



(51) МПК

C08F 4/642 (2006.01)

C07C 2/06 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005110645/04, 13.04.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.04.2005

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2006

(45) Опубликовано: 10.08.2007 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4615998 A, 07.10.1986. US 4532370
A, 30.07.1985. RU 1759824 A1, 07.09.1992. RU
992501 A1, 30.01.1983. RU 600132 A1,
30.03.1978. FR 2540488 A1, 10.08.1984. WO
9210451 A, 25.06.1992.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-
кт Акад. Н.Н. Семенова, 1, ИПХФ РАН,
директору ИПХФ РАН академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Белов Геннадий Петрович (RU),
Кудряшов Владимир Николаевич (RU),
Алехин Леонид Степанович (RU),
Потапов Сергей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт проблем химической физики
Российской академии наук (ИПХФ РАН) (RU),
Казанское открытое акционерное общество
"Органический синтез" (ОАО "Казаньоргсинтез")
(RU),
Закрытое акционерное общество "Инкор
Инжиниринг" (ЗАО "Инкор Инжиниринг") (RU)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ДИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И СПОСОБ ДИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА В 1-БУТЕН

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения
высших олефинов, а именно 1-бутена
полимеризационной степени чистоты, методом
каталитической димеризации этилена. Описана
каталитическая система для димеризации этилена
в 1-бутен на основе алкоголята титана общей
формулы $Ti(OR)_4$, где $R=C_2-C_6$, триалкила
алюминия общей формулы AlR_3 , где $R=C_2-C_6$, и
эфира, выбранного из группы, включающей
тетрагидрофуран, диоксан или их смесь,
отличающаяся тем, что мольное отношение эфира
к алкогольату титана составляет (0,1-0,49):1,

триалкилалюминия к тетраалкоксититану (2,5-6):1.
Описан также способ димеризации этилена в 1-
бутен в углеводородном растворителе при
температуре 50-95°C и давлении этилена 0,3-4,0
МПа в присутствии каталитической системы.
Технический эффект - повышение селективности
процесса, увеличение выхода 1-бутена на единицу
катализатора, уменьшение возможности
протекания побочных реакций, таких как
полимерообразование, изомеризация 1-бутена в 2-
бутен и образование бутанов. 2 н. и 4 з.п.ф-лы, 3
табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 4/642 (2006.01)*C07C 2/06* (2006.01)*C07C 11/08* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005110645/04, 13.04.2005**(24) Effective date for property rights: **13.04.2005**(43) Application published: **27.10.2006**(45) Date of publication: **10.08.2007 Bull. 22**

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka,
pr-kt Akad. N.N. Semenova, 1, IPKhF RAN,
direktoru IPKhF RAN akademiku S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Belov Gennadij Petrovich (RU),
Kudrjashov Vladimir Nikolaevich (RU),
Alekhin Leonid Stepanovich (RU),
Potapov Sergej Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut problem khimicheskoy fiziki
Rossijskoj akademii nauk (IPKhF RAN) (RU),
Kazanskoe otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Organicheskij sintez" (OAO
"Kazan'orgsintez") (RU),
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Inkor
Inzhiniring" (ZAO "Inkor Inzhiniring") (RU)**

(54) **CATALYTIC SYSTEM FOR DIMERIZATION OF ETHYLENE AND METHOD FOR DIMERIZATION OF ETHYLENE TO 1-BUTENE**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for synthesis of olefins, namely, 1-butene of polymerization purity by a method of catalytic dimerization of ethylene. Invention describes the catalytic system for dimerization of ethylene to 1-butene based on titanium alcoholate of the general formula: $Ti(OR)_4$ wherein R means (C_2-C_6) , aluminum trialkyl of the general formula: AlR_3 wherein R means (C_2-C_6) and ester chosen from group comprising tetrahydrofuran, dioxane or their mixture and wherein the mole ratio of ester to titanium alcoholate = $(0.1-0.49):1$ and that of aluminum trialkyl to tetraalkoxy-titanium = $(2.6-$

$6):1$. Also, invention describes a method for dimerization of ethylene to 1-butene in hydrocarbon solvent medium at temperature $50-95^\circ C$ and under ethylene pressure $0.3-0.4.0$ MPa in the presence of the catalytic system. Invention provides enhancing selectivity of process, increasing yield of 1-butene as measured per unit of catalyst, reducing possibility for carrying out by-side reactions, such as polymer synthesis, isomerization of 1-butene to 2-butene and formation of butanes.

