеризации этилена. Танг [22] изучил влияние температуры реакции на каталитическую систему, состоящую из Cr(2-ЕН)₃, ДМП, ТЭА и тетрахлолрэтана (ТХЭ), и показал, что в диапазоне от 65 до 95°C ее активность и селективность по гексену-1 увеличивается с повышением температуры реакции. В то же время, при температурах выше 95°C их активность падает, а селективность по гексену-1 остается неизменной. Аналогичное исследование было проведено в Chevron-Phillips с использованием той же каталитической системы [23]. Авторы зафиксировали максимальную производительность 99460 г C₆/г Cr/ч при температуре 95°C и наблюдали ее уменьшение до 25 900 г C₆/г Cr/ч при температуре 135°C. Потеря активности при высокой температуре может быть связана с дезактивацией активных центров или преобразованием их в менее активные.

Таблица 1. Производительность катализатора Phillips по гексен-1 при применении различных пирролов и индолов, температура реакции 115°C

Пиррол							
Производительность, г C ₆ /г Cr	14278	43900	6138	39233	9325	3631	60660
Индол							
Производительность, г C ₆ /г Cr	789	3508					

Согласно данным компании Chevron-Phillips [24], в процессе тримеризации этилена образуется 10 мас. % побочных продуктов. К ним относятся значительное количество деценов и незначительная доля бутенов, октенов, внутренних гексенов, высших олефинов и полиэтилен. Образование полиэтилена даже в небольших количествах (0.5–1.0 мас. %) вызывает серьезные проблемы в работе заводов. Отложения полиэтилена на стенках реактора, насосов, теплообменников и т. д. приводит к их износу и снижению производительности. Также со временем полимер накапливается в реакторе и перекрывает трубопроводы. Поэтому важной задачей является сведение к минимуму образование полимера в процессе тримеризации этилена.

Бахри-Лалех и др. исследовали влияние H_2 на полимер и образование его в реакции тримеризации этилена, катализируемой каталитической системой Chevron-Phillips, содержащей $Cr(2-EN)_3/DMPI/TЭA/TXЭ$ [25]. Добавление водорода улучшило эффективность каталитической системы за счет снижения образования полиэтилена и повысило каталитическую активность системы. Тао Цзян [26] исследовал эффект добавления водорода на каталитических системах $PNP/Cr(III)/MAO$ в тетрамеризации этилена. На этой каталитической системе он показал, что добавление водорода уменьшает молекулярную массу полиэтилена и снижает степень его образования. Применение водорода в промышленных установках тримеризации этилена для уменьшения образования полиэтилена можно встретить и в патентной литературе [27].

С целью улучшения существующих катализаторов Phillips для тримеризации этилена химическая корпорация Mitsubishi провела их модификацию введением хлорсодержащих соединений. Исследователи Mitsubishi изучили изменение активности при введении $CHCl_2-CHCl_2$, CCl_3-CCl_3 или CCl_4 [28]. Наилучший результат был получен при использовании системы $Cr(2-EN)_3/DMPI/CCl_3-CCl_3/TЭA$ при молярных соотношениях 1:6:4:40, которая продемонстрировала беспрецедентную каталитическую активность 3 780 000 г C_6 /г Cr /ч при $105^\circ C$ и давлении этилена 5.0 МПа. Тримеризация приводила к получению ~99.96% жидких олигомеров, 95.9% гексенов с селективностью по гексену-1 99.5%.

Луо [29] провел сравнительное исследование эффекта различных галогенидов, таких как хлорид, бромид, фторид и т. д. на тримеризацию этилена, катализируемую хромпирролом. Он обнаружил, что соединения хлора (более, чем бромид и иодид), содержащие геминальные атомы хлора и большое количество хлора, оказались более эффективными в

проведении тримеризации этилена. Сделано предположение, что галогениды стабилизируют хромовый комплекс в более каталитически активной фациальной геометрии и, тем самым, улучшают активность формируемых каталитических систем.

Кинетические закономерности тримеризации этилена на Cr-пиррольных каталитических системах. Обширное экспериментальное кинетическое исследование тримеризации этилена на гомогенной каталитической системе Chevron-Phillips [$Cr(2-EN)_3/DMPI/сокатализатор/галогенид$] с точки зрения влияния добавок органических галогенидов, типа сокатализаторов, температуры, давления этилена, концентрации Cr , молярного соотношения лиганд/ Cr и т. д. было проведено в работе [22].

После исключения эффекта массопереноса было допущено, что гомогенное кинетическое уравнение может быть упрощено в уравнение (1).

$$R = kC_{ca}^n C_e^m, \quad (1)$$

где R — скорость реакции; k — константа скорости реакции; C_{ca} — концентрация активных центров катализатора; C_e — концентрация этилена в жидкой фазе.

Поскольку реальную концентрацию активных центров в этой реакции определить сложно, для расчета кажущихся кинетических констант использовали исходную концентрацию хрома: все хромовые центры рассматривали как потенциальные активные центры. Полученные результаты позволили сделать вывод, что тримеризация этилена является реакцией первого порядка в отношении концентрации Cr . Активность катализатора и количество побочного продукта увеличивались с увеличением давления этилена. В целом, селективность гексена-1 снижалась с ростом давления этилена. Максимальная селективность гексена-1 составила 94.1% при 1.5 МПа. Высокая активность катализатора сопровождалась более низкой селективностью по C_6 , из-за более активного присоединения 1-гексена к металлоциклическому комплексу.

Растворимость этилена в двух различных растворителях (n -гептан и гексен-1) точно соответствует закону Генри; то есть растворимость пропорциональна парциальному давлению газа. Парциальное давление этилена было взято для концентрации этилена при определенной температуре. Уравнение скорости реакции можно упрощенно представить в виде уравнения (2):

$$R = kC_{ca}^n P_e^m, \quad (2)$$

где P — парциальное давление этилена.

Наклон кривой зависимости $\lg R - \lg P$ составляет 1.95, что свидетельствует о втором порядке зависимости скорости тримеризации этилена от давления этилена.

Показано, что температура реакции является доминирующим фактором, влияющим на активность и селективность тримеризации этилена. Скорость поглощения этилена медленно увеличивалась с течением времени реакции при низкой температуре (75, 80 и 85°C) (рис. 4). Однако при более высокой температуре (95–105°C) скорость потребления этилена от времени заметно возрастала, проходила через максимум и резко падала. При более высокой температуре 110°C скорость потребления этилена значительно снижалась в течение времени реакции.

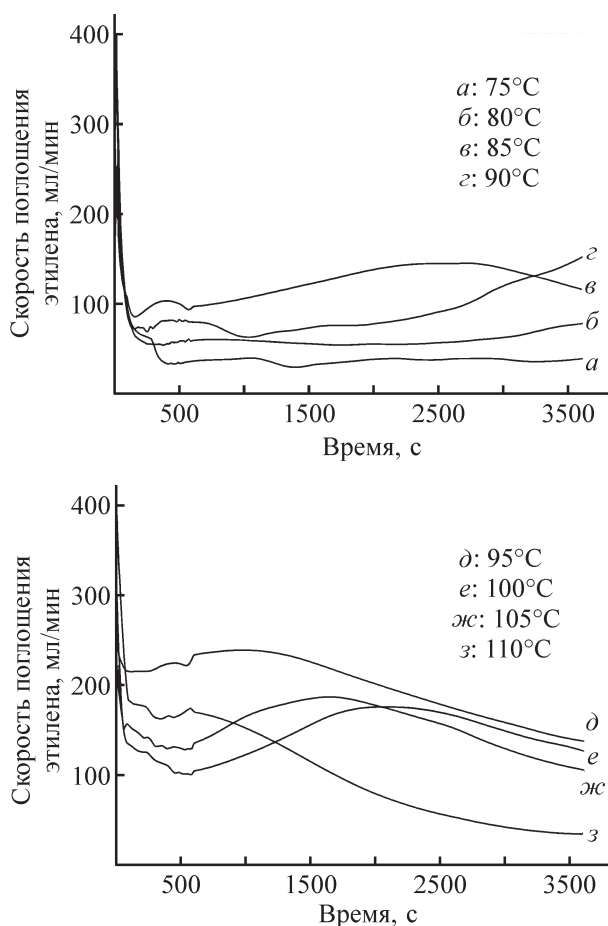


Рис. 4. Влияние температуры реакции на тримеризацию этилена.

Условия реакции: концентрация катализатора — 2.42×10^{-5} моль/л; время реакции — 60 мин; растворитель *n*-гептан — 100 мл; давление этилена — 2,5 МПа; мольное соотношение компонентов Cr/ДМП = 1:5:15:140.

Рисунок заимствован из [22]¹.

¹ © Elsevier. Разрешение на опубликование получено 07.12.2023.

Падение скорости реакции связано с дезактивацией катализатора.

