



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 117 012** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) МПК⁶ **C 08 F 10/02, C 07 C 2/32, 2/30**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

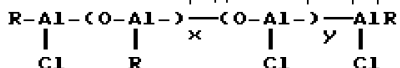
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97109809/04, 26.06.1997
 (46) Дата публикации: 10.08.1998
 (56) Ссылки: US, 4855525 A, 08.08.86. SU, 1042701 A, 23.09.83.

(71) Заявитель:
 Институт химической физики в Черноголовке
 РАН (RU),
 Акционерное общество "Линде" (DE)
 (72) Изобретатель: Матковский П.Е.(RU),
 Муссали Георг (DE), Бельт Хайнц (DE), Фритц
 Петер-Маттиас (DE)
 (73) Патентообладатель:
 Институт химической физики в Черноголовке
 РАН (RU),
 Акционерное общество "Линде" (DE)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ЛИНЕЙНЫЕ АЛЬФА-ОЛЕФИНЫ.

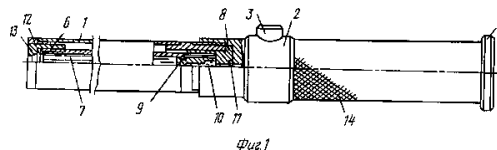
(57) Реферат:
 Изобретение относится к разработке каталитической системы для олигомеризации этилена в альфа-олефины и может найти применение в химической и нефтехимической промышленности. Разработана каталитическая система для олигомеризации этилена в линейные альфа-олефины (ЛАО), включающая карбоксилат циркония $(RCOO)_mZrCl_{4-m}$, смесь $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$ с алкилалюмоксанхлоридом общей формулы:



и основание Льюиса - стабильный нитроксильный радикал (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил или дитретбутилнитроксил) при следующем атомном соотношении Zr: Al: N = 1:(10-1000):(0.01-1.0), где m, n, x и y - целые или дробные числа, выбранные из интервала значений $1 \leq m \leq 4$, $1 \leq n \leq 2$, $0 \leq x \leq 10$,

$0 < y < 10$, а R - ненасыщенный (винильный, 2-пропенильный, ацетиленильный, циклопентадиенильный) или ароматический (фенильный, толильный, нафтильный, инденильный или флюоренильный) углеводородный радикал, в котором кратная связь или ароматический фрагмент сопряжены с COO-группой.

Включение в каталитическую систему упомянутых карбоксилатов циркония, алкилалюмоксанхлорида и стабильного нитроксильного радикала обеспечило повышение ее производительности и селективности и привело к полному исключению полимерообразования в процессе олигомеризации этилена в ЛАО. 4 з. п. ф-лы, 3 табл.



RU 2 117 012 C1

RU 2 117 012 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 117 012** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 10/02, C 07 C 2/32, 2/30**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97109809/04, 26.06.1997

(46) Date of publication: 10.08.1998

(71) Applicant:
 Institut khimicheskoy fiziki v Chernogolovke
 RAN (RU),
 Aktsionerное obshchestvo "Linde" (DE)

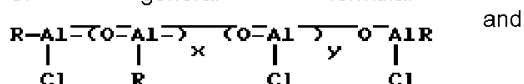
(72) Inventor: Matkovskij P.E.(RU),
 Mussali Georg (DE), Bel't Khajnts (DE), Fritts
 Peter-Mattias (DE)

(73) Proprietor:
 Institut khimicheskoy fiziki v Chernogolovke
 RAN (RU),
 Aktsionerное obshchestvo "Linde" (DE)

(54) CATALYST SYSTEM FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE INTO LINEAR ALPHA-OLEFINS

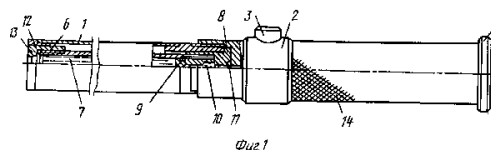
(57) Abstract:

FIELD: chemical and petrochemical industries. SUBSTANCE: invention comprises catalyst system for oligomerization of ethylene into linear alpha-olefins (LAO) comprising zirconium carboxylate ((RCOO)_mZrCl_{4-m}), mixture of (C₂H₅)_nAlCl_{3-n} with alkylaluminum chloride of general formula:



and Lewis base is stable nitroxyl radical (2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl or di-tert-butyl nitroxyl, Zr:Al:N atomic ratio being 1:(10-1000):(0.01-1.0) wherein m,n and y are integers or fractional numerals selected from range of values of 1<=m<=1, 1<=n<=2, 0<= x<= 10, 0<y<10, and R is

unsaturated (vinyl, 2-propenyl, acetylenyl, cyclopentadienyl) or aromatic (phenyl, tolyl, naphthyl, indenyl or fluorhenyl) hydrocarbon radical in which multiple bond or aromatic fragment is conjugated with COO group. Inclusion of said zirconium carboxylates, alkylaluminum chloride and stable nitroxyl radical into catalyst system make it possible to increase its efficiency and selectivity and polymer formation is completely avoided during oligomerization of ethylene into LAO. EFFECT: improved properties of the catalyst system. 5 cl, 17 ex, 3 tbl



RU 2 117 012 C1

RU 2 117 012 C1

Изобретение относится к химии, конкретно к комплексным металлоорганическим каталитическим системам (катализаторам) для олигомеризации этилена в высшие линейные альфа-олефины (ЛАО).

5 Продукты олигомеризации этилена - ЛАО C₄-C₃₀ используются в качестве исходного сырья при получении бытовых моющих препаратов, флотореагентов, эмульгаторов, компонентов смазочно-охлаждающих и бурильных жидкостей, пластификаторов, различных типов присадок, синтетических низкозастывающих масел, полимеров и сополимеров, мономеров, депрессоров нефтей и нефтепродуктов, высших алкиламинов, высших алюминийорганических соединений, высших алкилароматических углеводов, высших жирных спиртов и карбоновых кислот, альфа-оксидов олефинов, теплоносителей, а также при получении компонентов различных композиций на основе ЛАО C₂₀-C₃₀: мастик, герметиков, покрытий.

Изобретение может найти применение в химической и нефтехимической промышленности на заводах по производству ЛАО с применением комплексных металлоорганических катализаторов.

Известен катализатор олигомеризации этилена в ЛАО C₄-C₃₀, который включает четыреххлористый цирконий и алюминийорганическое соединение (C₂H₅)_nAlCl_{3-n}, где n - целое или дробное число из интервала значений 1 < n < 2 [US 4486615, 4783573].

Олигомеризацию этилена на известном катализаторе осуществляют в среде углеводородных растворителей при температурах 100-150°C и повышенных давлениях 4-8 МПа. Главными недостатками известного катализатора являются плохая растворимость ZrCl₄ в углеводородных растворителях, жесткие условия функционирования катализатора и относительно низкая его селективность. В ходе олигомеризации этилена наряду с ЛАО под действием этого катализатора образуется большое количество воскообразного и до 3,0 мас. % высокомолекулярного полиэтилена.

Известен также усовершенствованный вариант этого катализатора, который включает циркониевую соль карбоновой кислоты общей формулы (RCOO)_mZrCl_{4-m} и алюминийорганическое соединение (C₂H₅)_nAlCl_{3-n}, где m и n - целые или дробные числа из интервала значений 1 ≤ m ≤ 4, 1 ≤ n ≤ 2, а R - линейная или разветвленная алкильная (алифатическая) группа, содержащая от 3 до 16 атомов углерода [SU 1042701, 23.09.83].

Циркониевые соли карбоновых кислот (RCOO)_mZrCl_{4-m} хорошо растворимы в среде углеводородных растворителей.

Олигомеризацию этилена в ЛАО на этой каталитической системе проводят в среде толуола при температурах 60-80°C и давлениях этилена 2-4 МПа. Концентрацию указанного соединения циркония в толуоле в реакторе олигомеризации этилена изменяют в пределах от 0,5 до 1,56 ммоль/л. Мольное соотношение Al/Zr в каталитической системе варьируют от 10 до 50.

Этилен и толуол перед олигомеризацией этилена на известной каталитической системе

необходимо подвергать глубокой очистке и осушке. Попадание в реактор в процессе олигомеризации этилена следов воды вместе с этиленом или толуолом приводит к алкилированию толуола и к снижению селективности каталитической системы по ЛАО.