EFFECT: improved method of dimerization, valuable properties of catalytic system.

6 cl, 3 tbl, 12 ex

Изобретение относится к области получения высших α -олефинов, а именно 1-бутена полимеризационной степени чистоты методом каталитической димеризации этилена, и может найти применение в различных отраслях промышленности, особенно в крупнотоннажном синтезе сополимеров этилена и пропилена, полибутена и олигомеров 1-бутена, для получения метилэтилкетона, окиси бутилена и др. областях применения.

Современная нефтехимическая и химическая промышленность в значительной мере базируется на использовании в качестве исходного сырья для различного рода синтезов низших олефинов (этилена и пропилена). 1-Бутен является третьим мономером олефинового ряда, внимание к которому не ослабевает в течение последних 20 лет. Хотя в промышленности 1-бутен может быть выделен из бутан-бутиленовой фракции газов крекинга или пиролиза углеводородного сырья, а также из продуктов, образующихся в процессах Фишера-Тропша - потенциальным промышленным процессом получения высокочистого 1-бутена является каталитическая димеризация этилена. В последние годы, в связи с расширением объемов производства и марочного состава сополимеров этилена и/или пропилена с 1-бутином с улучшенным комплексом свойств возросла потребность в 1-бутене.

При каталитическом способе димеризация этилена в 1-бутен может быть осуществлена либо на металлах или окислах металлов на носителях (A.Takahashi et al., Kogyo Kagaku Zasshi. 1963. v.63. p.973, патенты США №3113166, C08F 10/00, 1963; №4000211, C07C 3/10, 1976), либо в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ (K.W.Egger. Trans.Farad. Soc. 1971, v.67. №575. p.2636, патент США №4484016, C07C 2/04, 1984; яп. патент №61122230, C07C 2/30, 1986), либо в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Первые два способа характеризуются низкой производительностью и селективностью по 1-бутену. Известны более эффективные и селективные различные способы получения 1-бутена методом каталитической димеризации этилена с использованием галоидных и органических соединений никеля, титана, кобальта, хрома и циркония в сочетании с алюминийорганическими соединениями (Белов Г.П. Нефтехимия. 1977, т.17, №1, с.3; A.M.Al-Jarallah et al. Catalysis Today. 1992, v.14. №1. p.3). Наиболее эффективными и доступными катализаторами оказались органические соединения титана в сочетании с алюминийорганическими соединениями. К настоящему времени в патентной и научно-технической литературе описано применение самых разнообразных соединений титана с алюминийорганическими соединениями и различными модификаторами. Последние, как правило, используются с целью уменьшения выхода побочных продуктов в ходе процесса димеризации этилена (т.е. повышения селективности процесса димеризации этилена)

Наиболее простым и дешевым способом получения 1-бутена полимеризационной степени чистоты на сегодня является способ каталитической димеризации этилена в присутствии катализаторов на основе эфиратов титана в сочетании с триалкилами алюминия и различными модификаторами. Именно над этой проблемой и работают в последние 30 лет исследователи в различных странах мира. Наибольший успех на сегодня получен исследователями из Института проблем химической физики РАН (патенты США №3879485, C07C 3/10, 1975; №3969429, C07C 3/10, 1976; №3911042, C07C 3/10, 1975; №4101600, C07C 3/10, 1978; №5030790, C07C 2/24, 1991; №5037997, C07C 2/24, 1991).

Впервые о применении при димеризации этилена в 1-бутен в качестве модификаторов некоторых соединений из класса эфиров сообщалось в авт. свид. СССР №658119, C07C 3/21, 1979), а также в статье Г.П.Белова и др. в сб. VII "Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов", Черноголовка, 1978, с.119 и статье З.М.Джабиевой, Г.П.Белова. Нефтехимия. 1992. Т.32. №3. С.208.

