

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 159416 B

(21) Patentansøgning nr.: 3720/80

(22) Indleveringsdag: 01 sep 1980

(41) Alm. tilgængelig: 04 mar 1981

(44) Fremlagt: 15 okt 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 sep 1979 FR 7922153

(51) Int.Cl.⁵ C 07 C 53/16
B 01 J 31/04
C 07 C 2/20

(71) Ansøger: *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; 4, Avenue de Bois-Preau; 92502 Rueil-Malmaison, FR

(72) Opfinder: Dominique Le *Pennec; FR, Dominique *Commereuc; FR, Yves *Chauvin; FR

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Nikkelforbindelser, fremgangsmåde til fremstilling heraf samt anvendelse af samme som katalysator til oligomerisering af monoolefiner**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3720-80

Sammensatte nikkelforbindelser med formlen $(R_1COO)(R_2COO)Ni$, hvor R_1 betegner et carbonhydrideradikal, som kan være substitueret, og R_2 betegner et halogenalkylradikal fremstilles ved, at en forbindelse, der tilvejebringer R_1COO -gruppen, omsættes i et solventmiljø med en forbindelse, der tilvejebringer R_2COO -gruppen, og en forbindelse, som tilvejebringer nikkel.

Forbindelserne kan anvendes til fremstilling af katalytiske sammensætninger, der gør det muligt at oligomerisere, navnlig dimerisere eller trimerisere, monoolefiner.

DK 159416 B

Opfindelsen angår hidtil ukendte nikkelforbindelser.

Mineralsaltene af divalent nikkel er beskrevet og undersøgt til overmål. De er almindeligvis opløselige i vandigt miljø og lidt
5 opløselige eller uopløselige i carbonhydridmiljø. I modsætning hertil er saltene af divalent nikkel og carboxylsyre med formlen $(RCOO)_2Ni$, hvor R er et substitueret eller usubstitueret carbonhydridradikal, ofte opløselige, undertiden i væsentlig grad, i carbonhydridmiljøer, i det mindste når R-radikalet omfatter et tilstrækkeligt
10 antal carbonatomer. Denne egenskab er ofte eftertragtet til udnyttelsen af disse nikkelsalte som homogene katalysatorer, alene eller sammen med Lewissyre, navnlig alkylaluminiumforbindelserne. I virkeligheden støder man ved anvendelsen af uopløselige nikkelsalte til katalyse på flere kendte vanskeligheder, navnlig er aktiviteten
15 ofte svagere end for opløselige salte og der er vanskeligheder ved anvendelse, især i kontinuerte industrielle operationer, hvor man bør kunne tilføre præcise mængder, og i særdeleshed katalysatorens svaghed. Derfor har det allerede været foreslået at fremstille opløselige oligomeriseringskatalysatorer, navnlig til dimerisering
20 eller codimerisering af monoolefiner ved at omsætte nikkelpcarboxylater med carbonhydridaluminiumhalogenider. Anvendelsen af disse katalysatorer støder alligevel på vanskeligheder, fordi der i kontinuerte operationer observeres en aktivitet, som ofte er svagere end i operationer med separate tilførsler, og fordi denne aktivitet
25 endog har tendens til at aftage med tiden. Dette fænomen har endnu ikke kunnet finde en tilfredsstillende forklaring.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at angive nye sammensatte nikkelforbindelser, som er opløselige i carbonhydridmiljø, og
30 som anvendt sammen med alkylaluminiumhalogenider i oligomeriseringsoperationer udviser en udvidet katalytisk aktivitet og en forbedret stabilitet, navnlig i kontinuerlige operationer. Denne aktivitet er endog den aktivitet overlegen, som opnås ved samtidig anvendelse af et nikkelpcarboxylat, halogeneddikesyre og et carbonhydridaluminiumhalogenid, som omtalt i beskrivelsen til FR patentansøgning nr.
35 78-35011. Disse nye forbindelser har ligeledes vist sig at være anvendelige i forbindelse med alkylaluminiumforbindelser som diolefinpolymeriseringskatalysatorer.

Disse hidtil ukendte nikkelforbindelser er således ejendommelige ved, at de har den almene formel $(R_1COO)(R_2COO)Ni$, hvor R_1 betegner et usubstitueret C_{5-20} alkylradikal og R_2 betegner CF_3 eller CCl_3 .

