



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.02.74 (P. 168532)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978

Int. Cl.² C07C 3/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Otdelenie Ordena Lenina Instituta Khimicheskoi Fiziki Akademii Nauk SSSR, Moskwa
(Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania butenu -1

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania butenu-1 na drodze dimeryzacji etylenu w rozpuszczalniku organicznym w obecności kompleksowego katalizatora metaloorganicznego, składającego się z alkoholu tytanu i glikoorganicznych związków o ogólnym wzorze AlR_3 lub AlR_2H .

Buten-1 znajduje zastosowanie do produkcji alkoholu n-butyłowego, kopolimerów etylenu z butylenem, izotaktycznego polibutenu, oligomerów butylenu, jak również butadienu i innych produktów syntezy petrochemicznej.

Znanych jest kilka sposobów wytwarzania butenu-1: wydzielenie go z frakcji butano-butylenowej, gazów krakingowych ropy, dehydratacja alkoholu butylowego, odwodornienie butanu i termiczna lub katalityczna dimeryzacja etylenu.

W praktyce duże znaczenie ma wytwarzanie butenu-1 na drodze dimeryzacji etylenu za pomocą kompleksowych metaloorganicznych katalizatorów. Według znanego sposobu reakcję dimeryzacji etylenu w buten-1 prowadzi się w temperaturze 0—1000°C, korzystnie 10—40°C, pod atmosferycznym lub podwyższonym (do 40 atmosfer) ciśnieniu etylenu, w środowisku rozpuszczalników organicznych, takich jak heksan, heptan, benzen, toluen, butan, izooktan lub mieszanina tych rozpuszczalników z butenem-1.

W procesie dimeryzacji etylenu wykorzystuje się kompleksowe katalizatory, obejmujące związki niklu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ame-

2

ryki nr 2695327, 1954 r., francuski opis patentowy nr 1385503, 1965 r., Angew. Chem. 78, 593, 1966; DAN ZSRR, 152, 111, 1967 r.), związki kobaltu (I. Hata, Chem. and Ind. 233, 1965 r.), lub związki tytanu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2943125, 1960 r., włoski opis patentowy nr 586452, 1957 r., japoński opis patentowy nr 12602, 1964 r., belgijski opis patentowy nr 634232, 1963 r. opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3564071, 1971 r.).

Katalizatory na podstawie związków niklu lub kobaltu charakteryzują się niską selektywnością. Na tych katalizatorach tworzy się złożona mieszanina produktów, składająca się z butenu-1, cis-15 transbutenów-2, heksenów, oktenów i innych.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3564071, 1968, opisu patentowego W. Brytanii nr 1182515, 1967 r. opisu patentowego RFN nr 1803434 i publikacji w Bull. Jap. Petrol Inst. 12, 160—168, 1970 r. znane jest to, że podczas dimeryzacji etylenu na katalizatorach, składających się z alkoksydów tytanu i glikoorganicznych związków $Ti(OR)_4 + AlR_3$ lub AlR_2H , w których R, R' i R'' oznaczają rodniki węglowodorów alki-25 lowych, cykloalkilowych lub aryłowych, w środowisku rozpuszczalników węglowodorowych tworzy się na równi z butenem-1 zwykle 0,5—5,0% objętościowych butenów-2 i 1,5—8,0% objętościowych polietylenu.

Dimeryzacja etylenu na tego typu katalizatorach

pod ciśnieniem etylenu 1—10 atm. zachodzi ze stosunkowo niską szybkością 1—2 g/l min przy stężeniu $Ti(OR)_4$ około $5 \cdot 10^{-3}$ mola/l. Podczas przebiegu procesu katalizator szybko traci aktywność, co obniża jego produktywność, a zatem wydajność butenu-1 wyrażoną w molach na mol $Ti(OR)_4$.

W celu zwiększenia aktywności i produktywności katalizatora korzystne jest prowadzenie procesu dimeryzacji etylenu w buten-1 w przedziale niskich temperatur 10—40°, co stwarza znaczne trudności, jeśli chodzi o rozwiązanie problemu odprowadzania ciepła.

