



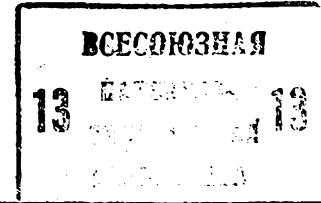
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1145013** **A**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

4(51) С 07 С 2/24; В 01 J 23/04;
С 07 С 11/113

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3506158/23-04

(22) 29.09.82

(46) 15.03.85. Бюл. № 10

(72) И.И. Письман, В.М. Макаров,

Д.Г. Исмаилов и В.Р. Аншелес

(53) 547.313(088.8)

(56) 1. Патент Великобритании

№ 1163091, кл. С 07 С 3/20, опублик. 1969.

2. Патент Великобритании № 1221818, кл. С 5 Е, опублик. 1971 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-МЕТИЛ-ПЕНТЕНА-2 путем содимеризации этилена и н-бутилена в присутствии катализатора, содержащего натрий на γ-оксида алюминия, при температуре

80-120°C и давлении 60-120 атм, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта в единицу времени на грамм натрия, используют катализатор, дополнительно содержащий гидроокись или карбонат калия, при следующем соотношении компонентов катализатора, мас. %:

Натрий	2, 2-3, 4
Гидроокись или карбонат калия	10, 9-14, 2
γ-окись алюминия	До 100

(19) **SU** (11) **1145013** **A**

Изобретение относится к получению гексенов, в частности 3-метилпентена-2.

3-Метилпентен-2 является исходным сырьем для синтеза изогексиловых спиртов - высокоселективных флотореагентов, которые используются при обогащении свинцово-цинковых и медно-молибденовых руд.

Гидроформилированием метилпентенов производят гептиловые спирты, на основе которых синтезируют пластификаторы для поливинилхлорида. Иницированным или термическим разложением метилпентенов получают изопрен, при деметанизации 3-метилпентена-2 достигнут наивысший выход изопрена.

Известен способ получения метилпентенов содимеризации этилена с бутеном на катализаторе, содержащем литий или натрий, нанесенный на соединение калия, например на карбонат или гидроокись при 40-100°C. Основным продуктом является 3-метилпентен-1, выход же 3-метилпентена-2 очень мал - 0,1-2,2% [1].

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения метилпентенов, в том числе 3-метилпентена-2 путем содимеризации этилена и *n*-бутилена на катализаторе, содержащем 0,2-20 мас.% натрия на γ -окиси алюминия при температуре 80-160°C и давлении 35-140 атм [2].

Данных по выходу 3-метилпентена-2 нет, однако экспериментальная проверка показала, что целевой продукт образуется при температуре 100°C и давлении 68 атм с селективностью 80%, при этом выход продукта в единицу времени на грамм натрия невысок - 9,5 г/г Na.ч вследствие недостаточно высокой активности катализатора.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта в единицу времени на грамм натрия.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения 3-метилпентена-2 путем содимеризации этилена и *n*-бутилена при температуре 80-120°C и давлении 60-120 атм в присутствии катализатора, содержащего натрий и гидроокись или карбонат калия на γ -окиси алюминия при следующем соотношении компонентов, мас. %:

2	
Натрий	2,2-3,4
Гидроокись или карбонат калия	10,9-14,2
γ -Окись алюминия	До 100

Добавка соединения калия позволяет повысить активность каталитической композиции, что приводит к повышению выхода целевого продукта в единицу времени на грамм натрия.

Катализатор готовят следующим образом.

γ -Окись алюминия просушивают при 150-200°C. После охлаждения в окись алюминия вводят калийсодержащее соединение K_2CO_3 или КОН. Количество вводимой добавки определяется из такого расчета, чтобы содержание соединения калия в готовом катализаторе находилось в пределах 10,9-14,2 мас.%. При понижении содержания соединения калия менее 10,9 мас.% производительность катализатора падает. Повышение количества соединения калия более 14,2 мас.% не приводит к заметному возрастанию производительности катализатора.

Полученный носитель обезвоживается в прокалочном аппарате при 350°C и остаточном давлении не более 10 мм рт.ст. в течение 3 ч. Эти условия обеспечивают полное удаление влаги из носителя, после чего в аппарат подается очищенный азот и температура в нем снижается до 100-150°C, затем вносится навеска металлического натрия. При встряхивании аппарата или его вращении натрий распределяется на поверхности носителя. После охлаждения до комнатной температуры катализатор готов к употреблению.

Процесс содимеризации этилена с *n*-бутиленами на этом катализаторе проводят при температуре 80-120°C и давлении 60-120 атм.

Пример 1. γ -Окись алюминия марки А-1 высушивают при 150-200°C. После охлаждения окись алюминия обрабатывают водным раствором K_2CO_3 , а затем вновь высушивают в стеклянном прокалочном аппарате при 350°C и остаточном давлении 10 мм рт.ст. в течение 3 ч, после чего в аппарат подают очищенный азот и вносят навеску металлического натрия. Смесь перемешивают встряхиванием и при этом

натрий распределяется по поверхности носителя. Готовый катализатор содержит: 85,4 мас.% γ - Al_2O_3 , 2,2 мас.% металлического натрия и 12,4 мас.% K_2CO_3 .

Содимеризацию этилена с бутеном-2 проводят в автоклаве при 100°C, начальном давлении 64 атм в течение 10 ч. Полученные продукты содержат 85,6 мас.% гексенов и 14,4 мас.% октенов.

Гексеновая фракция имеет следующий состав, мас. %:

3-Метилпентен-2 (цис+транс)	90,6
3-Метилпентен-1	0,2
Гексен-2 (цис+ + транс)	4,6
2-Этилбутен-1	4,6

Производительность катализатора 17,6 г 3-метилпентена-2/г натрия в час. Селективность по 3-метилпентену-2 79,5%.