Основным недостатком известной каталитической системы (RCOO)_mZrCl_{4-n} + (C₂H₅)_nAlCl_{3-n} является то, что она, также как и другие известные каталитические системы, в процессе олигомеризации этилена приводит к образованию не только ЛАО C₄-C₃₀, но и высокомолекулярного волокнообразного полиэтилена. Содержание (доля) полиэтилена в продуктах превращения этилена под действием рассматриваемой каталитической системы зависит от мольного соотношения ее компонентов, от условий олигомеризации и может изменяться от 0,01 до 1,5 мас. % в расчете на превращенный в продукты этилен. Образование ЛАО и высокомолекулярного полиэтилена в процессе олигомеризации этилена на упомянутых каталитических системах свидетельствует о том, что все они являются бифункциональными, т. е. содержат по два одинаковых по природе кинетически не идентичных активных центра. На одном из них образуются ЛАО, а на другом - полиэтилен.

Образование полиэтилена в процессе олигомеризации этилена в ЛАО на известной каталитической системе снижает ее селективность и приводит к усложнению технологического оформления процесса олигомеризации.

Другим недостатком известной каталитической системы является относительно низкая ее производительность в процессе олигомеризации. Это обуславливает высокий расход дорогостоящего карбоксилата циркония (более 0,1 г циркония на 1 кг полученных ЛАО).

Наиболее близкой к изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является каталитическая система для олигомеризации этилена в ЛАО C₄-C₃₀, которая включает четыреххлористый цирконий, алюминийорганическое соединение (C₂H₅)_nAlCl_{3-n} и основание Льюиса [US 4855525, 08.08.89].

В качестве основания Льюиса используют сложные эфиры RCOOR' при мольном соотношении RCOOR'/ZrCl₄ = 2, где R - R' - алкил, арил, аралкил или алкаркил C₁-C₃₀.

Сложные эфиры способствуют растворению четыреххлористого циркония в среде углеводородных растворителей.

Олигомеризацию этилена на этой каталитической системе осуществляют при температурах 80-120°C и давлениях 4-8 МПа. Под действием этого катализатора в процессе олигомеризации этилена в ЛАО также образуется высокомолекулярный полиэтилен.

Главными недостатками этого катализатора являются жесткие условия его функционирования и полимерообразование.

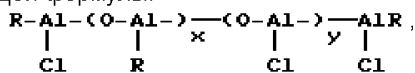
Задачей настоящего изобретения являлось создание каталитической системы, применение которой в качестве катализатора олигомеризации этилена в ЛАО позволило бы полностью устранить полимерообразование и одновременно привело бы к снижению

удельного расхода карбоксилата циркония (расхода циркония в расчете на 1 кг полученных ЛАО).

Поставленная задача достигается тем, что олигомеризацию этилена в ЛАО C₄-C₃₀ предложено проводить на четырехкомпонентной каталитической системе, которая включает соединение циркония, смесь двух соединений алюминия и основание Льюиса.

В качестве соединения циркония созданная каталитическая система содержит карбоксилат циркония общей формулы (RCOO)_mZrCl_{4-m}, где R - ненасыщенный или ароматический углеводородный радикал, в котором кратная связь или ароматический фрагмент сопряжены с COO-группой, а m - целое или дробное число, выбранное из интервала 1 ≤ m ≤ 4. Конкретно R представляет собой винильную (CH₂=CH-), 2-пропенильную (CH₂=C-CH₃), ацетиленильную (CH≡C-), фенильную, толильную, нефтильную, циклопентадиенильную, инденильную или флюоренильную группы.

Смесь двух соединений алюминия в каталитической системе представляет собой смесь (C₂H₅)_nAlCl_{3-n}, где n - целое или дробное число, выбранное из интервала значений 1 ≤ n ≤ 2, с алкилалюмоксанхлоридом общей формулы:

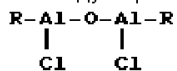


в котором

R - метил, этил, пропил, бутил, изобутил, а x и y - целое или дробное число, выбранное из интервала значений 0 ≤ x ≤ 10, 0 ≤ y ≤ 10.