Найденная экспериментально зависимость скорости реакции от концентрации катализатора и этилена в координатах Аррениуса выглядит следующим образом:

$$R = 5.23 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{99.1}{RT}\right) C_{ca}^{1.12} C_e^{1.95}. \quad (3)$$

Аналогичные кинетические профили реакции наблюдали в работе [30] для каталитической системы бис(дифенилфосфин)изопропил-амин/Cr(acac)₃/MAO авторы пришли к зависимости (4), справедливой для диапазонов 35–45°C и 3.0–4.5 МПа.

$$R = \exp\left(16.59 - \frac{7770.4}{T} - \exp\left(43.77 - \frac{16366.8}{T}\right)\tau\right) \times C_e^{1.57}. \quad (4)$$

На примере системы тримеризации этилена Chevron-Phillips, активный участок оказался гораздо более протяженным по времени, и дезактивация наблюдается в меньшей степени при низкой температуре, в то время как при более высокой температуре скорость дезактивации увеличивается.

В работе [23] проведено изучение кинетических зависимостей реакции тримеризации этилена под действием модифицированной хром-пиррольной каталитической системы, приготавливаемой с использованием СВЧ-облучения. Олигомеризацию проводили в реакторе периодического действия в растворе циклогексана, предварительно насыщенного водородом при давлении 100 кПа и при варьировании: температуры реакции от 30 до 70°C при фиксированном давлении 0.8 МПа, и давления этилена в диапазоне от 0.4 до 1.6 МПа при постоянной температуре 50°C.

Кривые поглощения этилена от времени в зависимости от температуры (рис. 5, а) и давления (рис. 5, б) имеют тенденцию к отклонению от линейности: в первые минуты реакции наблюдается повышенное поглощение этилена, которое затем уменьшается, и далее становится почти линейным, с небольшим снижением в ходе дальнейшего протекания реакции. Селективность реакции по гексену-1 во всех опытах составляла около 90%, поэтому для упрощения дальнейших расчетов авторы рассматривали превращение этилена в высшие олефины как одну реакцию, приводящую к смеси продуктов.

Ввиду упомянутой нелинейности кривых поглощения этилена, рассмотрены средние скорости поглощения этилена на интервалах 1–5, 5–10, 10–15 и 15–20 мин. Линеаризация графиков зависимостей

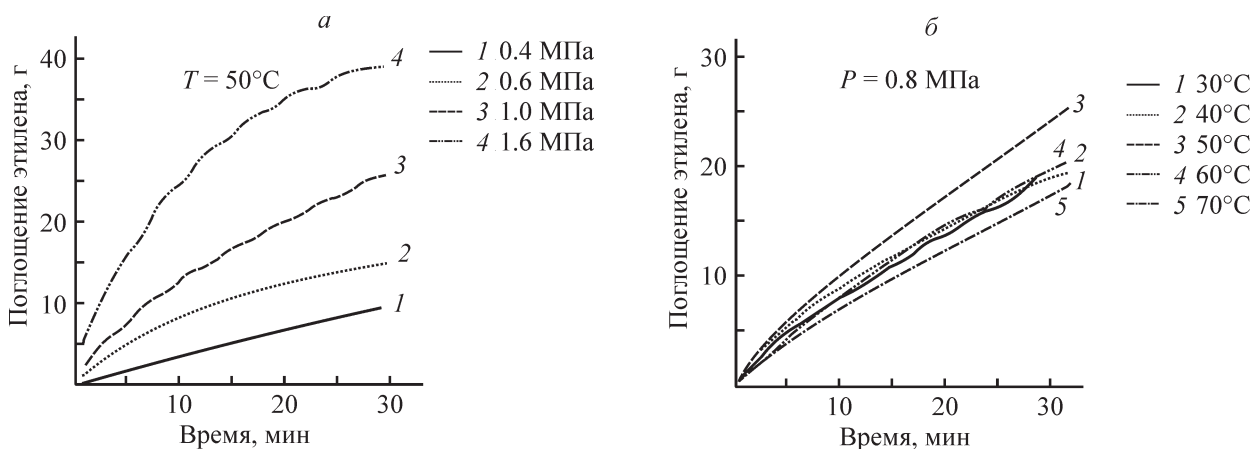


Рис. 5. Зависимость количества поглощенного этилена от давления этилена (а) и температуры реакции (б). Рисунок заимствован из [23].

средней скорости поглощения этилена от давления P в логарифмических координатах для каждого из указанных выше интервалов позволяет определить формальный порядок реакции по этилену для каждого интервала. В интервале 1–5 мин порядок реакции составляет 1.40, затем в интервале 5–10 мин снижается до 1.11 и до 0.95 в интервале 10–15 мин; в интервале 15–20 мин наблюдается дополнительное снижение формального порядка реакции до 0.86. Полученный смешанный порядок реакции обычно указывает на протекание двух параллельных реакций, одна из которых имеет более низкий (первый), а вторая более высокий (второй) порядок по компоненту. Авторы предполагают, что в качестве параллельных реакций выступают реакции тримеризации и димеризации этилена. Реакция димеризации приводит к образованию значительных количеств бутена-1 в качестве побочного продукта в первые минуты реакции.

Снижение порядка реакции со временем указывает на то, что скорость реакции второго порядка по этилену быстро уменьшается и после 10–15 мин полностью определяется реакцией первого порядка по этилену. По-видимому, вторая из каталитических частиц нестабильна и быстро гибнет в процессе протекания реакции.

Различие в формальном порядке между двумя реакциями тримеризации можно объяснить тем, что для реакции 1 в лимитирующей стадии участвует одна молекула этилена, а для реакции 2 — две молекулы. Кинетические уравнения для реакций 1 и 2 имеют вид:

$$\frac{d[\text{олефины}]}{dt} = A_1 e^{-E_a(1)/RT} [C_2H_4], \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{олефины}]}{dt} = A_2 e^{-E_a(2)/RT} [C_2H_4]^2. \quad (6)$$

Поскольку ранее было установлено, что после 15 мин от начала реакции ее скорость в основном определяется реакцией 1 (первого порядка), авторы предполагают, что при постоянстве концентраций катализатора и этилена замедление реакции обусловлено обратимым ингибированием катализатора продуктами реакции — гексеном-1 и другими олефинами.

Образование децена в реакции тримеризации этилена с использованием каталитической системы 2-этилгексаноат хрома(III)/2,5-диметилпиррол/триэтилалюминий/диэтилалюминий хлорид было изучено в [24]. Эксперименты проводили в 0.5-литровом реакторе с перемешиванием в растворе циклогексана, предварительно насыщенного водородом при давлении 0.1 МПа. Кинетические исследования показали, что некоторые стадии образования децена не зависят от концентрации гексена-1, поскольку гексен-1 и катализатор могут реагировать с этиленом до диссоциации комплекса [гексен-1 · катализатор]. Результаты показали, что образование децена является неотъемлемой частью механизма реакции тримеризации. Также было показано, что механизм пошагового элиминирования при разложении промежуточного продукта хромциклопентана не может объяснить наблюдаемое распределение продуктов. Предполагаемый механизм образования деценов приведен на рис. 6.

Поскольку децен образуется из гексена-1, предполагалось, что скорость образования децена будет зависеть от концентрации гексена-1. Действительно, в ходе реакции было обнаружено, что скорость образования децена увеличивается пропорционально концентрации гексена-1, рассчитанной как среднее значение за одинаковые промежутки времени. Линейность кривой зависимости скорости от времени наблюдалась в большинстве случаев после начального периода (5–10 мин реакции). Однако при низ-

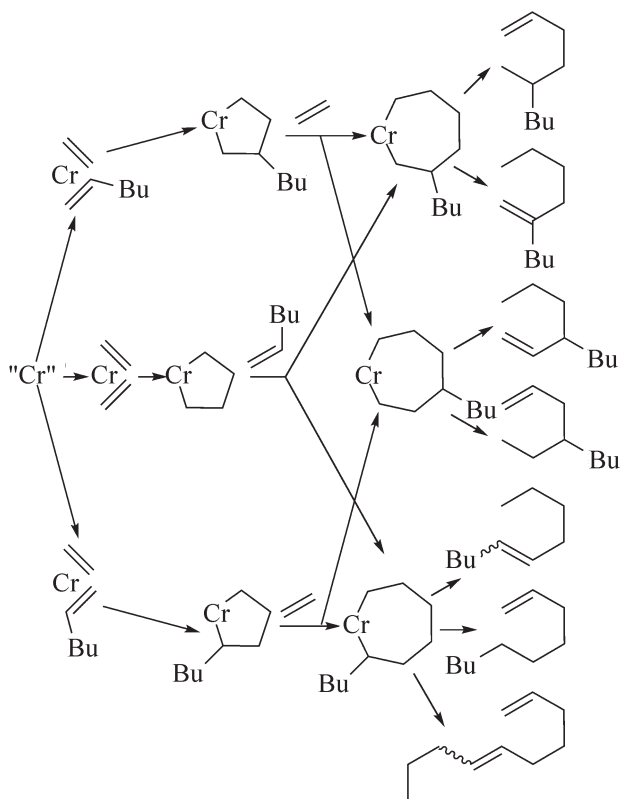


Рис. 6. Предполагаемый механизм образования деценов. Рисунок создан авторами по данным [24].

ких концентрациях гексена-1 скорость образования децена не была близка к нулю, а скорее оставалась около постоянного значения. Это было справедливо для всех деценов при различных условиях реакции.

Авторами работы сделан вывод, что существуют две группы реакций, приводящих к образованию децена: одна имеет первый порядок по концентрации гексена-1, а вторая группа не зависит от концентрации гексена-1.