Пример 2. Катализатор готовят, как описано в примере 1. Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %: γ - Al_2O_3 83,1 мас.%; металлический натрий 2,7 и K_2CO_3 14,2.

Содимеризацию этилена бутеном 2 проводят при температуре 100°C и начальном давлении 102 атм, в течение 10 ч. Полученный продукт содержит 88,1 мас.% гексенов и 11,9 мас.% октенов.

Гексеновая фракция содержит, мас. %:

3-Метилпентена-2 (цис+транс)	88,3
3-Метилпентена-1	0,1
Гексен-2 (цис+ +транс)	7,6
2-Этилбутена-1	4,0

Производительность катализатора 21,4 г 3-метилпентена-2 на 1 г натрия в час. Селективность по 3-метилпентену-2 77,8%.

Пример 3. Катализатор готовят, как описано в примере 1, только для обработки окиси алюминия используют водный раствор КОН. Полученный катализатор содержит: 85,7 мас.% γ - Al_2O_3 , 3,4 мас.% металлического натрия и 10,9 мас.% КОН.

Содимеризацию этилена с бутеном-2 проводят при температуре 100°C и начальном давлении 100 атм в течение 10 ч.

Полученные продукты содержат 89 мас.% гексенов и 11% октенов. Гексеновая фракция содержит 88,1 мас.% 3-метилпентена-2 (цис+транс). Производительность катализатора 19,2 г 3-метилпентена-2/г натрия в час. Селективность по 3-метилпентену-2 78,4%.

Пример 4 (для сравнения).

Катализатор готовят аналогично примеру 1. Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %: γ - Al_2O_3 90,3, металлический натрий 3,5 и K_2CO_3 6,2. Опыт проводят при температуре 100°C, начальном давлении 132 атм в течение 10 ч. Полученный продукт содержит 88,4 мас.% гексенов и 11,6 мас.% октенов. Концентрация 3-метилпентена-2 (цис+транс) в гексеновой фракции составляет 88,1 мас.%. Производительность катализатора 14 г гексенов/г натрия в час, селективность по 3-метилпентену-2 78,0%.

Пример 5 (для сравнения).

Катализатор готовят, как описано в примере 1. Полученный катализатор содержит, мас. %: γ - Al_2O_3 78; металлический натрий 3,4 и K_2CO_3 18,6.

Опыт проводят при температуре 100°C и начальном давлении 118 атм в течение 10 ч. Полученный продукт содержит 86,8 мас.% гексенов и 13,2 мас.% октенов. Концентрация 3-метилпентена-2 (цис+транс) в гексеновой фракции составляет 87,5 мас.%. Производительность катализатора 16,7 г гексенов/г натрия в час, селективность по 3-метилпентену-2 76,0%.

Пример 6. Используют катализатор, приготовленный как описано в примере 1; состав катализатора аналогичный.

Опыт проводят при 120°C, давлении 120 атм и мольном соотношении этилен - бутен-2=1:1 в течение 10 ч. Полученные продукты содержат 96,9 мас.% гексенов и 3,1 мас.% октенов.

Гексеновая фракция имеет следующий состав, мас. %:

3-Метилпентен-2 (цис+транс)	90,5
--------------------------------	------

3-Метилпентен-1	0,2
Гексен-2 (цис+транс)	6,7
2-Этилбутен-1	2,6

Производительность катализатора 30,2 г 3-метилпентена-2/г Na·ч. Селективность по 3-метилпентену-2 87,5%.

Пример 7. Используют катализатор, приготовленный, как описано в примере 1. Состав катализатора аналогичен.

Опыт проводят при температуре 80°C₁₅ и давлении 60 атм при мольном отношении этилен:бутен - 2=1:1 в течение 10 ч.

Полученные продукты содержат 91,8 мас.% гексенов и 8,2 мас.% октенов.

Состав гексеновой фракции аналогичен составу, приведенному в примере 6.

Производительность катализатора 10,8 г 3-метилпентена-2/г Na·ч. Селективность по 3-метилпентену-2 83,0%.

Пример 8. Катализатор готовят, как описано в примере 1. Полученный катализатор имел аналогичный состав. Опыт проводят при температуре 100°C и начальном давлении 65 атм в течение 10 ч. В качестве сырья используют этилен и бутен-1, взятые в мольном соотношении 1:1.

Полученные продукты имеют состав, аналогичный представленному в примере 1.

Производительность катализатора 17,8 г 3-метилпентена-2/г Na·ч. Селективность по 3-метилпентену-2 79,5%.

Пример 9 (по прототипу). Содимеризацию этилена и бутена-2 проводят при температуре 100°C, начальном давлении 68 атм в течение 10 ч при мольном соотношении этилен:бутен-2=1:1 в присутствии катализатора, содержащего 2,3 мас.% натрия на γ-оксида алюминия.

Полученный продукт содержит 91,1 мас.% гексенов и 8,9 мас.% октенов.

Гексеновая фракция содержит, мас. %:

3-Метилпентен-2 (цис+транс)	88,0
3-Метилпентен-1	0,3
Гексен-2 (цис+транс)	7,7
2-Этилбутен-1	4,0

Производительность катализатора 9,5 г гексенов/г Na·ч. Селективность по 3-метилпентену-2 80%.

Представленные данные показывают, что предложенный способ позволяет значительно повысить выход целевого продукта в единицу времени на 1 г натрия, что приводит к сокращению расхода катализатора и времени на производство продукта.

Составитель Н. Кириллова

Редактор Т. Веселова Техред М. Кузьма

Корректор С. Шекмар

Заказ 1091/19

Тираж 384

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4