Niska selektywność znanych sposobów dimeryzacji etylenu do butenu-1, niskie wydajności końcowego produktu na jednostkę ciężaru katalizatora, zbyt wielkie rozmiary i skomplikowane wykonanie technologiczne procesu warunkują wysokie, końcowe koszty własne butenu-1. W znacznym stopniu jest to związane z tym, że tworzenie się produktów ubocznych nawet w niewielkich ilościach, rzędu 2—5% wagowych w stosunku do zużytego etylenu, ujemnie wpływa na cały proces technologiczny wytwarzania butenu-1, ponieważ produkty uboczne nie tylko obniżają wydajność butenu-1 i jego czystość, lecz również zmniejszają czas pracy aparatury technologicznej, na skutek nagromadzania się w reaktorach twardego polimeru, którego okresowe usuwanie jest konieczne, co wymaga zatrzymania procesu dimeryzacji, stąd przestoje aparatury.

W szeregu przypadkach, celem częściowego ulepszenia wskaźników procesu polecano wprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej modyfikatorów katalizatora w ilościach, współmiernych do ilości składników katalizatora, stosunek molowy dla układu modyfikator/ $Ti(OR)_4$ wynosi 0,01—10, a dla układu modyfikator/ AlR_3 równy jest 0,01—1,0.

Znane jest, z publikacji w Bull. Jap. Petrol Inst. 12, 160—168, 1970 stosowanie, jako modyfikatorów estrów organicznych kwasu fosforowego, z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3478124 stosowanie dwufenyloaminy, a z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3441631 fenotiazyny i tym podobnych. Wprowadzenie tych związków do składu katalizatora w ilościach 0,1—1,0 mola na mol stosowanego alkiloglinu powoduje pewne obniżenie tworzenia się polimerów, jednakże w istotny sposób zmniejsza się przy tym aktywność i produktywność katalizatora.

Różne związki, użyte jako dodatki modyfikujące nawet z tej samej klasy związków, wywierają różny wpływ, zarówno na szybkość dimeryzacji etylenu do butenu-1, jak i na reakcje uboczne polimeryzacji etylenu do polietylenu. W obecnej chwili nie jest możliwe ustalenie, jaki jest określony związek pomiędzy właściwościami modyfikatora, jego strukturą, budową itp., a efektem inhibicji reakcji tworzenia się polimeru lub ogólnym wpływem na proces dimeryzacji etylenu do butenu-1. Właśnie dla tego patentuje się stosowanie jako modyfikatorów jedynie oddzielnych związków a nie całych grup związków.

Celem wynalazku jest uniknięcie omówionych niedogodności. W tym celu należało opracować ta-

ki sposób wytwarzania butenu-1 na drodze dimeryzacji etylenu na kompleksowych katalizatorach metaloorganicznych, który pozwoliłby zwiększyć produktywność i selektywność procesu.

5 Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć w sposóbie według wynalazku, jeśli dimeryzację etylenu w buten-1 w rozpuszczalniku organicznym prowadzi się w obecności kompleksowego katalizatora metaloorganicznego, który składa się z alkoholanu tytanu o ogólnym wzorze $(RO)_3TiR'AlR''_2(OR)$,
10 gdzie R oznacza alkilowy rodnik węglowodorowy o 2—4 atomach węgla, R' ma znaczenie podane dla R lub, oznacza atom wodoru, a R'' ma znaczenie podane dla R, i z glinoorganicznych związków o ogólnym wzorze AlR_3 lub AlR_2H .

Odpowiednim wariantem sposobu według wynalazku jest też prowadzenie procesu dimeryzacji etylenu w buten-1 w obecności kompleksowego katalizatora metaloorganicznego, który składa się z alkoholanu tytanu o ogólnym wzorze $Ti(OR)_4$,
20 gdzie R ma wyżej podane znaczenie, z glinoorganicznego związku o ogólnym wzorze AlR_3 lub AlR_2H i z dodatku modyfikatora, takiego jak N-fenylo-β-naftyloamina, metafenylenodwuamina, dwuchlorek dwucyklopentadienylotytanowy lub tlen.

25 Alkoholany tytanu o wzorze $(RO)_3TiR'AlR''_2(OR)$ zawierają grupy etoksyłowe, propoksyłowe, izopropoksyłowe, butoksyłowe, lub izobutoksyłowe, związane z tytanem i glinem.