Основными недостатками процесса димеризации по указанному выше патенту являются:

1. Использование большого количества эфира, т.к. применяются комплексы 1,5:1 эфира с триалкилом алюминия. Поэтому фактически в реакционном объеме в процессе димеризации этилена молярное отношение эфира к $Ti(OR)_4$ всегда равно или больше 2 (предпочтительно 2-20).

2. Образование в качестве побочного продукта крайне нежелательного в процессе димеризации этилена - полимера (до 0,1% масс.), представляющего собой сополимер этилена с 1-бутином и 1-гексеном.

Наиболее близкими к предложенному изобретению является каталитическая система и способ, описанные практически в одинаковых патентах США №4532370, B01J 31/14, 1985 и №4615998, C07C 2/30, 1986. Во всех примерах в этих патентах в качестве алюминийорганической компоненты применялся только триэтилалюминий, а защищается формула AlR_3 или AlR_2H , где R - алкил с 2-6 атомами углерода. В тоже время известно, что триалкилы алюминия - $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i-C_4H_9)_3$ или их гидриды, такие как $Al(C_2H_5)_2H$ и $Al(i-C_4H_9)_2H$ по разному ведут себя в процессе димеризации, особенно по выходу побочных продуктов (2-бутена), изобутилена, изобутана, н-бутана и полимера).

Основным недостатком процесса димеризации по указанным выше патентам (несмотря на некоторое снижение в процессе димеризации этилена молярного отношения эфира к титану, предпочтительно 1-3 по сравнению с авт. свид. СССР №658119, C07C 3/21, 1976) является то, что: в них даны общие составы (без расшифровки состава бутенов и гексенов) образующегося продукта димеризации этилена только при температуре 55°C. При температуре же 70°C приводится только выход 1-бутена на 1 г металла, не указан выход побочных продуктов реакции, особенно гексенов и полимера. В тоже время известно (Г.П.Белов. Основной органический синтез и нефтехимия. Межвуз. Сб. научн. трудов. 1978, вып.9, с.14. Диссертация докт. хим. наук. ИХФ РАН. Черноголовка. 1984 г.), что с повышением температуры ускоряются побочные реакции: образование гексенов и более высших продуктов сополимеризации этилена с 1-бутином и образующимися гексенами и изомеризации 1-бутена в цис-, транс-2-бутен, что является большим недостатком (существенно снижается селективность процесса), не позволяющим внедрять простые технологические схемы димеризации этилена в 1-бутен и не позволяет интенсифицировать процесс димеризации этилена за счет повышения температуры процесса. Также известно (С.С.Иванчев, В.И.Жуков, Г.П.Белов, С.Р.Иволгина, А.И.Гермашев, М.С.Габутдинов, Н.П.Шестак. Пластические массы, №10, с.82, 1990), что в промышленных условиях процесс получения 1-бутена производится при значительно более высоких, преимущественно при температурах 70-90°C.

Применение эфира (тетрагидрофуран ($T_{кип}=65^\circ C$), диоксан ($T_{кип}=105^\circ C$) и т.п. соединений) несмотря на положительный эффект (снижение полимерообразования при получении 1-бутена и повышение активности катализатора) имеет существенный недостаток - присутствие следов эфира в целевом продукте 1-бутен, который в дальнейшем используется в процессах сополимеризации этилена с 1-бутином для получения трубных марок полиэтилена. Сам процесс получения трубных марок полиэтилена (путем сополимеризации этилена с 1-10% масс. 1-бутена) осуществляется на катализаторах, содержащих соединения Cr, Ti или Zr, для которых эфиры являются сильнейшим каталитическим ядом. Поэтому присутствие эфиров в 1-бутене должно быть сведено до минимума ($<0,0001\%$). Последнее может быть достигнуто одним из двух способов:

1. Очистка 1-бутена методом сверхчеткой ректификации, что требует больших капитальных и энергетических затрат.

2. Снижение концентрации эфира - как модификатора катализатора. Однако при снижении молярного отношения эфир: $Ti \leq 2$ наблюдается возрастание полимерообразования - процесса крайне нежелательного в промышленных условиях, т.к. приводит к сокращению пробега реактора димеризации этилена в 1-бутен от нескольких недель и даже месяцев до нескольких дней. И как следствие остановке реакции и необходимости проведения чистки реактора от полимера.