В действительности оба упомянутых соединения алюминия могут также представлять собой смесь двух или более соединений. Именно этому случаю соответствуют дробные значения n, x и y. В частности, соединение (C₂H₅)_nAlCl_{3-n} представляет собой смеси (C₂H₅)₂AlCl и C₂H₅AlCl₂ с различным соотношением компонентов.

Аналогичная, но еще более сложная ситуация имеет место и в случае алкилалюмоксанхлорида. Простейший алкилалюмоксанхлорид соответствует случаю x = y = 0. Из общей формулы видно, что при таких значениях x и y алкилалюмоксанхлорид имеет следующее строение:



В большинстве других случаев x ≠ y и алкилалюмоксанхлорид также представляет собой смесь не менее чем двух соединений.

Предпочтительными являются смеси соединений алюминия при n=2 и x=y=5. Включение в каталитическую систему алкилалюмоксанхлорида обеспечивает существенное повышение ее удельной производительности.

В качестве основания Льюиса в созданную каталитическую систему входит нитроксильный радикал, а именно 2.2.6.6.-тетраметилпиперидин-1-оксил или дитретбутилнитроксил. При низких концентрациях в растворе (ниже, чем концентрация карбоксилата циркония) нитроксильный радикал селективно реагирует с активными центрами полимеризации и

таким образом полностью предотвращает полимерообразование. При более высоких концентрациях нитроксильного радикала происходит взаимодействие его и с активными центрами олигомеризации этилена в ЛАО. Это приводит к снижению активности и производительности каталитической системы олигомеризации этилена в ЛАО. Именно этими факторами определяются граничные значения мольного соотношения между нитроксильным радикалом (RNO) и карбоксилатом циркония: RNO • / (RCOO)_mZrCl_{4-m} = 0,01-1,0.

Таковыми же факторами в каталитической системе определяются граничные и оптимальные атомные соотношения Al/Zr. При атомных соотношениях Al/Zr < 10 каталитическая система в процессе олигомеризации этилена в ЛАО не активна. При атомных соотношениях Al/Zr > 1000 из-за резкого возрастания скорости передачи цепи на алюминийорганическое соединение вместо протекания олигомеризации этилена в ЛАО происходит каталитическая теломеризация этилена алкилалюминийхлоридами с образованием высших алкилалюминийорганических соединений. Предпочтительными являются атомные соотношения Al/Zr в катализаторе, равные 20-500.

Оптимальные результаты по активности, производительности и селективности разработанной каталитической системы получены при концентрации карбоксилата циркония 0,005-0,25 г/л (0,01 - 0,5 ммоль/л) при температурах 60-80°C и давлении этилена 2 МПа.

Выход ЛАО в указанных условиях достигает 1000 кг/г циркония в каталитической системе за 90 мин, а расход циркония снижается до 0,6-2,5 г/т ЛАО. Полиэтилен в оптимальных условиях олигомеризации вообще не образуется. Обусловлено это, видимо, тем, что восстановительные процессы, приводящие к образованию активных центров полимеризации в разработанной каталитической системе, протекают с низкой скоростью.

Повышение удельной активности и производительности разработанной каталитической системы, как и в случае высокоэффективных металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов, достигается благодаря тому, что входящий в ее состав алкилалюмоксанхлорид выполняет функции олигомерного носителя активных центров олигомеризации этилена. Повышению удельной активности и производительности благоприятствует также повышение общей концентрации алюминийорганических соединений в растворе.

Побочные процессы алкилирования толуола, изомеризации ЛАО; катионной димеризации этилена, олигомеризации и соолигомеризации ЛАО в ходе олигомеризации этилена на разработанной каталитической системе практически не имеют места. Этому благоприятствует то, что разработанная каталитическая система не содержит сильных кислот Льюиса. Благодаря этому селективность каталитической системы и процесса олигомеризации по ЛАО в оптимальных условиях олигомеризации

превышает 98 мас. %.

Продукты олигомеризации этилена представляют собой смесь гомологов олефинов C_4-C_{30} с четным числом атомов углерода в молекуле. Варьирование состава каталитической системы и условий олигомеризации позволяет в широких пределах регулировать характеристики молекулярно-массового распределения и фракционный состав получаемых продуктов.