Зависимости скорости образования децена от концентрации гексена-1, представленные на рис. 7, позволили определить условные константы для гексен-зависимых и гексен-независимых реакций образования каждого изомера. Условные константы, зависящие от гексена, были определены по наклону линий тренда. Гексен-независимые константы были определены как отсечения вертикальных осей линий тренда.

Для гексен-зависимых (1) и гексен-независимых реакций (2) были использованы следующие уравнения:

$$\frac{d[C_{10}]}{dt} = k'(1 - [C_6])[Cr], \quad (7)$$

$$\frac{d[C_{10}]}{dt} = k''[Cr]. \quad (8)$$

Эффективные константы k' и k'' оказались зависимыми от давления этилена и температуры. При 50°C образование децена в гексен-зависимых реакциях отрицательно зависело от давления этилена, что указывает на ингибирование этиленом. При 65°C наблюдалась аналогичная зависимость для давления этилена выше 1.0 МПа, так как образование гексена-1 происходило почти с той же скоростью. При более низком давлении скорость образования гексена-1 описывается зависимостью, близкой к зависимости второго порядка от давления этилена, а скорость образования децена, зависящая от гексена-1, — зависимостью, близкой к зависимости первого порядка по отношению к этилену. Гексен-независимые реакции близко описываются зависимостями первого порядка по отношению к этилену при обеих исследуемых температурах. Это указывает на отсутствие одновременного ингибирования этиленом для этой группы реакций.

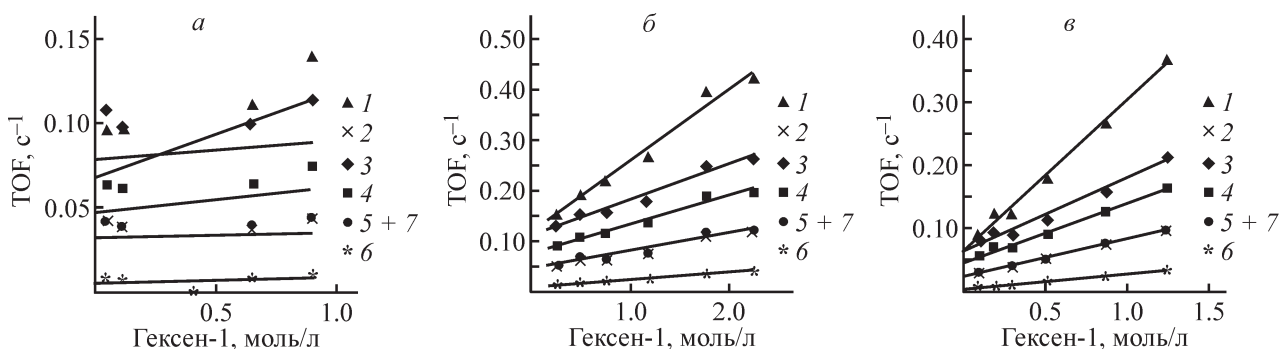


Рис. 7. Скорость образования деценов 1–7 при различных условиях: а — 25°C, 0,8 МПа; б — 50°C, 1,5 МПа; в — 65°C, 0,8 МПа. Рисунок заимствован из [24]¹.

¹ ©Elsevier. Разрешение на опубликование получено 07.12.2023.

Реакции, зависящие от концентрации гексена, ускорялись при повышении температуры, тогда как независимые замедлялись. Гексен-независимое образование децена было объяснено как возникающее в результате координации этилена к катализатору, все еще находящемуся в комплексе с только что образовавшимся гексеном-1.

Авторами [25] изучено влияние добавок водорода на активность и селективность каталитической системы тримеризации этилена Chevron-Phillips Cr(2-ЕН)₃/ДМП/ТЭА/ТХЭ. Использовали добавки 0.25 и 0.5 МПа. Н₂ в тримеризации этилена ($P = 2$ МПа, $T = 83^\circ\text{C}$, скорость мешалки 500 об./мин, лиганд/Cr = 8, ТЭА/Cr = 50, ТХЭ/Cr = 10, растворитель — *n*-гексан, 500 мл) и сравнивали результаты с данными, полученными в отсутствие Н₂. Было показано, что добавление водорода оказывает заметное влияние на образование полимера и активность катализатора: при добавлении 0.5 МПа Н₂ наблюдалось снижение образования полимера и повышение активности на 38% (табл. 2). Однако, существенного влияния добавок водорода на селективность образования гексена-1 не было отмечено.

Для проведения кинетического исследования каталитического процесса в присутствии и в отсутствие Н₂, авторами было рассмотрено поглощение этилена с течением времени. Во всех случаях через 3–4 мин активность катализатора достигает максимального значения, а затем уменьшается со временем. Однако в присутствии Н₂ площадь под кинетической кривой и максимальное значение скорости поглощения были выше, чем в холостой системе. Из этих данных можно сделать вывод, что присутствие Н₂ не изменяет время максимальной активности, а также общую форму кинетического поведения катализатора [25].

Следует отметить, что насыщенные углеводороды С₆, С₈ и С₁₀ не образовывались во время реакции. Фактически, только небольшие следы высших олефинов, т. е. С₁₂ и С₁₄, были обнаружены в результатах анализа методом ГХ.

С использованием литературных данных и результатов DFT-моделирования была предложена схема каталитического цикла олигомеризации этилена в присутствии молекулярного Н₂ (рис. 8). Расчеты показали, что образование гексена-1 энергетически

Таблица 2. Влияние добавок водорода на тримеризацию этилена с использованием гомогенного катализатора Chevron-Phillips

№ опыта	Давление Н ₂ , бар	Активность, г/г Cr·ч	Олефины С ₆ , %	Олефины С ₈ , %	Олефины С ₁₀ , %	Полимер, %
1	0	84210	95.8	1.3	0.8	2.2
2	2.5	96190	97.7	0.5	0.2	1.5
3	5	115.180	96.8	1.3	0.7	1.0

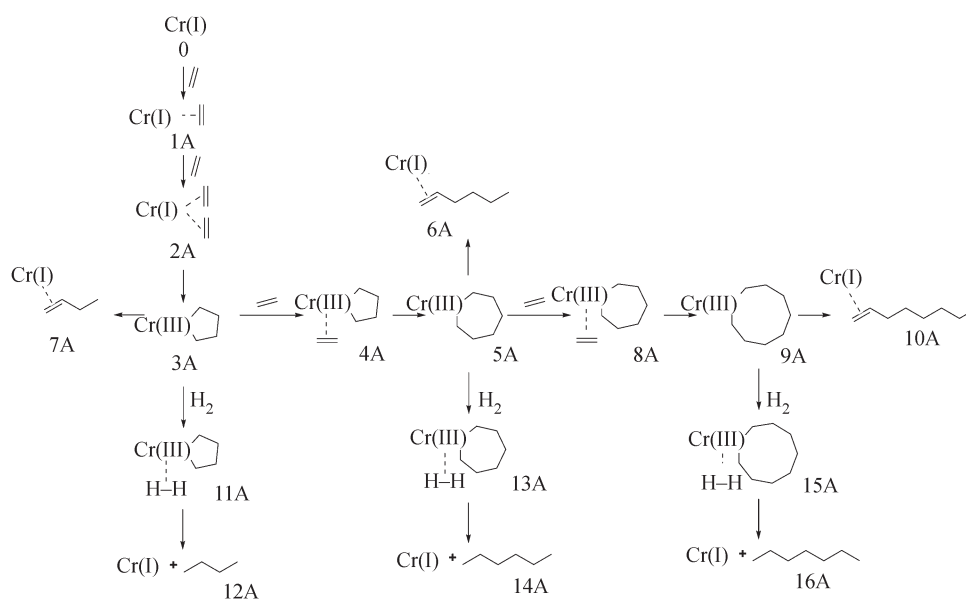


Рис. 8. Каталитический цикл олигомеризации этилена в присутствии молекулярного Н₂. Рисунок создан авторами по данным [25].

более предпочтительно, чем бутена-1 и октена-1. Показано также, что гидрогенолиз является энергетически легким процессом и приводит к образованию больших алканов [25].

Каталитические хромовые системы с фосфорсодержащими лигандами. Cr-PNP-каталитические системы. В начале 2000 г. British Petroleum разработала каталитическую систему для тримеризации этилена на основе хрома (Cr) и дифосфазана $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2(\text{PNP})$, где Ar — метоксизамещенная арильная группа [31, 32].

Ранее, такой тип дифосфазановых лигандов использовали в виде комплексов Pd для получения катализаторов сополимеризации этилена и CO [33]. Скрининг PNP в тримеризации этилена показал, что лиганды, несущие *орто*-метоксигруппы (PNP(OMe)) (рис. 9), наиболее активны для селективной тримеризации этилена. Каталитическая система $\text{CrCl}_3(\text{ТГФ})_3/\text{PNP}(\text{OMe})/\text{метилалюмоксан}$ (MAO) при соотношении 1:6:300 показала впечатляющую производительность 1 033 200 г C/г Cr/ч. Анализ продукта показал, что 90% составляет фракция C_6 с селективностью по гексену-1 99.9%; 1.8% составляли изомеры C_8 и 8.5% — изомеры C_{10} разного строения. Высокое содержание изомеров C_{10} объясняется неселективным внедрением гексена-1 в семичленный металлоциклический комплекс с последующим формированием различных изомерных алкенов [34, 35]. Установлено, что каталитическая система Cr-PNP(OMe) термически стабильна при 110°C и давлении этилена 8 бар. Достоинством каталитических систем такого типа — низкое образование полимерных продуктов.