Задачей данного изобретения является разработка каталитической системы и способа димеризации этилена, обеспечивающей повышение селективности процесса при повышенных температурах 60-90°C за счет снижения образования 2-бутенов, вследствие ингибирования реакций полимерообразования, изомеризации 1-бутена в цис- и транс-2-

бутены, образования бутанов.

Поставленная задача решается предлагаемым способом димеризации этилена в 1-бутен, который осуществляется в углеводородном растворителе в присутствии катализаторов $Ti(OR)_4$ и AlR_3 - модификатор (эфир) при молярном отношении эфир: $Ti \leq 0,5$: 1 в присутствии 0,1-3% об. водорода в этилене или при использовании триалкилов алюминия, содержащих 0,5-3 мас.% AlR_2Cl .

Процесс димеризации этилена осуществлялся периодическим или непрерывным методом.

Периодическим методом димеризация этилена проводилась на лабораторной установке, принципиальная схема которой приведена на фиг.1, где 1 - реактор, 2 - потенциометр, 3 - термостат, 4 - реССивер, 5 - датчик давления, 6 - вторичный самопишущий прибор.

Предварительно готовятся растворы тетраалкоксититана и триалкилалюминия в углеводородном растворителе, представляющем парафиновые углеводороды (изопентан, гептан), или ароматические углеводороды (толуол), или циклопарафиновые углеводороды (циклопентан), или узкие углеводородные фракции ("НЕФРАС" 94-96°C), или непредельные углеводороды (гексеновая фракция, образующаяся при димеризации этилена) или их смеси.

Концентрация растворов компонентов катализатора может быть от 40 до 250 г/л. В качестве тетраалкоксититана - используется предпочтительно $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ или $Ti(OC_4H_9)_4$, а в качестве алюминийорганической компоненты - триэтилалюминий - $Al(C_2H_5)_3$ или триизо-бутилалюминий - $Al(i-C_4H_9)_3$, которые могут содержать 0,5-3% масс. AlR_2Cl .

В один из компонентов катализатора вводятся эфиры. В качестве эфиров используются предпочтительно - тетрагидрофуран или диоксан, или их смеси. Смешивание производят при температуре (-25) - +40°C и времени выдержки 1-40 минут.

Полученный катализатор разбавлялся растворителем до концентрации 0,25-2,5 г/л и направлялся в реактор димеризации.

Непрерывным методом димеризация этилена проводилась в промышленных условиях ОАО "Казаньоргсинтез" на установке (общей производительностью 1-бутена 3,4 тыс.т/год), принципиальная схема которой приведена на фиг.2, где I - реактор, II, IV - холодильники, III - циркуляционный компрессор; а принципиальная схема материальных потоков на фиг.3, где I - реактор, II - холодильник, потоки:

g_1 - этилен, g_2 , g_5 - гексены, g_3 - парогазовая смесь из реактора в холодильник, g_4 - жидкая фаза с низа холодильника в реактор, g_6 - жидкая фаза из холодильника, g_7 - жидкая фаза из холодильника, g_8 - жидкая фаза из холодильника на ректификацию, g_9 - жидкая фаза из холодильника в реактор, g_{10} - сумма потоков g_1 , g_2 , g_6 , g_7 .

Приготовленный катализатор после разбавления растворителем вводится в реактор, после чего в реакторе поднималось давление до 5-25 атм за счет подачи этилена и после включения перемешивающего устройства процесс проводился от 15 мин до 10 часов при температуре 50-90°C, концентрации катализатора от 0,1 до 2,5 г/л. После окончания процесса в зону реакции вводились вода или спирт для подавления побочных процессов изомеризации 1-бутена в 2-бутен.

При осуществлении предлагаемого способа применяли следующие соотношения между компонентами: молярное отношение триалкилалюминия к тетраалкоксититану (2,5-6):1; молярное отношение эфира к тетрабутоксититану (0,1-0,49):1.

Отличием предлагаемого способа димеризации от известных является то, что благодаря снижению молярного отношения эфир: $Ti(OR)_4$ до $\leq 0,5$:1 и присутствию водорода в этилене, подаваемом в реактор можно проводить процесс димеризации этилена без снижения активности и даже с повышением селективности катализатора по 1-бутену при более предпочтительных для промышленных условий повышенных температурах (50-90°C).