Олигомеризацию этилена в ЛАО осуществляют в термостатированном реакторе из нержавеющей стали 1X18H9T при интенсивном перемешивании реакционной массы с помощью экранированного электродвигателя и мешалки лопастного типа (~1500 об/мин). Перед началом опыта очищенный реактор сушат при 80°C в вакууме (~ 10^{-3} мм рт.ст.), а затем заполняют и продувают этиленом. Этилен и растворитель перед олигомеризацией подвергают глубокой очистке и осушке. Компоненты каталитической системы растворяются в применяемом углеводородном растворителе в специальных стеклянных сосудах-мерниках и смешиваются между собой непосредственно в реакторе олигомеризации.

В начале в охлажденный до 20-30°C через рубашку реактор в атмосфере этилена загружают растворитель, с помощью термостата устанавливают заданную температуру, вводят в реактор этилен при перемешивании растворителя до достижения заданного давления и после этого с помощью шприца-дозатора последовательно вводят в реактор растворы двух алюминийорганических соединений, а затем - смесь растворов карбоксилата циркония и нитроксильного радикала в применяемом растворителе. Момент ввода в реактор раствора карбоксилата циркония принимают за начало олигомеризации.

Процесс олигомеризации осуществляют при постоянном давлении, что достигают путем непрерывной подачи этилена в реактор по мере расходования его в ходе олигомеризации. Реакцию олигомеризации прерывают введением в реактор 20 мл пятипроцентного раствора NaOH при интенсивном перемешивании. После этого хроматографическим методом производят анализ газовой фазы с целью определения состава и количества бутена-1, понижают давление до 0,1 МПа, продукты реакции выгружают из реактора и исследуют их методами дистилляции, газожидкостной хроматографии и инфракрасной спектроскопии. Характеристики молекулярно-массового распределения и фракционный состав синтезированных ЛАО количественно определяют хроматографическим методом на приборе ЛХМ 8-МД с ионизационно-пламенным детектором в режиме программирования температуры от 20 до 320°C с использованием полутораметровой колонки, заполненной силанизированным хроматоном NOW (0,25-0,40 мм) с 15% апиезона L.

Синтез карбоксилатов циркония и алкилалюмоксанхлоридов, а также последующую их очистку производят известными методами.

Составы разработанных каталитических систем, условия их применения в процессе

олигомеризации, а также их производительность, селективность и основные характеристики получаемых ЛАО демонстрируются, но не исчерпываются следующими примерами:

5 Пример 1 (контрольный). В реактор загружают 0,4 л толуола, устанавливают температуру 80°C, насыщают толуол этиленом при давлении 2,0 МПа, а затем вводят в реактор в 20 мл толуола 0,14 г циркониевой соли изомаляной кислоты и 0,675 г сесквиэтилалюминийхлорида ($Al/Zr=17,3$). Длительность олигомеризации 60 мин. В процессе олигомеризации образуется 661,8 г ЛАО и 0,2 г (0,03 мас. %) полиэтилена. Средняя скорость олигомеризации 30,1 г/л·мин. Выход ЛАО 4,73 кг на 1 г карбоксилата циркония, что соответствует выходу 22,3 кг ЛАО на 1 г циркония. Расход циркония 0,045 г/кг ЛАО. Эффективность каталитической системы 17700 моль ЛАО на 1 моль карбоксилата циркония. Селективность по различным типам олефинов, %: $CH_2=CH$ - 98; транс- $CH=CH$ - 1,0; $CH_2=C$ - 1,0. Фракционный состав ЛАО, мас. %: (C_4-C_8) 45,8; ($C_{10}-C_{20}$) 45,5; ($C_{22}-C_{30}$) 8,7; M_n - 114,4; M_w 159,4; $M_w/M_n=1,393$.