В процессе олигомеризации этилена под действием комплексов с PNP-лигандами можно регулировать селективность катализатора, получая в качестве основного продукта не только гексен-1, но и октен-1. Это возможно при изменении стерического объема лиганда. Так, замена четырех *орто*-за-

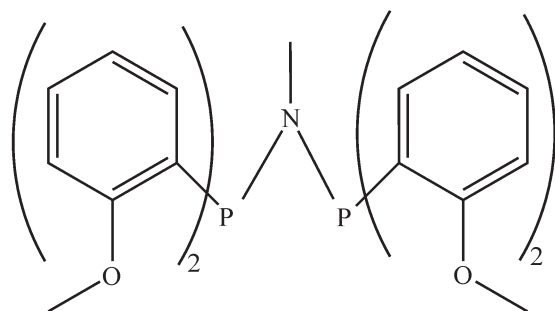


Рис. 9. Структура дифосфазана PNP(OMe).

ститителей в фенильных кольцах лиганда на один приводит к уменьшению выхода гексена-1 с 90 до 30%; при этом выход октена-1 в последнем случае составляет 60% [36].

Комплексы хрома с PNP-лигандами на основе жесткого 5,6-дигидродибензо[с, е][1,2]азафосфининового каркаса, активированные модифицированным метилалюмоксаном (ММАО-12), эффективно катализируют олигомеризацию этилена [37]. Показано, что количество *орто*-метоксифенильных фрагментов в составе лиганда (*n*) контролирует направление процесса — от медленной полимеризации (*n* = 0) до быстрой олигомеризации (*n* = 3), в результате чего образуется смесь гексена-1 и октена-1 в соотношении ~ 2:1 с очень низким образованием полиэтилена (~0.6%). Полученные результаты указывают на возможность управления селективностью процесса олигомеризации этилена изменением строения катализатора.

Cr-PNPN каталитические системы. Розенталь в сотрудничестве с SABIC и Linde [38, 39] разработали новую каталитическую систему для селективной тримеризации этилена на основе $\text{CrCl}_3(\text{ТГФ})_3$, $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{iPr})\text{H}$ лиганда (рис. 10) и активатора ТЭА. При давлении этилена 30 бар и 50°C катализатор показывает производительность 20 кг C/г Cr/ч с селективностью по C_6 — 95.1%, из которых 1-гексен составляет 99.9%. Образование полимера — незначительное ~1.0%. Каталитически активная Cr-PNPN-система формируется только при применении хлорсодержащего хромового комплекса $\text{CrCl}_3(\text{ТГФ})_3$. Cr(acac)₃ и Cr(2-ЕН)₃ оказались неэффективными прекурсорами.

Введение хлоридных добавок, таких как $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$, $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{H}(\text{Et})_3\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{H}(\text{iPr})_3\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Pr}_4\text{N}]\text{Cl}$ и др., к смеси $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{iPr})\text{H}/\text{ТЭА}$ приводит к формированию высоко активной каталитической системы. Такая система показала производительность в 43.9 кг C/г Cr/ч с селективностью по C_6 — 93.4 мас. %, среди которых 99.1 мас. %

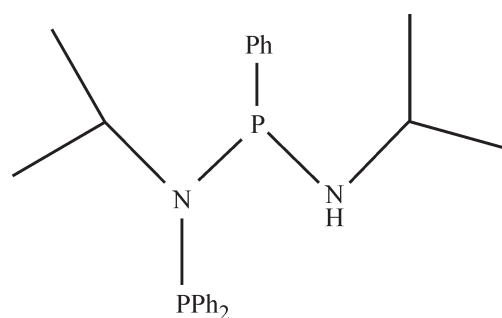


Рис. 10. Структура аминодифосфаноаминового (PNPN) лиганда.

гексена-1, и олигомеров C_{12} не более 0.2 мас. %. Прекрасные характеристики системы в тримеризации этилена, то есть: высокая селективность по C_6 и 1-гексену, применение дешевого активатора ТЭА вместо дорогого MAO, низкое количество образуемых полимерных побочных продуктов — делают ее перспективной для промышленного применения [40].

Cr-фосфаниламидинатная каталитическая система. Исследователи из Chevron сообщили о новом семействе селективных катализаторов для получения гексена-1 и октена-1 на основе N-фосфиноамидиновых лигандов [41–45]. Эти лиганды могут быть легко синтезированы с высокими выходами из простых и широкодоступных прекурсоров. Взаимодействием $CrCl_3(TGF)_3$ с N-фосфиноамидиновыми соединениями получают соответствующие комплексы хрома. Катализаторы испытаны на тримеризацию/тетрамеризацию этилена при активации MMAO-3A в циклогексане при мольном соотношении Al/Cr = 400–800, давлении этилена и водорода 60 и 2 бара соответственно. Среди протестированных комплексов хрома только катализатор, представленный на рис. 11 селективно олигомеризовал этилен в 1-гексен, демонстрируя отличную активность и формируя высокочистую фракцию C_6 со следовыми количествами полимера. Катализаторы с другими заместителями R [47] образовывали смесь гексена-1 и октена-1 с селективностью по обоим продуктам выше 97%. Следует отметить, что комплекс, представленный на рис. 11, является наиболее активным среди всех известных на данный момент хромовых катализаторов тримеризации этилена (54 670 кг C/моль Cr/ч, 70°C, TOF = 560 c⁻¹).

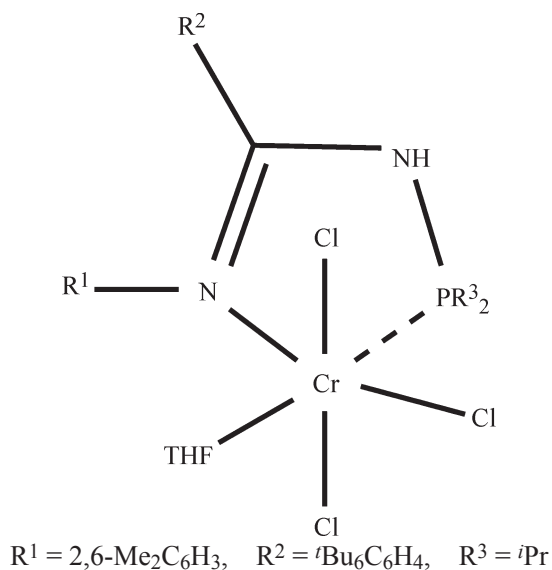


Рис. 11. Структура Cr-фосфаниламидинатного катализатора.

Кинетические закономерности тримеризации этилена на комплексах хрома с лигандами PNP-типа. В работе [46] изучены кинетические закономерности тримеризации этилена в гексен-1 под действием системы $[CrCl_3(TGF)_3]/Ph_2P-N(iPr)-P(Ph)-N(iPr)H$ (PNPNH) лиганд/ $AlEt_3$. Для каталитической системы наблюдали аналогичные кинетические профили реакции тримеризации и закономерности, как и на каталитической системе с диметилпиррольным лигандом. Авторы наблюдали кинетическую кривую с перегибом. В олигомеризации этилена на каталитической системе с PNP-лигандом образуется 90% гексена-1. В процессе олигомеризации зафиксировали образование бутена-1 и разветвленных деценов (рис. 12). В отличие от тримеризации этилена в 1-гексен скорость димеризации этилена в бутен-1 от времени не изменяется и постоянна с начала реакции.

Примерно через один час соотношение скоростей образования гексена-1 и бутена-1 немного уменьшается, что в конечном итоге приводит к снижению селективности по C_6 с течением времени. Напротив, концентрация разветвленных деценов увеличивается параллельно с концентрацией гексена-1, что приводит к постоянному массовому отношению фракции C_{10} к гексену-1 с течением времени (около 3 мас. % от общего продукта).

Скорость поглощения этилена увеличивается с увеличением концентрации этилена (при увеличении давления), в то время как характер кинетических закономерностей с перегибом сохраняется. Это

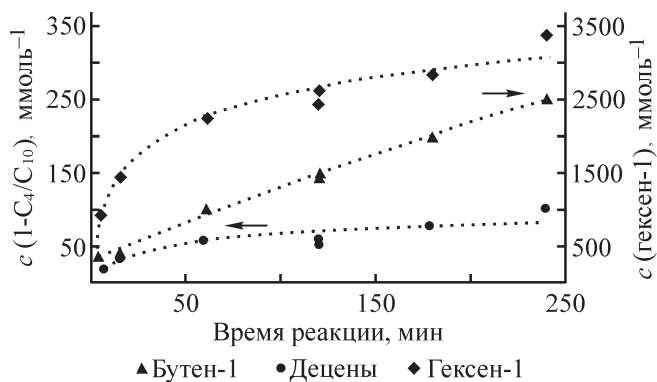


Рис. 12. Концентрационно-временной профиль образования гексена-1 и наиболее важных побочных продуктов бутена-1 и разветвленных деценов под действием каталитической системы $[CrCl_3(TGF)_3]/PNPNH/TЭА$. Испытания проводили при 65°C, 3 МПа, $[Cr] = 1$ ммоль/л, $[L]/[Cr] = 1.5$ моль/моль, $[Al]/[Cr] = 70$ моль/моль).