Проведение процесса получения 1-бутена в указанных выше условиях позволяет:

- повысить селективность процесса;
- увеличить выход 1-бутена на единицу катализатора;

- существенно уменьшить протекание побочных реакций, таких как полимерообразование, изомеризация 1-бутена в 2-бутен и образование бутанов.

При осуществлении предлагаемого способа получения 1-бутена в качестве компонентов катализатора могут быть применены:

5 - алколюаты титана общей формулы $Ti(OR)_4$, в которых R - является алкильным радикалом, содержащим 2-6 углеродных атомов, предпочтительно использовать $Ti(OC_4H_9)_4$ и $Ti(O-i-C_3H_7)_4$;

- триалкилалюминий общей формулы AlR_3 , где R - углеводородный радикал, содержащий 1-6 углеродных атомов, предпочтительнее 2-4 углеродных атомов;

10 - эфиры - диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, предпочтительнее тетрагидрофуран или 1,4-диоксан.

Молярное отношение эфир: $Ti(OR)_4$ предпочтительно (0,1-0,49):1.

Молярное отношение $AlR_3:Ti(OR)_4$, предпочтительно (2-4):1.

Содержание водорода в этилене, предпочтительно 0,1-3% об.

15 В качестве растворителя могут использоваться алифатические и ароматические углеводородные растворители такие как: гептан, гексан, толуол или их смеси, а также побочные продукты димеризации этилена - бутен-гексеновая или гексеновая фракция или сам 1-бутен в присутствии или отсутствии толуола.

20 Проведение димеризации этилена при более высших или низших молярных отношениях компонентов катализатора, а также концентрациях водорода в этилене и AlR_2Cl в AlR_3 приводит к снижению эффективности и селективности катализатора.

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

25 Сущность предлагаемого изобретения иллюстрируется нижеследующими примерами (таблица 1, 2, 3).

Таблица 1. Димеризация этилена каталитической системы $Ti(OR)_4-AlR_3$ -эфир. Растворитель: гептан- 100 мл

Опыт №№	$Ti(OR)_4$, г	AlR_3 , г	Эфир, г	Эфир : $Ti(OR)_4$, мол.	Содержание толуола в растворителе, %мас.	$AlR_3 : Ti(OR)_4$, мол.	Температура приготовления катализатора, °C	Время приготовления катализатора сек, час
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,25 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,435 $Al(iC_4H_9)_3$	0,053 C_4H_8O	1:1	0	3:1	-25	20сек
2	0,25 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,435 $Al(iC_4H_9)_3$	0,159 C_4H_8O	3:1	0	3:1	-25	20сек
3	0,25 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,240 $Al(C_2H_5)_3$	0,159 C_4H_8O	3:1	0	3:1	-25	20сек
4	0,5 $Ti(OC_4H_9)_4$	2,32 $Al(iC_4H_9)_3$	0,1084 C_4H_8O	0,99:1	0,1	8:1	-25	20сек
5	0,5 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,87 $Al(iC_4H_9)_3$	0,037 C_4H_8O	0,35:1	75	3:1	0	48час
6	0,05 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,0725 $Al(iC_4H_9)_3$	0,001 C_4H_8O	0,1:1	75	2,5:1	95	20сек
7	0,042 $Ti(iOC_4H_9)_4$	0,087 $Al(iC_4H_9)_3$	0,004 C_4H_8O	0,4:1	25	3:1	75	2часа
8	0,05 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,087 $Al(iC_4H_9)_3$	0,0049 $C_4H_8O_2$	0,4:1	25	3:1	75	2часа
9	0,05 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,087 $Al(iC_4H_9)_3$ 0,00158 $Al(C_2H_5)_2Cl$	0,004 C_4H_8O	0,4:1	25	3:1	30	3мин
10	0,05 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,087 $Al(iC_4H_9)_3$ 0,0023 $Al(iC_4H_9)_2Cl$	0,004 C_4H_8O	0,4:1	25	3:1	30	3мин
11	0,05 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,087 $Al(iC_4H_9)_3$	0,01 C_4H_8O	0,99:1	25	3:1	30	3 мин
12	0,05 $Ti(OC_4H_9)_4$	0,087 $Al(iC_4H_9)_3$	0,012 Диоксан	0,99:1	25	3:1	30	3 мин