25 Пример 2. В реактор загружают 0,4 л толуола, устанавливают температуру 80°C, насыщают толуол этиленом при давлении 2,0 МПа, а затем вводят в реактор в 20 мл толуола 0,04 г (0,1055 ммоль) циркониевой соли акриловой кислоты ($m=4$), 0,42 г (3,485 ммоль) диэтилалюминийхлорида ($n=2$) в 10 мл толуола, 0,735 г (3,419 ммоль) этилалюмоксанхлорида с $x=y=0$ в 20 мл толуола и 1,646 мг (0,01055 ммоль) 2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-оксила в 10 мл толуола. $Al/Zr=97,85$; $Ni/Zr=0,1$. Длительность олигомеризации 60 мин. В процессе олигомеризации образуется 426,4 г ЛАО. Полиэтилен не образуется. Средняя скорость олигомеризации 15,45 г/л·мин. Выход ЛАО 10,66 кг/г карбоксилата циркония или 44,42 кг в расчете на 1 г циркония в каталитической системе. Расход циркония 0,022 г/кг ЛАО.

Характеристики ММР ЛАО: $M_n=108$ г/моль; $M_w=141,5$ г/моль, $\gamma=1,31$.

45 Эффективность каталитической системы 37420 моль ЛАО на моль карбоксилата циркония.

Селективность по различным типам олефинов, %: $CH_2=CH$ - 98,5; транс- $CH=CH$ - 0,5; $CH_2=C$ - 1,0.

50 Фракционный состав ЛАО, мас. %: (C_4-C_8) 52,0; ($C_{10}-C_{20}$) 45,9; ($C_{22}-C_{30}$) 2,1.

Пример 3. В реактор загрузили 0,4 л толуола и каталитическую систему, включающую 0,056 г (0,1687 ммоль) диметакрилатцирконийдихлорида ($m=2$) в 20 мл толуола, 0,65 г (5,25 ммоль) сесквиэтилалюминийхлорида ($n=1,5$) в 10 мл толуола, 1,14 г (1,219 ммоль) этилалюмоксанхлорида с $x=y=5$ (молекулярная масса 935,5 г/моль) в 20 мл толуола и 2,07 мг (0,01327 ммоль) 2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-оксила в 10 мл толуола. $Al/Zr=1178$; $Ni/Zr=0,079$.

Олигомеризацию осуществляют в тех же условиях, что и в примере 1. Длительность олигомеризации 60 мин. Получено 362,1 г

ЛАО. Полиэтилен в продуктах реакции отсутствовал. Выход ЛАО 6,5 кг/г карбоксилата циркония или 23,7 кг ЛАО/г циркония в катализаторе. Расход циркония 0,042 г/кг ЛАО. Характеристики молекулярно-массового распределения ЛАО: $M_n=96,3$; $M_w=119,4$; $\gamma = 1,24$.

Эффективность каталитической системы 26246 моль ЛАО на моль карбоксилата циркония.

Селективность по различным типам олефинов, %: $CH_2=CH$ - 97,7; транс- $CH=CH$ - 1,0; $CH_2=C$ - 1,2. Фракционный состав ЛАО, мас. %: (C_4-C_8) 61,4; ($C_{10}-C_{20}$) 37,8; ($C_{22}-C_{30}$) 0,8.

Примеры 4-17. Олигомеризацию этилена в ЛАО на каталитических системах, включающих карбоксилат циркония, $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$, алкилалюмоксанхлорид и нитроксильный радикал проводят так же, как и в примере 2. Природа компонентов катализатора, загрузка их в реактор, условия осуществления и показатели процесса олигомеризации этилена в ЛАО в среде толуола (0,46 л) при давлении 2,0 МПа на указанной каталитической системе, а также характеристики образующихся ЛАО и эффективность каталитических систем приведены в табл. 1-3.

Источники информации

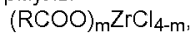
1. Патент США 4486615. Chem. Abstr. 1985. v. 103. 149940 p.
2. Патент США 4783573
3. Авторское свидетельство СССР 1042701 от 19.07.1978;
4. Патент США 4855525 - прототип.

Формула изобретения:

1. Каталитическая система для олигомеризации этилена в линейные альфа-олефины, включающая соединение циркония, соединения алюминия и основание Льюиса, отличающаяся тем, что она в

качестве соединения циркония содержит карбоксилат циркония, в качестве соединения алюминия - смесь $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$ с алкилалюмоксанхлоридом, где $1 \leq n \leq 2$, и в качестве основания Льюиса - стабильный нитроксильный радикал при следующем атомном соотношении Zr : Al : N = 1 : (10 - 1000) : (0,01 - 1,0).