30 Jako dwu- i trójalkilogliny o wzorze AlR_3 lub AlR_2H stosuje się trójetyloglin, trójbutyloglin, trójizobutyloglin, woderek dwuizobutyloglinowy, trójpropyloglin lub trójizopropyloglin. Optymalne wyniki osiąga się na katalizatorze $(C_4H_9O)_3TiC_2H_5 \cdot Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$. Stosunki molowe trójalkiloglinu do alkoholanu tytanu w katalizatorze podczas dimeryzacji etylenu do butenu-1 w zależności od warunków wahają się w przedziale 1,5—100. Stężenie alkoholanu tytanu w środowisku reakcyjnym waha się w przedziale od $1 \cdot 10^{-2}$ do $1 \cdot 10^{-5}$ mola/l.
40 Dimeryzację prowadzi się w temperaturze 0—100°C i pod ciśnieniem etylenu 1—40 atm.

Jako alkoholany tytanu stosuje się w sposobie według wynalazku związki o wzorze $Ti(OR)_4$, w którym R oznacza rodniki węglowodorów alkilowych o 2—4 atomach węgla z modyfikatorami katalizatora takimi, jak dwuchlorek dwucyklopentadienylotytanowy, tlen, meta-fenyleno-dwuamina, N-fenylo-β-naftyloamina.

50 Proces dimeryzacji etylenu do butenu-1, według wynalazku jest możliwy do przeprowadzenia również w obecności takich amin, jak dwuetyloamina, dwuizopropyloamina, trójetyloamina, jednakże wydajność butenu-1 w istotny sposób obniża się, pomimo, że selektywność procesu zwiększa się.

Sposób wytwarzania butenu-1 na drodze dimeryzacji etylenu w rozpuszczalniku organicznym w obecności kompleksowego metaloorganicznego katalizatora, składającego się z alkoholatów tytanu i trójalkiloglinu lub alkoholatów tytanu i wodoru dwualkiloglinowego i modyfikatorów katalizatora prowadzi się korzystnie stosując jako rozpuszczalniki organiczne n-heptan, n-dekan, toluen, chlorek etylu, eter etylowy, eter winylowobutyłowy, eter metylowofenyłowy, eter fenylowy, czterowodoro-

furan, mieszaninę heptanu z chlorkiem etylu, mieszaninę eteru etylowego z butenem-1, mieszaninę eteru etylowego z chlorkiem etylu.

Dimeryzacja etylenu do butenu-1 zachodzi również w obecności wspomnianych katalizatorów i wtedy, kiedy jako rozpuszczalniki stosuje się eter metylowy, anizol, fenetol, eter metylowobutyłowy.

Z szeregu podanych rozpuszczalników najodpowiedniejszymi dla przeprowadzenia dimeryzacji etylenu w buten-1 są rozpuszczalniki niskowrzące, na przykład chlorek etylu, eter etylowy, których temperatura wrzenia różni się znacznie od temperatury wrzenia butenu-1. Zastosowanie tych rozpuszczalników ułatwia odprowadzanie ciepła, oddzielenie butenu-1 i rektyfikację rozpuszczalnika.

W sposobie według wynalazku, dodatki modyfikujące dwucyklopentadienylotytanodwuchlorek, tlen, meta-fenylendwuaminę, N-fenyl- β -naftyloaminę stosuje się w ilościach 0,05–2,0 mola na mol alkiloglinu. Zastosowanie dwuchorku dwucyklopentadienylotytanowego nie zmienia stanu fazowego katalizatora, ponieważ zarówno dwuchlorek dwucyklopentadienylotytanowy, jak i pozostałe dwa składniki katalizatora $Ti(OR)_4$ i AlR'_2R są rozpuszczalne w środowisku reakcyjnym i nie tworzą fazy niejednorodnej.

W przypadku modyfikowania katalizatora $Ti(OR)_4 + AlR'_2R$ dodatkami tlenu, wydajność butenu-1 zwiększa się o 10–20% przy jednoczesnym zwiększeniu selektywności procesu. Zawartość tlenu w reaktorze waha się w przedziałach od 0,2:1 do 2:1 w stosunku do obecnego tam alkiloglinu.