Продолжение таблицы 1

	Темпе- ратура димери- зации, °C	Время димери- зации, час	Давление процесса, МПа	Концентр водорода, % об.	Поглощение этилена в г. на 1г. Ti(OR) ₄ в час на 1атм	Получено в г. на 1г. Ti(OR) ₄ в час на 1атм.							Приме- чание
						н- бутан	изо- бутан	1-бутен	2-бутен	изо- гексен	октены	поли- мер	
5	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	55	2,5	2,0	0	21,2	0,14	0,28	19,4	0,07	1,215	Отс	0,035	Прототип
	55	2,5	2,0	0	3,0	0,02	0,04	2,78	0,01	0,145	Отс	0,005	Прото- тип
	55	2,5	2,0	0	39,68	0,08	Отс.	36,8	Отс.	2,72	0,08	0,012	Прото- тип
10	50	1,0	3,0	3,0	41,50	0,02	0,06	39,168	0,001	2,15	0,1	0,001	X
	65	1,0	3,0	1,5	42,40	0,015	0,07	39,91	0,002	2,25	0,15	0,0009	X
	95	10	0,3	3,0	31,1	0,012	0,04	28,88	0,001	2,05	0,12	0,0008	X
	75	5	3,0	0,01	35,6	0,014	0,05	33,29	0,0015	2,1	0,14	0,0007	XX
	75	5	3,0	3,0	39,3	0,016	0,045	36,98	0,002	2,12	0,16	0,0005	XX
	65	5	3,0	0,05	41,5	0,01	0,02	40,3	Следы	1,1	0,07	Следы	XX
15	65	5	3,0	0,05	44,6	0,008	0,015	43,73	следы	0,8	0,05	Следы	XX
	85	5	3,0	0,05	46,1	0,015	0,02	39,27	следы	0,7	0,01	следы	
	85	5	3,0	0,01	39,8	0,16	0,02	39,46	следы	0,15	0,01	следы	

Примечание: X - Al(i-C₄H₉)₃ содержал 0,1 % Al(i-C₄H₉)₂ClXX- Al(i-C₄H₉)₃ содержал 3,0 % Al(i-C₄H₉)₂ClТаблица 2. Димеризация этилена на промышленной каталитической системе Ti(OC₄H₉)₄-Al(i-C₄H₉)₃-ТГФРастворитель: гексеновая фракция - 500 мл., ТГФ : Al(i-C₄H₉)₃ = 0,1:1 (мол.),Ti(OC₄H₉)₄:Al(i-C₄H₉)₃=1:3 (мол), ТГФ – тетрагидрофуран, ТБТ - Ti(OC₄H₉)₄, ТИБА - Al(i-C₄H₉)₃

№ опыта	Состав катализаторного комплекса	T, °C	P, МПа	C H ₂ , %	Состав реакц. массы, %мас.				Вес поли- мера, г	Выход полимера г пол/ г погл. этил. 10 ⁴	Масса поглощенного этилена, г г
					X ₁ + 1- бутен	3-метил- пентен-1 +гексен	геп- тан	геп- тены + октены			
1*	ТБТ:ТГФ:ТИБА = 1:2:3	80	0,8	0	-	Σ5,90	46,60	Σ47,40	0,0150	1,00	152,0
2*	то же	80	0,8	0	Σ1,56	Σ6,61	90,70	Σ2,66	0,0176	1,00	153,6
3*	то же	80	0,8	0	-	Σ17,11	73,22	6/3,67	0,0083	0,66	124,8
4	то же	80	0,8	1,28	-	Σ25,32	24,84	Σ49,85	0,0085	0,44	193,6
5	то же	80	0,8	1,70	Σ0,04	Σ19,39	79,10	Σ1,47	0,0026	0,14	188,8
6	Промышл. катализатор	80	0,8	0,20	Σ0,51	Σ25,37	70,06	Σ4,06	0,1100	5,30	206,4
7	то же	80	0,8	0,13	Σ4,76	Σ18,03	42,33	Σ34,90	0,0400	1,80	216,0
8	то же	80	0,8	0,13	0,03+ 11,50	6,3+ 14,92	63,45	3,7+ 0,22	0,0370	1,50	241,6
9	то же	80	0,8	0,32	0,005+ 10,45	6,53+ 14,81	63,98	3,95+ 0,29	0,0890	3,70	238,4
10	то же	80	0,8	0,50	Σ0,45	Σ22,57	51,94	Σ25,04	0,0360	2,40	148,8
11	то же	65	1,6	0,10	Σ1,60	Σ33,24	54,12	5,77+ 5,27	1,0854	20,0	545,6