2. Система по п.1, отличающаяся тем, что она включает карбоксилат циркония общей формулы



где R - ненасыщенный или ароматический углеводородный радикал, в котором кратная связь или ароматический фрагмент сопряжены с COO - группой;

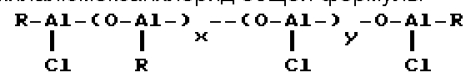
m - целое или дробное число, выбранное из интервала $1 \leq m \leq 4$.

3. Система по пп.1 и 2, отличающаяся тем, что в карбоксилате циркония $(RCOO)_mZrCl_{4-m}$, R представляет собой радикал, выбранный из группы, включающей винил $(CH_2 = CH-)$,

ацетиленил $2\text{-пропенил } (CH_2 = C \overset{|}{\text{CH}}_3)$,

$(C \equiv C)$, фенил, толил, нафтил, циклопентадиенил, инденил или флюоренил.

4. Система по пп. 1 - 3, отличающаяся тем, что она содержит алкилалюмоксанхлорид общей формулы



где R - метил, этил, пропил, бутил, изобутил;

x и y - целое или дробное число, выбранное из интервала значений $0 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 10$.

5. Система по пп.1 - 4, отличающаяся тем, что в качестве нитроксильного радикала она включает 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил или ди-трет-бутилнитроксил.

Таблица I

№ при- мера	Соединение циркония					(C ₂ H ₅) _n AlCl _{3-n}					Алкилалюмоксанхлорид					ΣAl	
	Строение R	m	загрузка			n	г	г	моль	моль	алкил	x	y	г	ммоль	ΣAl	Zr
			г	г	моль												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
4	HC≡C-	3	0.035	0.1036	1.5	0.53	4.283	C ₂ H ₅ ⁻	0	0	0.735	3.1419	102				
5	C ₆ H ₅ ⁻	2	0.015	0.0371	1.5	0.53	4.283	C ₂ H ₅ ⁻	10	10	1.820	1.068	749				
6	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ ⁻	1	0.076	0.2285	2.0	0.64	5.311	C ₂ H ₅ ⁻	3	5	0.212	0.2625	34.7				
7	цикло-C ₅ H ₅ ⁻	2	0.062	0.1631	2.0	0.64	5.311	C ₂ H ₅ ⁻	2	7	0.271	0.3036	53.0				
8	нафтил-	2	0.127	0.5355	2.0	0.34	2.748	1-C ₄ H ₉	0	0	0.530	2.078	12.9				
9	C ₆ H ₅ ⁻	2	0.015	0.0371	1.0	0.41	3.228	CH ₃ ⁻	5	5	0.670	0.785	3419				
10	C ₆ H ₅ ⁻	3	0.019	0.0388	2.0	0.46	3.8174	C ₂ H ₅ ⁻	4	6	0.296	0.345	205				
11	C ₆ H ₅ ⁻	4	0.023	0.0400	1.5	0.53	4.283	1-C ₄ H ₉	6	3	1.17	1.176	430				
12	CH ₂ =C(CH ₃) ⁻	2	0.011	0.033	2.0	1.36	11.286	1-C ₄ H ₉	2	7	1.52	1.563	863				
13	CH ₂ =C(CH ₃) ⁻	2	0.011	0.033	2.0	1.36	11.286	C ₂ H ₅	4	7	1.84	1.775	1041				
14	CH ₂ =C(CH ₃) ⁻	4	0.047	0.109	1.5	0.135	1.09	CH ₃ ⁻	5	5	0.36	0.422	56.4				
15	CH ₂ =C(CH ₃) ⁻	4	0.096	0.223	1.5	0.135	1.09	CH ₃ ⁻	0	0	0.54	3.158	33.2				
16	CH ₂ =C(CH ₃) ⁻	4	0.148	0.343	1.5	0.403	3.257	CH ₃ ⁻	5	0	0.16	0.347	16.6				
17	CH ₂ =C(CH ₃) ⁻	4	0.148	0.343	1.5	0.403	3.257	CH ₃ ⁻	2	2	0.20	0.45	17.4				