Рисунок заимствован из [46]¹.

¹ © JohnWileyandSons. Разрешение на опубликование получено 07.12.2023.

позволяет сделать вывод о том, что концентрация этилена не является определяющим фактором для сильной потери активности после начальной фазы около 20 мин (при 5 МПа). Исходя из данных экспериментов авторы делают заключение, что кажущийся порядок реакции по этилену равен 1.

При изучении влияния температуры показано, что селективность резко снижается при температурах выше 60°C (до 84 мас. % при 90°C) из-за увеличения образования основного побочного продукта бутена-1 при повышенных температурах.

В диапазоне от 30 до 70°C скорость реакции соответствует закону Аррениуса с экспериментально полученной кажущейся энергией активации (E_a) 52.6 кДж/моль. При 70°C наблюдается резкое изменение этой эмпирической кажущейся энергии активации до значения 12.7 кДж/моль для температур от 70 до 90°C. Причиной этого может быть увеличение вклада в кинетические параметры стадии дезактивации катализатора.

В экспериментах с изменением концентрации катализатора была установлена зависимость первого порядка от концентрации катализатора.

В работе [47] предложен подход к моделированию кинетических закономерностей тримеризации этилена под действием каталитической системы $[\text{CrCl}_3(\text{TГФ})_3]/\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{iPr})\text{H}/\text{TЭА}$.

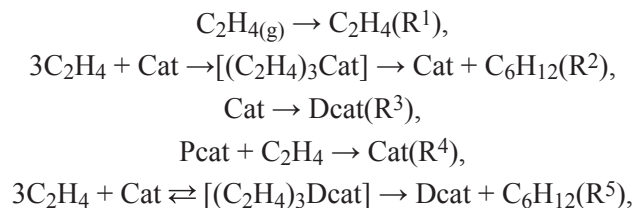
Одним из принципов, положенных в основу разработанной модели, стало обеспечение возможности учитывать потоки жидкости и газа через реактор, что позволяет оператору производить расчеты для периодического и непрерывного режимов работы реактора.

Эта функция полезна для описания работы каталитических систем в реакторе с мешалкой с непрерывным потоком (CSTR), даже если эти системы были первоначально испытаны только в периодическом режиме. При этом модель не включает описание гидродинамики. Реактор рассматривается как изотермический реактор периодического действия с идеальным перемешиванием или как CSTR, в зависимости от того, является ли поток через реактор равным нулю или имеет конечное положительное значение.

Экспериментальные данные получены в 0.3-литровом автоклаве *Parag*, оснащенный мешалкой с полым валом для подачи газа. Подачу этилена осуществляли с использованием алюминиевого газового баллона под давлением, размещенного на весах для контроля потребления этилена во времени с помощью компьютеризированной системы сбора данных [47].

Реакцию проводили при температуре 100°C и давлении этилена в реакторе 3 МПа. Скорость вращения мешалки составляла 1000 об./мин для обеспе-

чения эффективного процесса массопереноса газа в жидкость. Для кинетического описания экспериментов и построения модели использовали следующие стадии:



где Pcat — предшественник катализатора; Dcat — дезактивированная форма катализатора.

В рамках модели рассматривали образование только основного продукта, гексена-1. Каналы побочных реакций, приводящие к образованию бутена-1, октена-1 или децена, не учитывались. Константа скорости реакции образования гексена-1 — μ_6 (ч^{-1} ; здесь и далее подстрочный индекс 6 обозначает гексен-1), используя модифицированное выражение кинетики Михаэлиса–Ментена для конкурентного ингибирования продукта, где продукт гексен-1 является ингибитором, дается уравнением (9):

$$\mu_6 = \frac{(\mu_{m6}[\text{C}_2\text{H}_4])}{\left(K_{m6} \left(1 + \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{K_i} \right) + [\text{C}_2\text{H}_4] \right)},$$

где μ_{m6} — обозначает зависящую от температуры максимальную скорость, определяемую уравнением Аррениуса.

Скорость реакции образования гексена-1 через образование частично дезактивированного комплекса дается аналогично.

Для относительно низких конверсий полученная численная модель удовлетворительно работает на практике (табл. 3). Однако, при более высоких конверсиях, изменение растворимости этилена, вызванное изменением состава реакционной смеси, становится все более существенным.

Предполагая, что, в первом приближении, индивидуальная растворимость этилена в толуоле и этилена в гексене-1, соответственно, не зависят от состава жидкой реакционной массы, представляется возможным использовать суперпозицию растворимостей с учетом мольных долей. Как и ожидалось, этот подход оказался очень полезным при более высоких конверсиях.

При больших значениях температур исследованного диапазона механизм тримеризации меняется из-за относительно резкого начала дезактивации катализатора. Дезактивация приводит к образованию другого типа активных центров каталитиче-

Таблица 3. Кинетические параметры, определенные путем моделирования экспериментальных данных

Параметр	50°C	60°C	70°C	80°C
K_i , ммоль/л	48.5 ± 0.1	48.5 ± 0.1	32.0 ± 0.3	21.8 ± 0.4
A_b , ч ⁻¹			3.1×10^{13}	
E_{ab} , кДж/моль			38.0 ± 0.1	
A_c , л/(моль·ч)			1.49×10^{15}	
E_{ac} , кДж/моль			90.1 ± 0.3	
A_d , ч ⁻¹			2.01×10^{31}	
E_{ad} , кДж/моль			195.0 ± 2.5	
μ_{md} (ч ⁻¹)	—	—	$1.1 \pm 0.2 \times 10^5$	$4.2 \pm 0.1 \times 10^5$

K_i — константа скорости, A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации, индекс b соответствует стадии образования гексена-1, индекс c — стадии образования активных центров катализатора, индекс d — стадии дезактивации катализатора, μ_m — максимальная скорость реакции.

ской системы, что не влияет на селективность по отношению к гексену-1, но значительно замедляет образование продукта [47]. Данные, полученные с использованием модели для температуры реакции 90°C, не совпадают с экспериментальными, что также связано с существенным вкладом полимерообразования в кинетику при высоких температурах. Очевидно, что в этих условиях образуются новые каталитические центры, катализирующие полимеризацию, и они не учтены в схеме реакций, использованной для построения модели. Возможными каталитическими центрами могут выступать «голые», некоординированные атомы Cr в присутствии триэтилалюминия.

Коэффициент корреляции данных, полученных с использованием модели, и экспериментальных данных в интервале температур $30^\circ\text{C} \leq T \leq 90^\circ\text{C}$, составляет более $R_2 = 0.998$.

Авторы [48] исследовали кинетику тримеризации этилена под действием системы [4-*трет*-бутил-N-(диизопропилфосфино)-N'-(2,6-диметилфенил)бензамидин](ТГФ)CrCl₃(Cr-(P,N)), активированной модифицированным метилалюминоксаном (ММАО) в условиях ЯМР-эксперимента при высоком давлении.

В колбе в 10 мл циклогексана был приготовлен раствор Cr-(P, N)/ММАО-3А/дифенилметан (внутренний стандарт) при соотношении 1/600/2000. Приготовленный раствор объемом 0.25 мл поместили в трубку ЯМР и добавили порцию циклогексана-d₁₂ объемом 0.25 мл. Герметичная ячейка трубки ЯМР была подключена к системе добавления газа. В измерительную ячейку для записи спектра ЯМР последовательно добавляли водород (0.2 МПа) и этилен (5 МПа). До тех пор, пока ячейка ЯМР не подвергалась встряхиванию, смещение газа и жидкости не происходило в существенной степени за

время наблюдения. Данный факт авторы подтвердили путем зондирования пика этилена/водорода до и после перемешивания (в отсутствие прекатализатора). Реакция запускалась путем встряхивания содержимого ячейки ЯМР, после чего ячейка сразу же переносилась в спектрометр.

В результате реакции образуется гексен-1 с селективностью около 94%. Количество образующегося октена-1 составляет менее 1%. Поскольку октен-1 не отличим от гексена-1 методом ¹H ЯМР, в исследованиях кинетики предполагалось, что сигналы протонов олефинов обусловлены исключительно гексенем-1. В результате реакции также образовывался полиэтилен, приблизительное количественное содержание которого составляло 3–5% по массе.

Процедура кинетического анализа начиналась с самого простого механизма, который включает в себя только стадии координации/внедрения мономера и высвобождения α-олефина. В случае, когда простой механизм не мог описать наблюдаемые данные, добавлялась дополнительная элементарная стадия, например, обратимая стадия или стадия деградации катализатора, и снова предпринимается попытка подгонки экспериментальных данных с использованием пересмотренного механизма. В результате появляется минимальный набор элементарных стадий (рис. 13), который мог удовлетворить все экспериментальные данные.