- 5 De katalytiske sammensætningers høje aktivitet, der er opnået med de ovenfor nævnte nikkelforbindelser og alkylaluminiumhalogeniderne, er så meget mere uventede som de katalytiske sammensætninger, der er opnået med nikkel-bis(halogenacetater) og alkylaluminiumhalogenider i sig selv kun har en sammenligningsvis reduceret katalytisk aktivitet, hvilket sandsynligvis skyldes disse nikkelforbindelsers uopløselighed i carbonhydridmiljøerne. De ny nikkelforbindelser ifølge opfindelsen udviser i modsætning hertil en betydelig opløselighed i carbonhydridmiljøer, dvs. en opløselighed på mindst 0,1 g/liter under anvendelsesbetingelserne.
- 15 Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af nikkelforbindelserne ifølge opfindelsen, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at alkalimetalsalte af de to syrer R_1COOH og R_2COOH kontaktes med et salt af divalent nikkel i et solventmiljø.
- 20 De kan også fremstilles i vandigt miljø ved at kontakte i vand opløselige alkalimetalsalte (her indbefattet ammoniumsalte) af de to syrer R_1COOH og R_2COOH i mængder, der fortrinsvis er tilnærmelsesvis ækvimolære, med et i vand opløseligt salt af divalent nikkel. Som eksempel på egnede mineralsalte kan nævnes nikkelchlorid, nikkelbromid, nikkeliodid, nikkelsulfat eller nikkelnitrat og hydrater deraf. Alkalimetalsaltene kan dannes in situ under anvendelse af de organiske syrer og ved at arbejde i nærværelse af en base, der tilvejebringer alkalimetallet.
- 30 Reaktionen udføres fortrinsvis i et bifasisk flydende miljø omfattende en vandig fase og en ikke nævneværdig blandbar organisk fase, udgjort af carbonhydrider eller blandinger af aliphatiske, cycloaliphatiske eller aromatiske carbonhydrider eller af halogenholdige carbonhydrider, f.eks. chlor-, fluor- eller bromcarbonhydrider. Man kan f.eks. anvende pentan, heptan, petroleumsether, mineralsk terpentin, cyclohexan, toluen, xylener, ethylbenzen, methylenchlorid, chloroform. Man eliminerer derefter den vandige fase og det dannede alkalimetalsalt ved dobbeltdekomposition.
- 35

Ved en udførelsesform for fremgangsmåden kan man også fremstille blandingen af alkalimetalsaltene af de to syrer R_1COOH og R_2COOH i en lavere alkohol med f.eks. fra 1 til 4 carbonatomer, f.eks. methanol eller ethanol, derpå tilføje nikkelsaltet på et andet
5 tidspunkt. Efter reaktion elimineres mindst hovedparten af alkoholen ved destillation og erstattes med et carbonhydrid eller et halogenholdigt carbonhydrid som beskrevet tidligere. Man kan dernæst fjerne mineralsaltene ved filtrering.

10 I en anden udførelsesform kan man yderligere fremstille blandingen af alkalimetalsaltene af de to syrer R_1COOH og R_2COOH i et sammensat miljø omfattende en alkohol, f.eks. methanol eller ethanol og et carbonhydrid eller et halogenholdigt carbonhydrid, som beskrevet tidligere. Sammensætningen af alkohol-carbonhydridblandingen kan
15 være varierende, f.eks. identisk med den azeotrope sammensætning, der eventuelt dannes af de to solventer. Man kan derpå eliminere alkoholen eller solventblandingen.

En foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden er ejendommelig
20 ved, at et nikkelsalt med formlen $(R_1COO)_2Ni$ omsættes med et nikkel-salt med formlen $(R_2COO)_2Ni$ i et flydende miljø omfattende en polær solvent, vand eller alkohol, og et carbonhydrid eller et halogenholdigt carbonhydrid, efterfulgt af fjernelse af den polære solvent ved destillation.

25 I hovedtræk fremstilles de sammensatte salte ifølge opfindelsen ved at omsætte en R_1COO^- ionkilde i opløsning med en R_2COO^- ionkilde i opløsning og en nikkelionkilde (som kan være fælles med to førnævnte kilder) i opløsning. Den solvent, der anvendes til opløsning, kan
30 være fælles for alle kilderne, eller der kan anvendes forskellige solventer. Der anvendes almindeligvis en polær solvent, fortrinsvis vand og/eller alkohol. Samtidigt eller senere tilsættes en carbonhydridsolvent eller en halogenholdig carbonhydridsolvent, og den polære solvent uddrives, fortrinsvis ved destillation. Det sammen-
35 satte salt opnås i opløsning i carbonhydrid eller halogenholdig carbonhydrid.

Når man går ud fra frie syrer, tilføres den base, der tilvejebringer alkalimetallet, fortrinsvis i støkiometriske mængder i forhold til

de to syrer i form af f.eks. natrium- eller kaliumcarbonater eller korresponderende -hydrogencarbonater eller ammoniak.

5 For at fremme visse isoleringsoperationer for nikkelsalte kan man imidlertid have interesse i at anvende et lille underskud, f.eks. fra 5 til 30%, af den ene af reaktanterne i forhold til den stœkiometriske mængde, f.eks. et underskud af basen.