Примечание: * прототип

Таблица 3. Димеризация этилена на промышленной каталитической системе Ti(OC₄H₉)₄-Al(i-C₄H₉)₃-ТГФРастворитель: гексеновая фракция - 500 мл, ТГФ : Al(i-C₄H₉)₃ = 0,1:1 (мол.)Ti(OC₄H₉)₄:Al(i-C₄H₉)₃=1:3 (мол), ТГФ – тетрагидрофуран, ТБТ - Ti(OC₄H₉)₄, ТИБА - Al(i-C₄H₉)₃

№ оп.	Состав катализаторного комплекса	T, °C	P, атм	C H ₂ , % об.	Состав реакц. массы, %мас.						Объем реакцион. массы, мл/г	Вес полиме- ра, г	Масса поглощен. этилена, г	Выход полимера г / г погл. этилена
					X ₁	1- бутен	3-метил- 1-пентен	гексен	гептан	ΣX гептены октены				
31	ТБТ-1,25г/л, ТБТ/ТИБА=1:3	50	20	0,20	следы	26,38	5,96	14,0	51,49	1,98 0,18	770/ 550,4	0,0304	561,6	0,54• 10 ⁻⁴
32	то же	50	20	0	следы	22,06	2,83	6,71	67,23	1,00 0,16	680/ 462,6	0,0508	505,6	1,01• 10 ⁻⁴
34	то же	50	20	3,6	следы	24,06	2,6	6,16	66,04	1,10 0,04	580/ 414,0	0,0430	329,6	1,31• 10 ⁻⁴
35	то же	65	20	0,44	следы	26,94	5,16	12,38	53,77	1,61 1,66	760/ 505,8	0,0547	1019,2	0,54• 10 ⁻⁴
33	то же	65	20	0,40	следы	22,82	6,05	13,56	55,20	2,02 0,05	700/ 489,5	0,0120	379,2	0,32• 10 ⁻⁴

Формула изобретения

1. Каталитическая система для димеризации этилена в 1-бутен на основе алкоголята титана общей формулы $Ti(OR)_4$, где $R=C_2-C_6$, триалкила алюминия общей формулы AlR_3 , где $R=C_2-C_6$, и эфира, выбранного из группы, включающей тетрагидрофуран, диоксан или их смесь, отличающаяся тем, что мольное отношение эфира к алкогольату титана

5 составляет (0,1-0,49):1, триалкилалюминия к тетраалкоксититану (2,5-6):1.

2. Каталитическая система для димеризации этилена в 1-бутен по п.1, отличающаяся тем, что в качестве алкоголята титана берут тетрабутоксититан или тетраизопропоксититан.

3. Способ димеризации этилена в 1-бутен в углеводородном растворителе при температуре 50-95°C и давлении этилена 0,3-4,0 МПа в присутствии каталитической системы, отличающийся тем, что процесс димеризации проводят в присутствии каталитической системы по п.1.

4. Способ димеризации этилена в 1-бутен по п.3, отличающийся тем, что процесс димеризации этилена проводят в присутствии каталитической системы по п.1 в присутствии 0,1-3 об.% водорода в этилене.

15 5. Способ димеризации этилена в 1-бутен по п.3, отличающийся тем, что процесс димеризации этилена проводят в присутствии каталитической системы по п.1 в присутствии 1-3 мас.% AlR_2Cl , содержащегося в триалкиле алюминия.

6. Способ димеризации этилена в 1-бутен по п.3, отличающийся тем, что процесс ведут в среде углеводородного растворителя, который представляет собой бутен-гексеновую фракцию или смесь толуола и гексеновой фракции с содержанием толуола 0,1-75 об.%.
20

25

30

35

40

45

50