Wydajność butenu-1 w obecności tlenu osiąga 342 g/g $Ti(OC_2H_5)_4$, podczas gdy najlepszy wynik osiągany w przypadku nieobecności tlenu wynosi 312 g/g $Ti(OR)_4$. Zawartość wyższych olefin i polietylenu w produktach reakcji obniża się przy tym z 5,3 do 1,7% wagowych.

Modyfikatory wprowadza się do reaktora albo przed wprowadzeniem katalizatora, albo w procesie dimeryzacji. Najlepsze wyniki uzyskuje się z N-fenyl- β -naftyloaminę i meta-fenylodwuaminą. Stosowanie dodatków tych związków w pełni tłumy reakcję tworzenia się polimerów.

W sposobie wytwarzania butenu-1 na katalizatorze $(RO)_2TiR' \cdot AlR'_2OR$ według wynalazku, wydajność butenu-1 w przeliczeniu na jednostkę ciężaru katalizatora, w porównaniu ze znanymi sposobami wytwarzania butenu-1 (245,6 g/g katalizatora), wzrasta przykładowo o 25% wagowych i osiąga wartość 312 g/g katalizatora. Oprócz tego, podczas gdy w znanym sposobie ilość produktów ubocznych wynosi 8,5–25,5% wagowych, to w sposobie według wynalazku ilość ta nie przekracza 5,3% wagowych. Zamiana używanego uprzednio alkoholany tytanu $(RO)_2Ti$ na kompleksowy alkohol $(RO)_2TiR' \cdot AlR'_2OR$ pozwala na zwiększenie początkowej szybkości dimeryzacji, a wydajności butanu-1, przykładowo 1,5 raza: z 31,1 g/l godzinę do 45,7 g/l godzinę.

Modyfikowanie katalizatora $Ti(OR)_4 + AlR'_2R$ wymienionymi powyżej dodatkami modyfikującymi pozwala na zwiększenie o 10–20% wydajności butenu-1, przy jednoczesnym zwiększeniu selektywności procesu.

Zastosowanie, jako środowiska reakcji, takich rozpuszczalników zawierających heteroatomy, jak proste etery, etylowy, metylowy, butylowy, metylobutyłowy, fenylowy, winylowy, alilowy, czterowodorofuran, pozwala — prawie 10-krotnie zwiększyć szybkość dimeryzacji, doprowadzić wydajność butenu-1 do 2–3 kg na 1 g alkoholany tytanowego i w pełni wyeliminować powstawanie butenów-2, wyższych olefin i polietylenu.

Stężenie katalizatora przy prowadzeniu procesu w środowisku rozpuszczalników zawierających tlen, może się wahać w przedziałach od 1.10^{-6} do 1.10^{-1} mola/l. Stosunki molowe składników katalizatora, również wahają się w szerokich przedziałach $Al/Ti = 2,0$ –2000. Jeśli molowe stosunki wybierają wartości niskie $Al/Ti < 2$, dimeryzacja nie zachodzi. Jako podstawowy składnik katalizatora przy dimeryzacji etylenu w środowisku rozpuszczalników zawierających heteroatomy, można stosować, zarówno kompleksowe $(RO)_2TiR' \cdot AlR'_2OR$ jak i poszczególne alkoholany tytanu $(OR)_2Ti$.

Zmniejszenie stężenia katalizatora do 1.10^{-4} – 1.10^{-5} mola/l pozwala na znaczne zwiększenie efektywności katalizatora do 20 000 mola butenu-1 na 1 mol $Ti(OR)_4$ przy innych niezmiennych warunkach.

Stwierdzono, że katalizator w eterze etylowym i czterowodorofuranie w temperaturach 20–40°C nie traci aktywności w ciągu dwóch dob. W niskich temperaturach od –40 do +20°C, dimeryzacja etylenu rozpoczyna się po długotrwałym okresie indukcyjnym, istnienie którego jest uwarunkowane reakcjami tworzenia się centrów aktywnych w układzie $Ti(OR)_4 - AlR'_3$. Podczas dimeryzacji etylenu na $(RO)_2TiR' \cdot AlR'_2OR - AlR'_3$ przy niezmiennych, innych warunkach, okres indukcyjny, charakteryzujący się brakiem reakcji dimeryzacji etylenu, ulega skróceniu lub ginie. W przedziale temperatur od +50 do +100°C okres indukcyjny praktycznie nie występuje i dimeryzacja rozpoczyna się od razu po zmieszaniu składników katalizatora.