10 Man kan anvende syrerne eller deres salte i stœkiometriske mængder i forhold til nikkelsaltet, men man kan afvige fra denne værdi. Således er anvendelsen af et overskud, f.eks. fra 5 til 20 molærprocent af nikkelsalt gunstig til opnåelse af et rent produkt.

15 Den rækkefølge reaktanterne tilføres i er ikke kritisk. Det foretrækkes imidlertid først at blande de to syrer R_1COOH og R_2COOH med basen i polært miljø til opnåelse af saltene, derefter at tilføre nikkelsaltet og carbonhydridfasen eller den halogenholdige carbonhydridfase.

20 Den mængde vand eller alkohol, der anvendes, er heller ikke kritisk, men ifølge opfindelsen opnås de bedste resultater med den minimale mængde, der er nødvendig for opløsningen af reaktanterne ved reaktionstemperaturen. Den anvendte mængde carbonhydridfase bør være tilstrækkelig til at sikre opløsningen af det sammensatte salt, og
25 mængden varierer følgelig afhængigt af naturen af de reaktanter, der tages i brug; en foretrukken mængde ville omfatte mellem 2 og 100 gange mængden af tilført vand eller alkohol.

30 Reaktionstemperaturen vælges i forhold til arbejdsfaciliteterne; en foretrukken fremgangsmåde omfatter dog at bringe reaktionsblandingen til tilbagesvaling ved et tryk over eller under atmosfærisk tryk, indtil den organiske fase har stabil farve; denne operation kan kræve f.eks. mellem 5 minutter og 5 timer afhængig af tilbagesvalingstemperaturen.

35 Den polære fase, der indeholder mineralsaltene, kan elimineres ved dekantering og tapning, men det har vist sig, og dette udgør et andet element af den foreliggende opfindelse, at reaktionshastigheden og navnlig stigende udbytter af de sammensatte

- nikkelforbindelser opnås ved heteroazeotrop destillation af den polære solvent. Denne destillation fortsættes fortrinsvis indtil den polære fase er helt udtømt. I disse tilfælde elimineres de dannede uopløselige salte ved dekantering eller filtrering. Carbonhydridsolventen eller den halogenholdige carbonhydridsolvent kan afdampes eller afdestilleres, og nikkelforbindelsen kan isoleres i form af et grønt fast stof, almindeligvis amorph; dog kan man til visse formål anvende forbindelsen direkte i opløsning.
- Opfindelsen angår også anvendelsen af nikkelforbindelserne ifølge opfindelsen i en katalytisk sammensætning med mindst ét alkylaluminiumhalogenid som katalysatorer til omdannelse af mindst én monoolefin til dimerer, trimerer eller oligomerer.
- Man kan f.eks. anvende, individuelt eller i blanding, nikkel-2-ethylbutyrattrifluoracetat, nikkel-2-ethylbutyrattrichloracetat, nikkel-3,3-dimethylbutyrattrifluoracetat, nikkel-3,3-dimethylbutyrattrichloracetat, nikkel-4-methylvalerattrifluoracetat, nikkelhexanoattrichloracetat, nikkelheptanoattrifluoracetat, nikkelheptanoattrichloracetat, nikkelheptanoattribromacetat, nikkelheptanoatriiodacetat, nikkel-2-ethylhexanoattrifluoracetat, nikkel-2-ethylhexanoatmonofluoracetat, nikkel-2-ethylhexanoattrichloracetat, nikkel-2-ethylhexanoatdichloracetat, nikkel-2-ethylhexanoatmonochloracetat, nikkel-2-ethylhexanoattribromacetat, nikkel-2-ethylhexanoatriiodacetat, nikkeloctoattrifluoracetat, nikkeloctoattrichloracetat, nikkeldecanoattrifluoracetat, nikkeldecanoattrichloracetat, nikkelmyristattrifluoracetat, nikkelpalmitattrifluoracetat, nikkel-dodecylbenzoattrifluoracetat, nikkel-diisopropylsalicylatattrichloracetat, nikkelmyristatpentafluorpropionat og nikkel-2-ethylhexanoatpentafluorbutyrat.
- Alkylaluminiumhalogenidforbindelserne svarer fortrinsvis til den almene formel $Al_2R_xY_y$, hvor R betegner en alkylgruppe, der indeholder indtil 12 carbonatomer eller mere, Y betegner et halogen, fluor, chlor, brom eller iod, og hvor x og y hver har en værdi på 2, 3 eller 4 med $x + y = 6$. Som eksempler på disse forbindelser kan nævnes sesquichlorethylaluminium, dichlorethylaluminium, dichlorisobutylaluminium, chlordiethylaluminium og blandinger heraf. Eksempler på katalytiske sammensætninger udgøres af et hvilket som helst af de

sammensatte nikkelforbindelser anført ovenfor og en hvilken som helst af de nævnte aluminiumforbindelser.