Таблица 2

№ при- ме- ра	Нитроксильный радикал		N Zr	T, °C	t, мин	В ы х о д Л а о				Вы- ход ПЭ, мас %	Рас- ход Zr, г/кг ЛАО	
	строе- ние	мг				ммоль	г	кг/г ZrX ₄	кг/г Zr			моль
Г	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
4	TEMPO	1.8	0.0115	0.111	80	60	403.7	11.53	42.82	3.874	0	0.023
5	TEMPO	1.8	0.0115	0.31	80	60	216.2	14.41	64.04	2.562	0	0.016
6	TEMPO	3.2	0.0205	0.090	80	60	443.0	5.82	21.30	3.649	0	0.047
7	TEMPO	3.2	0.0205	0.126	80	60	307.3	4.96	20.70	2.715	0	0.048
8	TEMPO	3.2	0.0205	0.088	80	60	473.7	3.73	9.72	3.802	0	0.103
9	TEMPO	0.7	0.0045	0.121	80	60	144.2	9.61	42.71	1.283	0	0.023
10	TEMPO	0.7	0.0045	0.116	80	60	163.4	8.60	46.28	1.579	0	0.022
11	TEMPO	1.2	0.0077	0.192	80	60	104.5	4.54	28.70	0.916	0	0.035
12	DTBN	1.1	0.008	0.244	80	60	47.6	4.33	15.87	0.460	0	0.063
13	TEMPO	5.2	0.0333	1.01	60	60	4.2	0.38	1.40	0.040	0	0.714
14	TEMPO	1.16	0.0744	0.682	40	60	56.7	1.210	5.72	0.577	0	0.175
15	TEMPO	4.7	0.030	0.135	80	60	391.0	4.073	19.27	4.227	0	0.052
16	TEMPO	5.1	0.0326	0.0953	80	60	430.0	2.905	13.78	3.622	0	0.072
17	TEMPO	0.5	0.0032	0.0093	95	60	442.1	2.987	14.16	4.945	0	0.071

RU 2117012 C1

RU 2117012 C1

Таблица 3

№ при- ме- ра	Селективность, мол. %			Фракционный состав ЛАО, мас. %			Характеристики ММР ЛАО			Эф- фек- тив- ность, МОЛЬ ЛАО — МОЛЬ ZrX ₄
	CH ₂ =CH-	транс- -CH=CH-	CH ₂ =C\	C ₄ -C ₈	C ₁₀ -C ₂₀	C ₂₀ -C ₃₀	M _n	M _w	γ	
							$\frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}}$		
1	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	98,6	1,0	1,0	50,0	46,3	3,7	104,2	140,7	1,35	37390
5	97,5	1,0	1,5	69,2	30,3	0,5	84,4	103,0	1,22	69000
6	97,0	1,5	1,5	38,3	47,5	14,2	121,4	171,2	1,41	15970
7	97,8	1,0	1,2	45,8	49,6	4,6	113,2	155,1	1,37	16640
8	96,5	1,5	2,0	37,1	47,7	15,2	124,6	176,9	1,42	7100
9	97,2	1,3	1,5	46,2	49,5	4,3	112,4	152,9	1,36	34580
10	97,4	1,1	1,5	50,4	46,0	3,6	103,5	136,6	1,32	40690
11	97,0	1,6	1,4	45,4	49,9	4,7	114,1	156,3	1,37	22900
12	-	-	-	50,2	46,1	3,7	103,3	136,3	1,32	13960
13	-	-	-	48,0	47,3	4,7	106,0	142,0	1,34	1200
14	95,2	2,0	2,8	59,4	39,0	1,6	98,3	126,8	1,29	5290
15	97,0	1,0	2,0	64,6	34,8	0,6	92,5	116,5	1,26	18950
16	96,2	1,5	2,3	39,2	47,7	13,1	118,7	165,0	1,39	10560
17	96,0	1,7	2,3	67,1	32,4	0,5	89,4	107,3	1,20	14420

RU 2117012 C1

RU 2117012 C1