Najlepsze wyniki, jeśli chodzi o szybkości dimeryzacji, wydajność butenu-1 i selektywność katalizatora otrzymuje się podczas dimeryzacji etylenu w środowisku eteru etylowego, w temperaturze 40–80°C pod ciśnieniem 2–12 atm etylenu i dla stosunków molowych Al/Ti równych 10–50.

W wymienionych warunkach szybkość dimeryzacji etylenu do butenu-1 dla stężenia $Ti(OR)_4$ równego 0,55 moli/l osiąga wartość 10 g/l min., wydajność butenu-1 wynosi 2500 g/g $Ti(OR)_4$, przy czym występuje całkowity brak produktów ubocznych: polietylenu, butenów-2 lub wyższych olefin.

Analogiczne wyniki otrzymuje się stosując, jako środowisko reakcji mieszaniny związków organicznych, zawierających heteroatomy, z węglowodarami lub ich pochodnymi zawierającymi chlor, jak np. eter etylowy + buten-1; eter etylowy + n-heptan, eter etylowy + chlorek etylu, czterowodorofuran + chlorek etylu itd.

Poniżej opisano najodpowiedniejszy wariant wykonania sposobu według wynalazku.

Dimeryzację etylenu w buten-1 (z wyjątkiem specjalknie omówionych przypadków) prowadzono

w stalowym, termostatowym reaktorze, zaopatrzonym w mieszadło z ekranowanym silnikiem, przy pomocy którego prowadzi się intensywne mieszanie masy reakcyjnej (około 1500 obr/min.).

Przed doświadczeniami z urządzenia w temperaturze 60°C wypompowuje się powietrze za pomocą pompy próżniowej aż do osiągnięcia ciśnienia poniżej 10^{-2} mm sł. Hg w ciągu 1 godziny, po czym urządzenie przedmuchuje się etylenem. Następnie wprowadza się do reaktora 0,2 l eteru etylowego, utrzymuje się żadaną temperaturę +40°C, wprowadza się do reaktora etylen w takiej ilości, aby w reaktorze utrzymywało się potrzebne ciśnienie etylenu 8,0 atm., a następnie kolejno wprowadza się 0,1937 g alkoholany $(C_4H_9O)_3 \cdot TiC_2H_5 \cdot Al(C_2H_5)_2 OC_4H_9$ i 3,05 g trójetyloglinu o stosunku Al/Ti równym 49,5.

Dimeryzację etylenu do butenu-1, która rozpoczyna się od razu po wprowadzeniu 3,05 g trójetyloglinu, prowadzi się pod stałym ciśnieniem, co osiąga się przez ciągłe doprowadzanie etylenu z butli do reaktora. Proces przeprowadza się w ciągu 250 minut, aż do całkowitego wypełnienia reaktora butenem-1. Reakcję dimeryzacji etylenu w buten-1 przerywa się przez dodanie do reaktora 20 ml alkoholu etylowego. Tworzący się buten-1 razem z rozpuszczalnikami i katalizatorem wydobywa się dolnym zaworem do zbiornika kolumny rektyfikacyjnej. Uzyskuje się 445 g butenu-1. Średnia szybkość dimeryzacji etylenu do butenu-1 wynosi 8,52 g/l. min przy wydajności 2330 g butenu na 1 g $Ti(OC_4H_9)_4$, co stanowi 14150 mola butenu-1 na mol $Ti(OC_4H_9)_4$. Nie stwierdzono obecności polietylenu, butenów-2 i wyższych olefin w produktach reakcji. Analizę produktów reakcji prowadzi się metodą chromatograficzną.

Inne cechy i zalety sposobu wytwarzania butenu-1 według wynalazku przedstawiają bliżej podane niżej przykłady wykonania tego sposobu.