Opfindelsen har også til formål at tilvejebringe en fremgangsmåde
5 til oligomerisering af monoolefiner i nærværelse af det ovenfor
definerede katalytiske system ved en temperatur på fra -20°C til
 $+80^{\circ}\text{C}$ under sådanne trykbetingelser, at reaktanterne, i det mindste
hovedparten, forbliver i en flydende fase eller en kondenseret fase.

10 De monoolefiner, der kan blive dimeriseret eller oligomeriseret, er
f.eks. ethylen, propylen, n-butener, n-pentener, rene eller i form
af blandinger, såsom dem, der fremkommer ved syntesefremgangsmåder
som katalytisk krakning eller dampkrakning. De kan cooligomeriseres
med hinanden eller med isobuten, ethylen med propylen og n-butener,
15 propylen med n-butener, n-butener med isobuten, f.eks.

Koncentrationen, udtrykt i nikkel, af den katalytiske sammensætning
i den flydende fase af oligomeriseringsreaktionen ligger normalt
mellem 5 og 500 vægtdele pr. million. Det molære forhold mellem
20 alkylaluminiumhalogenid og nikkelforbindelse ligger normalt mellem:
1:1 og 50:1 og mere fordelagtigt mellem 2:1 og 20:1.

Fremgangsmåden kan anvendes ved separate tilførsler, men udviser en
maksimal fordel i tilfælde af kontinuert operation. I dette tilfælde
25 kan man anvende en reaktor med ét eller flere reaktionstrin i serie,
idet olefinladningen og/eller katalysatorbestanddelene tilføres
kontinuert enten i det første trin eller i det første og et hvilket
som helst trin. Man kan ligeledes i det andet og/eller n'te trin
blot tilføre de supplerende mængder af én af bestanddelene i den
30 katalytiske blanding.

Katalysatoren kan, når den forlader reaktoren, deaktiveres på kendt
måde, f.eks. ved hjælp af ammoniak og/eller en vandig opløsning af
natriumhydroxid og/eller en vandig opløsning af svovlsyre. De
35 ikke-omdannede olefiner og de alkaner, der eventuelt er til stede,
kan derefter separeres fra oligomererne ved destillation.

De efterfølgende eksempler illustrerer opfindelsen. Den karakteri-
stiske del af det infrarøde absorptionsspektrum af de i eksempel 1

til 5 opnåede forbindelser gives i figurerne 1 til 5 (nujol, KBr). A er bølgelængden i mikron og B bølgetallet i cm^{-1} .

EKSEMPEL 1

5 Til en 500 cm^3 glaskolbe udstyret med en lille stang til magnetisk omrøring og en anordning til heteroazeotrop destillation tilførtes følgende: 14,4 g 2-ethylhexansyre (0,1 mol), 200 cm^3 heptan, 11,4 g trifluoreddikesyre (0,1 mol), 10,6 g natriumcarbonat, 23,7 g nikkel-chloridhexahydrat (0,1 mol) og 25 cm^3 vand. Det hele førtes til
10 tilbagesvaling, og vand elimineredes ved azeotrop destillation. Efter filtrering af det uopløselige præcipitat omfattende NaCl, som vaskes med heptan, afdampes den organiske fase under vakuum. Tilbage blev et intenst grønt fast stof identificeret ved dets grundstof-
15 analyse og infrarødt spektrum som værende nikkel-2-ethylhexanoattrifluoracetat. Grundstofanalyse: beregnet for $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{F}_3\text{Ni}$: C = 38,1; H = 4,8; Ni = 18,7; fundet C = 38,7; H = 5,6; Ni = 16,9%. Karakteristiske infrarødspektralbånd ved: 1670 cm^{-1} (CF_3COO), 1575 og 1410 cm^{-1} ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$), 1205 og 1150 cm^{-1} (CF_3). Der opnåedes 29,5 g
20 sammensat salt, dvs. et udbytte på 93,1 %.

Den kendsgerning, at det drejer sig om en sammensat forbindelse og ikke om en blanding af nikkeltrifluoracetat og 2-ethylnikkelhexanoat, demonstreres på følgende måde: nikkeltrifluoracetatet er uopløseligt i carbonhydrider; hvis det blev dannet, ville det altså blive
25 elimineret i fast form, og udbyttet af opløselig forbindelse i carbonhydriderne ville ganske rigtigt blive meget mindre.