В результате экспериментов установлено, что, во-первых, график зависимости $\lg([Eth]/[Eth]_0)$ от времени имеет криволинейную форму, демонстрируя замедление к концу реакции, что связывается авторами с процессом деградации активных центров тримеризации и подтверждается экспериментами с добавлением этилена через 600, 2190 и 3300 с от начала реакции. Во-вторых, поглощение этилена является неполным, при этом больше этилена остается

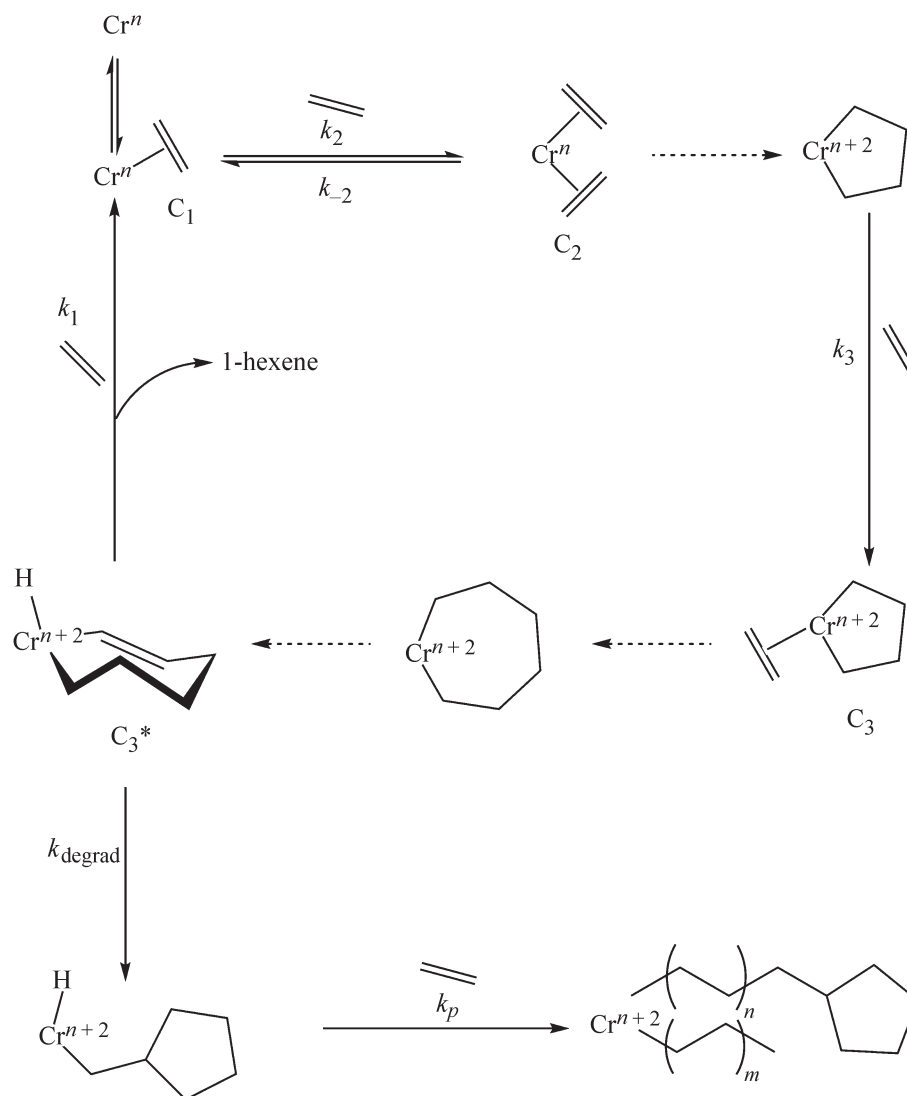


Рис. 13. Элементарные стадии, использованные при интерпретации данных из [48].

в растворе при меньшей загрузке пре-катализатора. Медленное потребление этилена через 3000 с и практически полное отсутствие образования гексена-1 в том же временном диапазоне позволяет предположить, что этилен расходуется для получения другого продукта, предположительно полиэтилена.

В экспериментах был использован газообразный водород в качестве агента передачи цепи. Было отмечено уменьшение количества водорода в растворе по мере протекания реакции и с помощью метода изотопных меток подтверждено включение его в состав образующегося полимера. Отсутствие значительного влияния повышения давления водорода на профиль потребления этилена указывает на то, что в этой системе молекулярный водород не реагирует с металлциклическими промежуточными продуктами, а скорее реагирует с каталитическими центрами полимеризации этилена по механизму Коссе–Арлмана.

Показано, что после образования активных центров тримеризации существует два возможных канала реакции: высвобождение гексена-1 и деградация катализатора до полимеризующего активного центра. Был исследован порядок элементарных стадий по отношению к этилену. Существует четыре варианта протекания таких стадий: *a* — обе реакции не зависят от концентрации этилена; *b* — обе реакции имеют первый порядок по этилену; *v* — высвобождение гексена-1 не зависит, а деградация имеет первый порядок по этилену; *z* — высвобождение гексена-1 имеет первый порядок, а деградация не зависит от этилена. Результаты экспериментов с дополнительной подачей этилена свидетельствуют о том, что восстановительное элиминирование гексена-1 имеет ненулевой порядок по этилену. Координация первой молекулы этилена не может быть обратимой, поскольку гексен-1 не может под-

Таблица 4. Оптимизированные значения констант скорости

$k_1 (= k_2 = k_3)$	k_{-2}	k_{degrad}	k_p
1/(моль·с)	1/с	1/с	1/(моль·с)
11 (>9)	40 (>33)	0.0065 (>0.0050)	0.10 (0.09 < k_p < 0.12)

Примечание. Значения в скобках указывают на границы констант скоростей, определяемых максимальным участием катализатора и, для k_p , массой полимера

вергнуться окислительному присоединению для получения алкенилгидрида хрома. Однако, после образования, промежуточный продукт с одним координированным этиленом может отщеплять этилен с выделением свободного катализатора. Добавление этой обратимой стадии к последовательности дает модель, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В табл. 4 приведены оптимизированные значения констант скорости (в соответствии со схемой на рис. 13):

Значения в скобках указывают на границы констант скоростей, определяемых максимальным участием катализатора и, для k_p , массой полимера.

Одним из важных выводов данного исследования является то, что даже при высоких концентрациях этилена, по крайней мере, одна из первых двух стадий координации этилена должна быть обратимой для адекватности описания наблюдае-

мых в эксперименте профилей поглощения мономера.

В работе [49] были определены эффективные кинетические константы реакции тримеризации этилена под действием системы $[\text{CrCl}_3(\text{TГФ})]/\text{Ph}_2\text{P-N}(i\text{Pr})\text{-Si(Ph)(Me)-PPh}_2/\text{MMAO}$ при температуре 60°C, давлении этилена 5.0 МПа, парциальном давлении водорода 0.2 МПа, концентрации катализатора 7.09 мкмоль/л и мольном соотношении $\text{Al/Cr} = 466$. Каталитическая активность системы превысила 46×10^6 г/(моль Cr·ч) при суммарной селективности по гексену-1 и октену-1 — 88.5%. Порядок реакции по катализатору составил 1.32, по этилену — 1.92, кажущаяся энергия активации $E_a = 109.7$ кДж/моль.

Обобщение результатов кинетических исследований тримеризации этилена в гексен-1 с применением хромсодержащих катализаторов. В табл. 5 приведены сведения о экспериментально

Таблица 5. Экспериментальные кинетические параметры селективной тримеризации этилена [35] с дополнениями

Каталитическая система	Продукт	Порядок реакции по катализатору	Порядок реакции по этилену	E_a , кДж/моль	Источник
$\text{Cr}(2\text{-EH})_3/\text{полиизобутилалюмоксан}$ [a]	C_6	—	2	«около 0»	[50]
$\text{Cr}(2\text{-EH})_3/\text{ДМП/ТЭА/Cl}$ производное	C_6	—	2	—	[51]
$\text{Cr}(2\text{-EH})_3/\text{ДМП/ТЭА/Cl}$ производное [б]	C_6	1.12	1.95	99.1	[22]
$\text{Cr}(2\text{-EH})_3/\text{ДМП/ТЭА/Et}_2\text{AlCl}$	C_6	—	От 1.4 (1–5 мин) до 0.95 (10–15 мин)	—	[23]
$[\text{CrCl}_3(\text{TГФ})_3]/\text{Ar}_2\text{P(Me)NPAr}_2/\text{MAO}$ [в]	C_6	—	2	—	[31]
$[\text{Cr}(\text{асас})_3]/\text{Ph}_2\text{P}(i\text{Pr})\text{NPPH}_2/\text{MAO}$ [з]	C_6/C_8	1	1.57	64.6	[30]
$[\text{Cr}(\text{асас})_3]/\text{Ph}_2\text{P(TГH)}\text{NPPH}_2/\text{MMAO-3A}$ [д]	C_6/C_8	0.6	1.71	23.1	[52]
$[\text{CrCl}_3(\text{TГФ})_3]/\text{Ph}_2\text{P-N}(i\text{Pr})\text{-P(Ph)-N}(i\text{Pr})\text{H/TЭА}$	C_6	1	1	52.6	[46]
$[\text{CrCl}_3(\text{TГФ})_3]/\text{Ph}_2\text{P-N}(i\text{Pr})\text{-Si(Ph)(Me)-PPh}_2/\text{MMAO}$	C_6/C_8	1.32	1.92	109.7	[49]

[a] Хром(III)-2-этилгексаноат/поли(изобутилалюмоксан).