Przykład I. Do reaktora stalowego o objętości 250 ml, zaopatrzonych w mieszadło śmigłowe o 1400 obrotach na minutę wprowadza się 100 ml heptanu, $3,5 \cdot 10^{-4}$ mola $(C_4H_9O)_3 \cdot Ti \cdot C_2H_5 \cdot Al(C_2H_5)_2 (OC_4H_9)$, podgrzewa się do temperatury 40°C, a następnie reaktor napełnia się etylenem aż do uzyskania ciśnienia 10 atm i przy pomocy smarownicy wprowadza się $5 \cdot 10^{-3}$ mola $Al(C_2H_5)_3$.

Reakcję dimeryzacji prowadzi się w ciągu dwóch godzin pod stałym ciśnieniem etylenu, a następnie przerywa się dodając 10 ml alkoholu etylowego. Zawartość wyższych olefin, określa się metodą chromatograficzną, a polimer przemywa się alkoholem etylowym i suszy do stałego ciężaru. Otrzymuje się 49,5 g butenu-1, 1,5 g wyższych olefin i 1,3 g polimeru. Wydajność butenu-1 wynosi 312 g na 1 g kompleksowego alkoholany tytanu. Wydajność produktów ubocznych wynosi 5,3% wagowych.

Przykład II. Analogicznie, jak w przykładzie I, dimeryzację etylenu w buten-1 prowadzi się w środowisku n-dekanu, w temperaturze 20°C, pod ciśnieniem etylenu 2,7 atm., w ciągu 96 minut. Otrzymany produkt zawiera 18 g butenu-1. Zawartość butenu-1, wyższych olefin i polimeru w

uzyskanym produkcie wynosi odpowiednio 97,5; 1,9 i 0,6% wagowych.

Przykład III. W analogicznych warunkach, jak w przykładzie II, jako alkoholany tytanu, stosuje się $(C_2H_5O)_3 \cdot TiC_2H_5 \cdot Al(C_2H_5)_2 (OC_2H_5)$. Po upływie 120 minut, otrzymuje się produkt, zawierający 22 g butenu-1. Zawartość butenu-1, wyższych olefin i polimeru wynosi odpowiednio 96,3%, 2,8% i 0,9% wagowych.

Przykład IV. Do szklanego reaktora o objętości 50 ml, wyposażonego w mieszadło magnetyczne, wprowadza się 20 ml n-heptanu, $0,1 \cdot 10^{-3}$ mola alkoholany tytanu o wzorze $(C_4H_9O)_3 \cdot TiC_2H_5 \cdot Al(C_2H_5)_2 (OC_4H_9)$, doprowadza się ciśnienie etylenu do 0,55 atm i w temperaturze 22°C dodaje się $0,38 \cdot 10^{-3}$ mola $Al(C_2H_5)_3$. Początkowa szybkość dimeryzacji wynosi 45,7 g/l. godz.

Przykład V. (porównawczy). W analogicznych warunkach, jak w przykładzie IV stosuje się znany alkoholany tytanu $Ti(OC_4H_9)_4$. Początkowa szybkość dimeryzacji wynosi 31,1 g/l. godz.

Przykład VI. W analogicznych warunkach, jak w przykładzie I prowadzi się dimeryzację etylenu w temperaturze 20°C, pod ciśnieniem etylenu 1,7 atm. w środowisku chlorku etylu. Jako alkoholany tytanu stosuje się $(C_4H_9CH_2O)_3 \cdot TiC_2H_5 \cdot Al(C_2H_5)_2 (OCH_2C_4H_9)$ a jako związek glinooorganiczny wprowadza się $Al(izo-C_4H_9)_3H$. Po upływie 120 minut uzyskuje się produkt, zawierający 12,8 g butenu-1; 0,2 g wyższych olefin i 0,3 g polimeru, co stanowi odpowiednio 96,25%, 1,5% i 2,25% wagowych.

Przykład VII (porównawczy). W warunkach analogicznych, jak w przykładzie VI stosuje się znany alkoholany tytanu $Ti(OCH_2C_4H_9)_4$. Otrzymuje się 8 g produktu, w którym buten-1 stanowi 88% wagowych, a wyższe olefiny i polimer 12% wagowych.