30

35

EKSEMPEL 2

Man gik frem som i eksempel 1 ved successivt at indføre: 80 cm³ heptan, 5 cm³ vand, 0,91 g trifluoreddikesyre (8×10^{-3} mol), 1,04 g
 5 heptansyre (8×10^{-3} mol), 0,64 g natriumhydroxid ($1,6 \times 10^{-2}$ mol) og endelig 2,81 g nikkelsulfatheptahydrat (10^{-2} mol). Man opnåede et grønt fast stof (vægt: 2,23 g, udbytte: 88,8 %) identificeret som værende nikkelheptanoattrifluoracetat. Grundstofanalyse: beregnet for $C_9H_{13}O_4F_3Ni$: C = 35,9; H = 4,3; F = 18,9; Ni = 19,6; fundet: C =
 10 35,6; H = 4,5; F = 18,7; Ni = 19,1 %. Infrarødt spektrum: karakteristiske bånd ved: 1675 cm⁻¹ (CF_3COO), 1570 cm⁻¹ ($C_6H_{13}COO$), 1205 og 1150 cm⁻¹ (CF_3).

EKSEMPEL 3

15 Ved at anvende fremgangsmåden fra eksempel 1 omsattes: 80 cm³ heptan, 5 cm³ vand, 0,91 g trifluoreddikesyre (8×10^{-3} mol), 1,71 g myristinsyre (8×10^{-3} mol), 0,64 g natriumhydroxid ($1,6 \times 10^{-2}$ mol) og
 20 2,81 g nikkelsulfatheptahydrat (10^{-2} mol). Man opnåede 2,80 g grønt fast stof identificeret som værende nikkelmyristattrifluoracetat (udbytte: 90,9%). Grundstofanalyse: beregnet for $C_{15}H_{25}O_4F_3Ni$: C = 46,8; H = 6,5; F = 14,8; Ni = 15,3; fundet: C = 47,7; H = 7,1; F = 14,4; Ni = 14,8 %. Infrarødt spektrum: karakteristiske bånd ved:
 25 1675 cm⁻¹ (CF_3COO), 1580 og 1410 cm⁻¹ ($C_{12}H_{25}COO$), 1205 og 1150 cm⁻¹ (CF_3).

EKSEMPEL 4

Under udnyttelse af fremgangsmåden fra eksempel 1 omsattes: 100 cm³ heptan, 25 cm³ vand, 5,75 g 2-ethylhexansyre (4×10^{-2} mol), 6,55 g
 30 trichloreddikesyre (4×10^{-2} mol), 3,20 g natriumhydroxid (8×10^{-2} mol) og 14,05 g nikkelsulfatheptahydrat (5×10^{-2} mol). Man opnåede 10,8 g grønt fast stof identificeret som værende nikkel-2-ethylhexanoat-trichloracetat (udbytte: 74,2%). Grundstofanalyse: beregnet for $C_{10}H_{15}O_4Cl_3Ni$: C = 32,9; H = 4,1; Ni = 16,2; fundet: C = 37,5; H =
 35 5,7; Ni = 15,2 %. Infrarødt spektrum: karakteristiske bånd ved: 1655 cm⁻¹ (CCl_3COO), 1570 og 1410 cm⁻¹ ($C_7H_{15}COO$), 845 og 835 cm⁻¹ (CCl_3).

EKSEMPEL 5

Under udnyttelse af fremgangsmåden fra eksempel 1 omsattes: 80 cm³ heptan, 5 cm³ vand, 0,91 trifluoreddikesyre (8×10^{-3} mol), 0,93 g
 5 4-methylvalerinsyre (8×10^{-3} mol), 0,64 g natriumhydroxid ($1,6 \times 10^{-2}$ mol), derpå 2,81 g nikkelsulfatheptahydrat (10^{-2} mol). Man opnåede 0,6 g grønt fast stof identificeret som værende nikkel-4-methylvalerattrifluoracetat (udbytte: 26%). Grundstofanalyse: beregnet for C₈H₁₁O₄F₃Ni: C = 33,4; H = 3,8; Ni = 20,5; fundet: C = 33,3; H =
 10 3,9; Ni = 20,1 %. Infrarødt spektrum: karakteristiske bånd ved: 1675 cm⁻¹ (CF₃COO), 1570 og 1410 cm⁻¹ (C₅H₁₁COO), 1200 og 1145 cm⁻¹ (CF₃).

EKSEMPEL 6

15 En oligomeriseringsreaktor består af 2 reaktionstrin anbragt i serie og hver sammensat af en cylindrisk stålreaktor med dobbeltbeklædning, termoreguleret ved cirkulering af vand, med et brugsvolumen på 0,25 liter.