[б] 1,1,2,2-тетрахлорэтан.

[в] Ar: *орто*-метоксифенил; MAO = метилалюмоксан.

[з] асас=ацетилацетонат.

[д] TГH = 1,2,3,4-тетрагидронафтил PNP; MMAO-3A = модифицированный метилалюмоксан, тип 3A.

определенных кинетических параметрах селективной тримеризации этилена

Анализ приведенных выше работ по изучению каталитических закономерностей селективной тримеризации этилена показывает, что кинетика тримеризации этилена часто описывается зависимостями, имеющими перегиб, явно проявляющийся при $T > 85^\circ\text{C}$: в начале реакции наблюдается высокая скорость поглощения этилена и образования гексена-1, затем скорость резко уменьшается. Вид кривых не зависит от концентрации этилена и связан с процессами дезактивации катализатора, одним из возможных путей которых является переход активных центров в форму, активную в полимеризации этилена по механизму Коссе–Армана. При увеличении температуры реакции относительная скорость дезактивации катализатора увеличивается. Побочными продуктами процесса тримеризации этилена могут быть:

а) бутен-1, скорость образования которого практически не изменяется со временем;

б) изомерные децены, концентрация которых увеличивается параллельно с концентрацией гексена-1, что приводит к постоянному массовому отношению фракции C_{10} к гексену-1 с течением времени. Существуют две группы реакций, приводящих к образованию деценов: одна имеет первый порядок по концентрации гексена-1, а вторая группа не зависит от концентрации гексена-1;

в) полиэтилен, количество которого увеличивается с увеличением температуры реакции.

Эффективный порядок реакции по катализатору приводимый в опубликованных работах равен 1, а эффективный порядок по мономеру не является целочисленным и постоянным — разными авторами приводятся значения порядка реакции по мономеру в интервале от 1 до 2, при этом порядок больше 1, скорее всего, обусловлен параллельными каналами протекания реакции больше характерен для реакции тетрамеризации, часто сопровождающей тримеризацию в присутствии хромсодержащих катализаторов. Даже при высоких концентрациях этилена, по крайней мере, одна из первых двух стадий координации этилена должна быть обратимой.

Добавление водорода подавляет образование полимера и увеличивает активность катализатора, в то же время не оказывает влияние на селективность образования гексена-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ открытых литературных и патентных данных показал, что наиболее эффективными катализаторами селективной тримеризации этилена в

гексен-1 являются хромовые комплексы с пиррольными и PNP-лигандами. Выявлены общие кинетические закономерности протекания тримеризации этилена в гексен-1 (высокая активность в начале реакции и спадающая кинетика со временем, промежуточный 1–2 порядок по этилену), продемонстрировано влияние температуры, давления этилена и водорода на стадии процесса. Показано протекание побочных процессов образования бутена-1, деценов и полиэтилена, однако доля их незначительна. Следует отметить, что каталитические системы на основе хромовых комплексов многокомпонентны и могут менять состав при изменении условий каталитического процесса (температуры, давления, присутствия водорода, длительности проведения реакции). Многостадийность, недостаточная определенность механизма процесса и изменение растворимости этилена в реакционной среде из-за образования жидких продуктов реакции создают сложности для полноценного описания системы современными математическими методами.

В обзоре представлены кинетические модели процесса тримеризации этилена в гексен-1, известные на данный момент в литературе. Все представленные модели содержат допущения и недостаточно полно описывают эксперименты в реальных условиях. На основании проведенного анализа на настоящий момент можно констатировать, что кинетической модели, полноценно описывающей весь сложный многостадийный процесс тримеризации этилена в гексен-1 и реакций образования побочных продуктов, не существует. Этот факт открывает перспективы для продолжения работы исследователей в данном направлении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья подготовлена по государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

И. В. Седов является зам. гл. редактора журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Файнгольд Евгений Ефимович, к.х.н., в.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3332-3741>

Лаиманов Никита Николаевич, аспирант, м.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2598-3873>

Саратовских Станислав Львович, с.н.с.
ORCID: 0000-0002-2419-807X, ID РИНЦ: 56586
Кульчаковский Петр Иванович, главный эксперт
ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-3223-7215>
Ленёв Денис Алексеевич, к.х.н., начальник лаборатории
Шамукаев Вадим Анатольевич, к.х.н., главный эксперт
Седов Игорь Владимирович, к.х.н., зав. отделом
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ziegler von K., Gellert H.-G. Ziegler von K.* XVIII. Addition von Lithium-alkylen an Äthylen // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1950. V. 567. N 1. P. 195–203. <https://doi.org/10.1002/jlac.19505670112>
2. *Ziegler K., Gellert H.-G., Martin H., Nagel K., Schneider J.* Metallorganische Verbindungen XIX: Reaktionen der Aluminium-Wasserstoff-Bindung mit Olefinen // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1954. V. 589. N 2. P. 91–121. <https://doi.org/10.1002/jlac.19545890202>
3. *Wilke G.* Fifty years of Ziegler catalysts: consequences and development of an invention // *Angewandte Chemie Intern. Edition*. 2003. V. 42. N 41. P. 5000–5008. <https://doi.org/10.1002/anie.200330056>
4. *Bianchini C., Giambastiani G., Rios I. G., Mantovani G., Meli A., Segarra A. M.* Ethylene oligomerization, homopolymerization and copolymerization by iron and cobalt catalysts with 2,6-(bis-organylimino) pyridyl ligands // *Coordination Chemistry Reviews*. 2006. V. 250. N 11–12. P. 1391–1418. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.12.018>
5. *Матковский П., Иржак В., Мельников В.* Оптимизация выхода гексена-1 в процессе олигомеризации этилена на цирконийсодержащих комплексных катализаторах // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1993. V. 35. N 2. P. 207–211.
6. *Dixon J. T., Green M. J., Hess F. M., Morgan D. H.* Advances in selective ethylene trimerisation — a critical overview // *J. Organomet. Chem*. 2004. V. 689. N 23. P. 3641–3668. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.06.008>
7. *Wass D. F.* Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation — breaking the rules in olefin oligomerization // *Dalton. Trans*. 2007. N 8. P. 816–819. <https://doi.org/10.1039/b616291f>
8. *McGuinness D. S.* Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond // *Chem. Rev*. 2011. V. 111. N 3. P. 2321–2341. <https://doi.org/10.1021/cr100217q>
9. *Agapie T.* Selective ethylene oligomerization: recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations // *Coord. Chem. Rev*. 2011. V. 255. N 7–8. P. 861–880. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.035>
10. *Alferov K. A., Belov G. P., Meng Y.* Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: recent results // *Appl. Catal. A Gen*. 2017. V. 542. P. 71–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.014>
11. *Bariashir C., Huang C., Solan G. A., Sun W.-H.* Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization // *Coord. Chem. Rev*. 2019. V. 385. P. 208–229. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.019>
12. *Salian S. M., Bagui M., Jasra R. V.* Industrially relevant ethylene trimerization catalysts and processes // *Appl. Petrochem. Res*. 2021. V. 11. P. 267–279. <https://doi.org/10.1007/s13203-021-00279-7>
13. *Tembe G.* Catalytic tri- and tetramerization of ethylene: a mechanistic overview // *Catal. Rev*. 2022. V. 65. N 4. P. 1412–1467. <https://doi.org/10.1080/01614940.2021.2014638>
14. *Briggs J. R.* The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1989. N 11. P. 674. <https://doi.org/10.1039/C39890000674>
15. *Jeffrey W. Freeman, John L. Buster, Ronald D. Knudsen.* Olefin production // Patent US N 5856257 A, 1999.
16. *Jeffrey W. Freeman, Warren M. Ewert, Bruce E. Kreisler, Ronald D. Knudsen, Glyndal D. Cowan,* Olefin production // Patent US N 6455648 B1, 2002.
17. *Keim W.* Nickel: an element with wide application in industrial homogeneous catalysis // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1990. V. 29. N 3. P. 235–244. <https://doi.org/10.1002/anie.199002351>
18. *Jabri A., Mason C. B., Sim Y., Gambarotta S., Burchell T. J., Duchateau R.* Isolation of single-component trimerization and polymerization chromium catalysts: the role of the metal oxidation state // *Angewandte Chem*. 2008. V. 48. 7. N 50. P. 9717–9721. <https://doi.org/10.1002/anie.200803434>
19. *Venderbosch B., Oudsen J.-P. H., Wolzak L. A., Martin D. J., Korstanje T. J., Tromp M.* Spectroscopic investigation of the activation of a chromium-pyrrolyl ethene trimerization catalyst // *ACS Catalysis*. 2018. V. 9. N 2. P. 1197–1210. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03414>
20. *Vadake Kulangara S., Haveman D., Vidjayacoumar B., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R.* Effect of cocatalysts and solvent on selective ethylene oligomerization // *Organometallics*. 2015. V. 34. N 7. P. 1203–1210. <https://doi.org/10.1021/om501013m>
21. *Orson L. Sydora.* Oligomerization catalyst system and process for oligomerizing olefins // Patent US N 8471085 B2, 2013.
22. *Tang S., Liu Z., Yan X., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R.* Kinetic studies on the pyrrole-Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system // *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 481. P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.006>
23. *Zilbershtein T., Kardash V., Lipskikh M., Suvorova V. V., Golovko A. K.* Kinetics of the ethylene trimerization