Przykład VIII. Do reaktora stalowego o objętości 250 ml wprowadza się 89 ml chlorku etylu, $5 \cdot 10^{-4}$ mola $Ti(OC_4H_9)_4$ i $2,5 \cdot 10^{-5}$ mola $(C_2H_5)_2 TiCl_2$. Doprowadza się ciśnienie do 3 atmosfer i w temperaturze 30°C wprowadza się $5 \cdot 10^{-3}$ mola $Al(C_2H_5)_3$. Po upływie 30 minut uzyskano 44,2 g butenu-1 i 0,8 g wyższych olefin i polimeru. Wydajność butenu-1 stanowi 260 g na 1 g $Ti(OC_4H_9)_4$, wyższych olefin i polietylenu 1,78% wagowych.

Przykład IX. W analogicznych warunkach, jak w przykładzie VIII, stosuje się $1,2 \cdot 10^{-4}$ mola $(C_5H_5)_2 TiCl_2$. Po upływie 90 minut uzyskuje się 47 g butenu-1 i 0,9 g wyższych olefin i polimeru. Wydajność butenu-1 stanowi 276 g/g $Ti(OC_4H_9)_4$, a produktów ubocznych 1,87% wagowych.

Przykład X. W warunkach, jak w przykładzie VIII, stosuje się $5 \cdot 10^{-4}$ mola $(C_5H_5)_2 TiCl_2$. Po upływie 90 minut otrzymuje się 32 g butenu-1 i 0,7 g wyższych olefin i polimeru. Wydajność butenu-1 stanowi 187 g na 1 g $Ti(OC_4H_9)_4$, a produktów ubocznych 2,14% wagowych.

Przykład XI. Do stalowego reaktora o objętości 250 ml wprowadza się 100 ml chlorku etylu i w temperaturze 20°C doprowadza się etylen, do

ność butenu-1 wynosi 1500 g/g $Ti(OC_4H_9)_4$, co stanowi 8850 mola butenu-1 na mol $Ti(OC_4H_9)_4$. W produktach reakcji nie występują cis- i trans-buteny-2, wyższe olefiny i polietylen.

Przykład XXIX. Do reaktora stalowego wprowadza się 200 ml eteru etylowego, 0,1875 czterobutoksytytanu i dwuetapowo z przerwą 30 minutową 0,2 g + 2,26 g trójetyloglinu o stosunku Al/Ti równym 39,2. W temperaturze 60°C i pod ciśnieniem etylenu 16,0 atm. w ciągu 314 minut uzyskuje się 364 g butenu-1. Przy czym po upływie 4 godzin od rozpoczęcia, reakcję przerywa się, a następnie po upływie 16 godzin postępowanie wznowia się. Średnia prędkość dimeryzacji równa jest 5,8 g/l. min., wydajność 11800 mola butenu-1 na mol $Ti(OC_4H_9)_4$, lub 1940 g butenu-1 na 1 g $Ti(OC_4H_9)_4$. Produktów ubocznych nie wykryto.

Przykład XXX. Do reaktora wprowadza się 200 ml eteru etylowego, 0,1875 g $Ti(OC_4H_9)_4$ i 3,11 g trójetyloglinu o stosunku Al/Ti równym 49,6. W temperaturze 40°C, ciśnieniu etylenu 8,0 atm. w ciągu 250 minut uzyskuje się 435 g butenu-1. Średnia prędkość dimeryzacji wynosi 8,5 g/l. min., wydajność 2320 g na 1 g $Ti(OC_4H_9)_4$, co stanowi 14100 moli butenu-1 na mol $Ti(OC_4H_9)_4$. Selektywność 100%.

Przykład XXXI. Do reaktora stalowego wprowadza się 200 ml eteru winylowobutyłowego, 5,2 czterobutoksytytanu i 17,2 g $Al(C_2H_5)_3$. W ciągu 6 godzin w temperaturze 60°C i ciśnieniu etylenu równym 12 atm. Otrzymuje się 40 g butenu-1.

Przykład XXXII. Do reaktora wprowadza się 200 ml czterowodorofuranu; 0,36 g czterobutoksytytanu i 5 g trójetyloglinu. W temperaturze 60°C i ciśnieniu etylenu 12 atm. W ciągu 10 godzin uzyskuje się 32 g butenu-1.