20 I den reaktor, der udgør det første trin, indførtes kontinuert 98 g/time af en C₄-afskæringsfraktion, hvis sammensætning er følgende:

	- propan:	1,1 vægt %
25	- isobutan:	6,7
	- n-butan:	23,0
	- 1-buten:	5,2
	- trans-2-buten:	46,4
	- cis-2-buten:	17,6

30 0,031 g/time nikkel-2-ethylhexanoattrifluoracetat fremstillet i eksempel 1 i form af en opløsning i heptan, og 0,194 g/time dichlor-ethylaluminium i opløsning i heptan. Reaktorenes tryk holdes på 5 bar ved kontinuert aftapning af reaktionsproduktet, og temperaturen
 35 holdes på 42°C ved hjælp af vandcirkulationen.

Efter 4 timers drift opnåedes et stabilt stationært system svarende til en omdannelse af butener til oligomerer på 66 % i det første trin og 75% ved udgangen af det andet trin. Oligomererne omfatter

85% dimerer (n-octener, methylheptener og dimethylhexener), 12% trimerer og 3% tetramerer.

5 Aktiviteten af det katalytiske system udtrykt ved hastighedskonstanten k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1}$) defineret ved reaktionen: $V = kC^2$, hvor V er reaktionshastigheden ($\text{mol} \cdot \text{liter}^{-1} \cdot \text{time}^{-1}$) og C er den stationære koncentration af butener ($\text{mol} \cdot \text{liter}^{-1}$) i trinnene, er lig med:

$$\begin{aligned} 10 \quad & - k (1. \text{ trin}) = 0,423 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1} \\ & - k (2. \text{ trin}) = 0,106 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1} \end{aligned}$$

EKSEMPEL 7

15 I det samme apparatur som i eksempel 6 indførtes kontinuerligt 83 g/time af den samme C_4 -afskæring, 0,036 g/time nikkel-2-ethylhexanoatrichloracetat fremstillet i eksempel 4 i form af en opløsning i heptan, og 0,194 g/time dichlorethylaluminium i opløsning i heptan.

20 Efter 4 timers drift opnåedes et stabilt stationært system svarende til en butenomdannelse på 64 % i det første trin og på 77% i andet trin.

Aktiviteten af det katalytiske system udtrykt som i eksempel 6 er:

$$\begin{aligned} 25 \quad & - k (1. \text{ trin}) = 0,307 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1} \\ & - k (2. \text{ trin}) = 0,152 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{time}^{-1} \end{aligned}$$

EKSEMPEL 8

30 Dette eksempel gives til sammenligning for at vise fordelene ved den foreliggende opfindelse.

35 I det samme apparatur som i eksempel 6 indførtes kontinuerligt 82 g/time af den samme C_4 -afskæring, 0,052 g/time af et nikkelcarboxylat med 11 vægt% nikkel, blandet med 0,011 g/time trifluoreddikesyre i heptan og 0,194 g/time dichlorethylaluminium i opløsning i heptan.

Den tilførte nikkelmængde udtrykt i g/time metallisk nikkel er identisk med mængden i det forsøg, der er beskrevet i eksempel 6,

Det stationære system, der opnåedes efter 4 timers drift, svarede
5 til en omdannelse på 57 % i det første trin og på 68% i andet trin.

10 - k (1. trin) = 0,193 mol⁻¹.liter.time⁻¹
 - k (2. trin) = 0,067 mol⁻¹.liter.time⁻¹

35

- Propan: 20 vægt%
- Propylen: 80 vægt%

0,273 g/time nikkel-2-ethylhexanoattrifluoracetat i form af en opløsning i isooctan og 1,650 g/time dichlorethylaluminium i opløsning i isooctan. Trykket holdtes på 15 bar ved aftapning af

reaktionsproduktet og temperaturen på 42°C ved cirkulation af vand. Omdannelsen af propylen til oligomerer i et stationært system er 90%, og de opnåede oligomerer omfatter 85% dimerer, (n-hexener, methylpentener og dimethylbutener) 12 % trimerer og 3% tetramerer.

5

EKSEMPEL 11

Til en 1 liters glaskolbe udstyret med en lille stang til magnetisk omrøring og en destillationsanordning tilførtes 25 g NiO, 46 cm³ trifluoreddikesyre og 90 cm³ destilleret vand. Blandingen bragtes til tilbagesvaling i løbet af 2 timer, derefter frafiltreredes overskud af NiO. Der opnåedes således kvantitativt en vandig opløsning af nikkelt trifluoracetat $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COO})_2$. Til denne vandige opløsning tilsattes 135 g teknisk 2-ethylnikkelhexanoat med 13 vægt% nikkel og bl.a. indeholdende 10 % frit 2-ethylhexansyre opløst i 500 cm³ heptan. Det bragtes til tilbagesvaling, og derefter elimineredes vand ved azeotrop destillation. Efter fuldstændig fjernelse af vandet elimineredes heptanen ved afdampning under vakuum. Således opnåedes nikkel-2-ethylhexanoattrifluoracetat med et udbytte på 98%. Grundstofanalyse: beregnet for $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{F}_3\text{Ni}$: C = 38,1; H = 4,8; Ni = 18,7; fundet C = 38,4; H = 5,4; Ni = 17,8%. Det infrarøde spektrum viste de forventede karakteristiske bånd.