- reaction on a homogeneous chromium-pyrrole catalyst // *Petroleum Chemistry*. 2012. V. 52. N 5. P. 335–340. <https://doi.org/10.1134/S096554411205013>
24. Zilbershtein T. M., Kardash V. A., Suvorova V. V., Golovko A. K. Decene formation in ethylene trimerization reaction catalyzed by Cr–pyrrole system // *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 475. P. 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.051>
 25. Bahri-Laleh N., Karimi M., Kalantari Z., Fallah M., Hanifpour A., Nekoomanesh-Haghighi M. H₂ effect in Chevron–Phillips ethylene trimerization catalytic system: an experimental and theoretical investigation // *Polymer Bulletin*. 2018. V. 75. N 8. P. 3555–3565. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2228-3>
 26. Jiang T., Zhang L., Gao J., Cao C. Hydrogen: efficient promoter for PNP/Cr(III)/MAO catalyzed ethylene tetramerization toward 1-octene // *Applied Petrochemical Research*. 2016. V. 6. N 4. P. 413–417. <https://doi.org/10.1007/s13203-016-0151-4>
 27. Woodard W. M., Ewert W. M., Hensley H. D., Lashier M. E., Kreischer B. E., Cowan G. D., Freeman J. W., Franklin R. V., Knudsen R. D., Anderson R. L., Kallenbach L. R. Process for the trimerization of olefins // Patent WO N 1999019280 A1, 1999.
 28. Yoshitaka Araki, Hirofumi Nakamura, Yoshiaki Nanba, Takeshi Okano. Process for producing α -olefin oligomer // Patent US N 5856612 A, 1999.
 29. Luo H.-K., Li D.-G., Li S. Luo H.-K. The effect of halide and the coordination geometry of chromium center in homogeneous catalyst system for ethylene trimerization // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. V. 221. N 1–2. P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.05.037>
 30. Walsh R., Morgan D. H., Bollmann A., Dixon J. T. Reaction kinetics of an ethylene tetramerisation catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 306. P. 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.055>
 31. Carter A., Cohen S. A., Cooley N. A., Murphy A., Scutta J., Wass D. F. High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands // *Chemical Communications*. 2002. N 8. P. 858–859. <https://doi.org/10.1039/B201335E>
 32. Wass D. F. Olefin trimerisation using a catalyst comprising a source of chromium, molybdenum or tungsten and a ligand containing at least one phosphorous, arsenic or antimony atom bound to at least one (hetero) hydrocarbyl group // Patent WO N 0204119 A1, 2002.
 33. Dossett S. J., Gillon A., Orpen A. G., Fleming J. S., Pringle P. G., Wass D. F., Jones M. D. Steric activation of chelate catalysts: efficient polyketone catalysts based on four-membered palladium(II) diphosphine chelates // *Chemical Communications*. 2001. N 8. P. 699–700. <https://doi.org/10.1039/B010063N>
 34. Do L. H., Labinger J. A., Bercaw J. E. Mechanistic studies of ethylene and α -olefin co-oligomerization catalyzed by chromium–PNP complexes // *Organometallics*. 2012. V. 31. N 14. P. 5143–5149. <https://doi.org/10.1021/om300492r>
 35. Gong M., Liu Z., Li Y., Ma Y., Sun Q., Zhang J., Liu B. Selective co-oligomerization of ethylene and 1-hexene by chromium-PNP catalysts: a DFT study // *Organometallics*. 2016. V. 35. N 7. P. 972–981. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b01029>
 36. Blann K., Bollmann A., Dixon J. T., Hess F. M., Killian E., Maumela H., Morgan D. H., Neveling A., Otto S., Overett M. J. Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands // *Chemical Communications*. 2005. N 5. P. 620–621. <https://doi.org/10.1039/B412431F>
 37. Nifant'ev I. E., Vinogradov A. A., Vinogradov A. A., Roznyatovsky V. A., Grishin Y. K., Ivanyuk A. V., Sedov I. V., Churakov A. V., Ivchenko P. V. 5,6-Dihydrodibenzo[c,e][1,2]azaphosphinine-based PNP ligands, Cr(0) coordination, and Cr(III) precatalysts for ethylene oligomerization // *Organometallics*. 2018. V. 37. N 16. P. 2660–2664. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00427>
 38. Zhang J., Braunstein P., Hor T. A. Zhang J. Highly selective chromium(III) ethylene trimerization catalysts with [NON] and [NSN] heteroscorpionate ligands // *Organometallics*. 2008. V. 27. N 17. P. 4277–4279. <https://doi.org/10.1021/om8005239>
 39. Peitz S., Peulecke N., Aluri B. R., Hansen S., Müller B. H., Spannenberg A., Rosenthal U., Al-Hazmi M. H., Mosa F. M., Wöhl A. A selective chromium catalyst system for the trimerization of ethene and its coordination chemistry // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2010. V. 2010. P. 1167–1171. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000044>
 40. Suttill J. A., Wasserscheid P., McGuinness D. S., Gardinera M. G., Evans S. J. A survey of pendant donor-functionalised (N,O) phosphine ligands for Cr-catalysed ethylene tri- and tetramerisation // *Catalysis Science & Technology*. 2014. V. 4. N 8. P. 2574–2588. <https://doi.org/10.1039/C4CY00457D>
 41. Sydora O. L., Jones T. C., Small B. L., Nett A. J., Fischer A. A., Carney M. J. Selective ethylene tri-/tetramerization catalysts // *ACS Catalysis*. 2012. V. 2. N 12. P. 2452–2455. <https://doi.org/10.1021/cs300488t>
 42. Orson L. Sydora, Michael Carney Brooke L. Small, Steven Hutchison. Phosphinyl amidine compounds, metal complexes, catalyst systems, and their use to oligomerize or polymerize olefins // Patent US N 10144752 B2, 2018.
 43. Steven M. Bischof, Uriah J. Kilgore, Orson L. Sydora, Daniel H. Ess, Jack T. Fuller, Doo-Hyun Kwon. Fluorinated N₂-phosphinyl amidine compounds, chromium salt complexes, catalyst systems, and their use to oligomerize ethylene // Patent US N 10493442 B2, 2019.
 44. Kwon D.-H., Maley S. M., Stanley J. C., Sydora O. L., Bischof S. M., Ess D. H. Why less coordination provides higher reactivity chromium phosphinoamidine ethylene trimerization catalysts // *ACS Catalysis*. 2020. V. 10. N 17. P. 9674–9683. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02595>
 45. Uriah J. Kilgore, Steven M. Bischof, Orson L. Sydora. Catalyst systems and ethylene oligomerization method // Patent US N 11117845 B2, 2021.

46. *Wöhl A., Müller W., Peitz S., Peulecke N., Aluri B. R., Müller B. H., Heller D., Rosenthal U., Al-Hazmi M. H., Mosa F. M.* Influence of process parameters on the reaction kinetics of the chromium-catalyzed trimerization of ethylene // *Chemistry — A European Journal*. 2010. V. 16. N 26. P. 7833–7842. <https://doi.org/10.1002/chem.201000533>
47. *Müller W., Wöhl A., Peitz S., Peulecke N., Aluri B. R., Müller B. H., Heller D., Rosenthal U., Al-Hazmi M. H., Mosa F. M.* A Kinetic model for selective ethene trimerization to 1-hexene by a novel chromium catalyst system // *ChemCatChem*. 2010. V. 2. N 9. P. 1130–1142. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000052>
48. *Gunasekara T., Kim J., Preston A., Medvedev G. A., Delgass W. N., Sydora O. L., Caruthers J. M., Abu-Omar M. M.* Mechanistic insights into chromium-catalyzed ethylene trimerization // *ACS Catalysis*. 2018. V. 8. N 8. P. 6810–6819. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00468>
49. *Wang X., Shao H., Jiang T.* Study on the reaction performance and its kinetics of selective continuous ethylene oligomerization catalyzed by PNSiP/Cr(III)/MMAO // *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*. 2022. V. 38. N 5. P. 1102–1111. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2022.05.011>
50. *Manyik R. M., Walker W. E., Wilson T.* A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization // *Journal of Catalysis*. 1977. V. 47. N 2. P. 197–209. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90167-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90167-1)
51. *Yang Y., Kim H., Lee J., Paik H., Jang H. G.* Roles of chloro compound in homogeneous [Cr (2-ethylhexanoate)₃/2,5-dimethylpyrrole/triethylaluminum/chloro compound] catalyst system for ethylene trimerization // *Applied Catalysis A: General*. 2000. V. 193. N 1–2. P. 29–38. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00416-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00416-0)
52. *Kuhlmann S., Dixon J. T., Haumann M., Morgan D. H., Ofili J., Spuhl O., Taccardi N., Wasserscheid P.* Influence of elevated temperature and pressure on the chromium-catalysed tetramerisation of ethylene // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2006. V. 348. N 10–11. P. 1200–1206. <https://doi.org/10.1002/adsc.200606062>