Przykład XXXIII. Do reaktora wprowadza się 50 ml butenu-1; 40 ml eteru etylowego, 0,17 g czterobutoksytytanu i 0,37 g trójetyloglinu. W temperaturze 60°C i ciśnieniu 8,0 atm. w ciągu 6,5 godzin otrzymuje się 95 g butenu-1. Po upływie 16 godzin postępowanie kontynuuje się pod ciśnieniem 15 atm. W ciągu 1 godziny w temperaturze 60°C uzyskano jeszcze 25 g butenu-1. Nie stwierdzono obecności cis-, trans-butenów-2, oligomerów etylenu i polietylenu w produktach reakcji. Wydajność butenu-1 wynosi 900 g/g $Ti(OC_4H_9)_4$.

Przykład XXXIV. Do reaktora wprowadza się 50 ml eteru etylowego, 50 ml chlorku etylu, 0,17 g czterobutoksytytanu i 1,14 g trójetyloglinu. W temperaturze 60°C i ciśnieniu 8,0 atm. w ciągu 60 minut otrzymuje się 6,0 g butenu-1. Selektywność 100%.

Przykład XXXV. Do reaktora wprowadza się

200 ml eteru etylowego, 0,204 g czterobutoksytytanu i 10 g wodoru dwuizobutyloglinowego. W temperaturze 60°C i ciśnieniu 7,3 atm. W ciągu 109 minut uzyskuje się 141 g butenu-1. Nie stwierdzono w produktach reakcji obecności cis- trans-butenów-2, oligomerów etylenu i polietylenu.

Przykład XXXVI. Do reaktora wprowadza się 200 ml eteru fenyłowego, 0,5 g czterobutoksytytanu, 3,2 g trójetyloglinu o stosunku Al/Ti równym 20. W temperaturze +60°C, ciśnieniu etylenu 5,0 atm. w ciągu 52,5 minut uzyskuje się 150 g butenu-1. Wydajność wynosi 300 g butenu-1 na 1 g czterobutoksytytanu lub 1910 mola butenu-1 na mol $Ti(OC_4H_9)_4$. Selektywność wynosi 100%.

Przykład XXXVII. Do reaktora wprowadza się 200 ml eteru metylowofenyłowego (anizolu), 0,1875 g czterobutoksytytanu i 2,55 g trójetyloglinu o stosunku Al/Ti równym 40. W temperaturze 40°C i ciśnieniu etylenu 8,0 atm. w ciągu 240 minut otrzymuje się 307,5 g butenu-1. Wydajność butenu-1 stanowi 1640 g na 1 g $Ti(OC_4H_9)_4$. Selektywność wynosi 100%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania butenu-1 na drodze dimeryzacji etylenu w rozpuszczalniku organicznym w obecności kompleksowego katalizatora metalo-organicznego, składającego się z alkoholatu tytanu i glinoorganicznych związków o ogólnym wzorze AlR_3 lub AlR_2H , **znamienny tym**, że stosuje się jako alkoholaty tytanu związki o ogólnym wzorze $(RO)_3TiR'AlR''_2(OR)$, w którym R oznacza alkilowy rodnik węglowodorowy o 2-4 atomach węgla, R' ma znaczenie podane dla R lub oznacza atom wodoru, a R'' ma znaczenie podane dla R, albo łącznie z modyfikatorem, takim jak N-fenyl- β -naftyloamina, metafenylenodwuamina, dwuchlorek dwucyklopentadienylotytanowy lub tlen, stosuje się jako alkoholaty tytanu związki o ogólnym wzorze $Ti(OR)_4$, w którym R ma wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się n-heptan, n-dekan, toluen, chlorek etylu, eter etylowy, eter winylowo-butyłowy, eter metylowofenyłowy, eter fenyłowy, czterowodorofuran, mieszaninę heptanu z chlorkiem etylu, mieszaninę eteru etylowego z butenem-1, mieszaninę eteru etylowego z chlorkiem etylu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 mol związku alkiloglinowego wprowadza się dodatek 0,05—2,0 mola dwuchlorku dwucyklopentadienylotytanowego, tlenu metafenylenodwuaminy lub N-fenyl- β -naftyloaminy.