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Nikkelforbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at de har den almene formel $(R_1COO)(R_2COO)Ni$, hvor R_1 betegner et usubstitueret
5 C_{5-20} alkylradikal og R_2 betegner CF_3 eller CCl_3 .
2. Fremgangsmåde til fremstilling af nikkelforbindelserne ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alkalimetalsalte af de to syrer R_1COOH og R_2COOH kontaktes med et salt af divalent nikkel i et
10 solventmiljø.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den udføres i et bifasisk miljø, der omfatter en vandig fase og en organisk solventfase, der ikke er nævneværdigt blandbar med vand,
15 derefter afdestilleres vandet, det udfældede alkalimetalsalt separeres, og nikkelforbindelsen opnås i opløsning i den organiske solvent.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den
20 udføres i en alkohol, hvorefter alkoholen uddrives ved destillation og erstattes med et carbonhydrid eller et halogenholdigt carbonhydrid, og opløsningen filtreres til separation af de salte, der er udfældet fra opløsningen af nikkelforbindelsen.
- 25 5. Fremgangsmåde ifølge krav 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at den organiske solvent, carbonhydridet eller det halogenholdige carbonhydrid afdestilleres til opnåelse af nikkelforbindelsen.
6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 3 til 5,
30 k e n d e t e g n e t ved, at nikkelforbindelsen er nikkelchlorid, -sulfat eller -nitrat.
7. Fremgangsmåde til fremstilling af nikkelforbindelserne ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at et nikkelsalt med formelen
35 $(R_1COO)_2Ni$ omsættes med et nikkelsalt med formelen $(R_2COO)_2Ni$ i et flydende miljø omfattende en polær solvent, vand eller alkohol, og et carbonhydrid eller et halogenholdigt carbonhydrid, efterfulgt af fjernelse af den polære solvent ved destillation.

8. Anvendelse af en nikkelforbindelse ifølge krav 1 i en katalytisk sammensætning med mindst ét alkylaluminiumhalogenid som katalysator til omdannelse af mindst én monoolefin til dimerer, trimerer eller oligomerer.

5

10

15

20

25

30

35

FIG.1

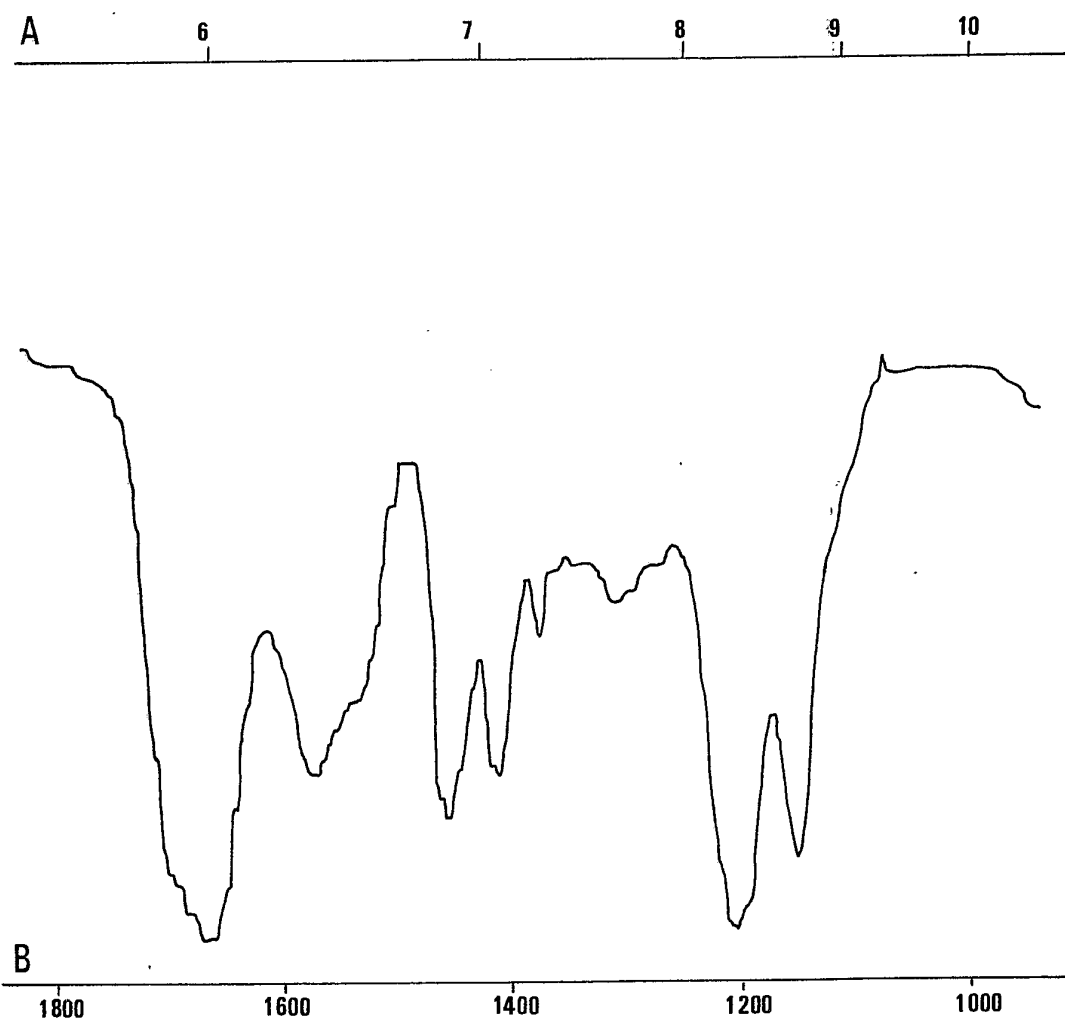


FIG.2

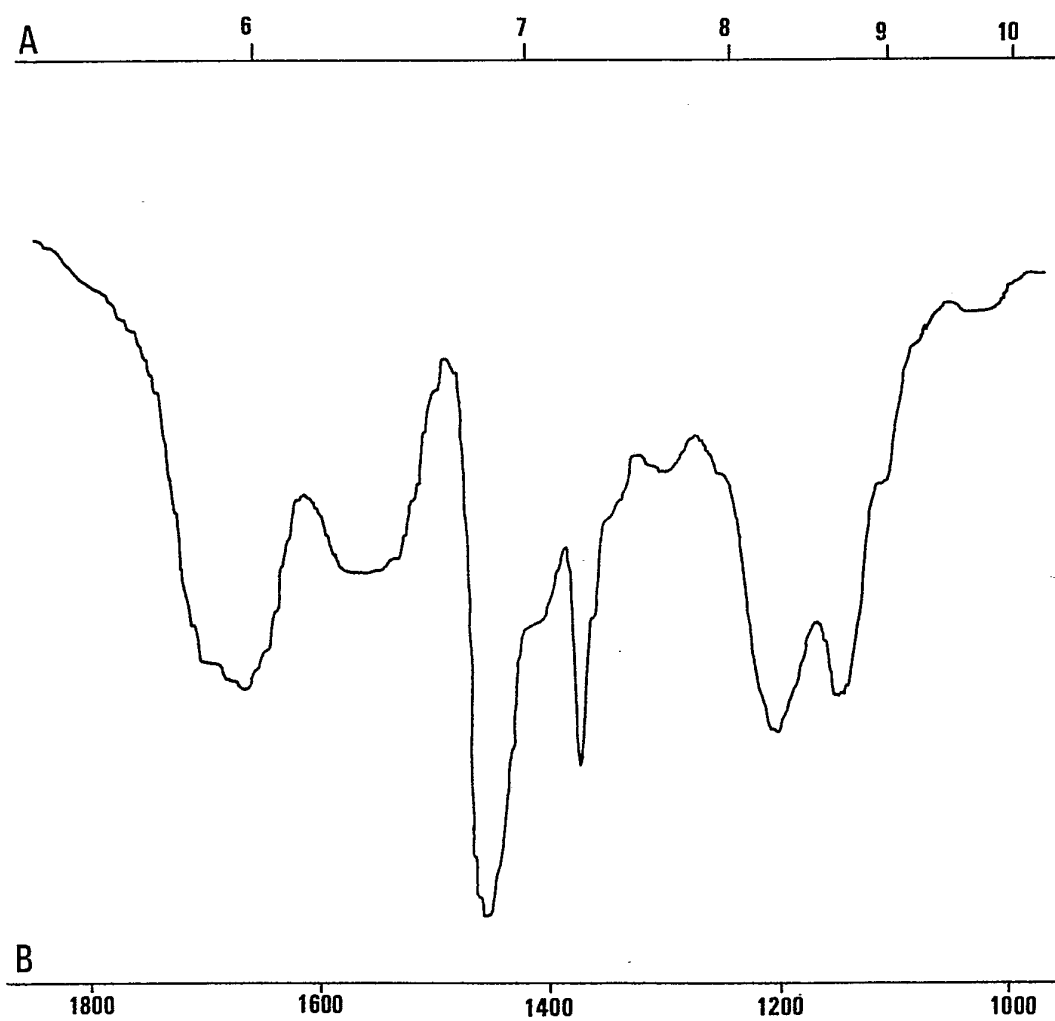


FIG.3

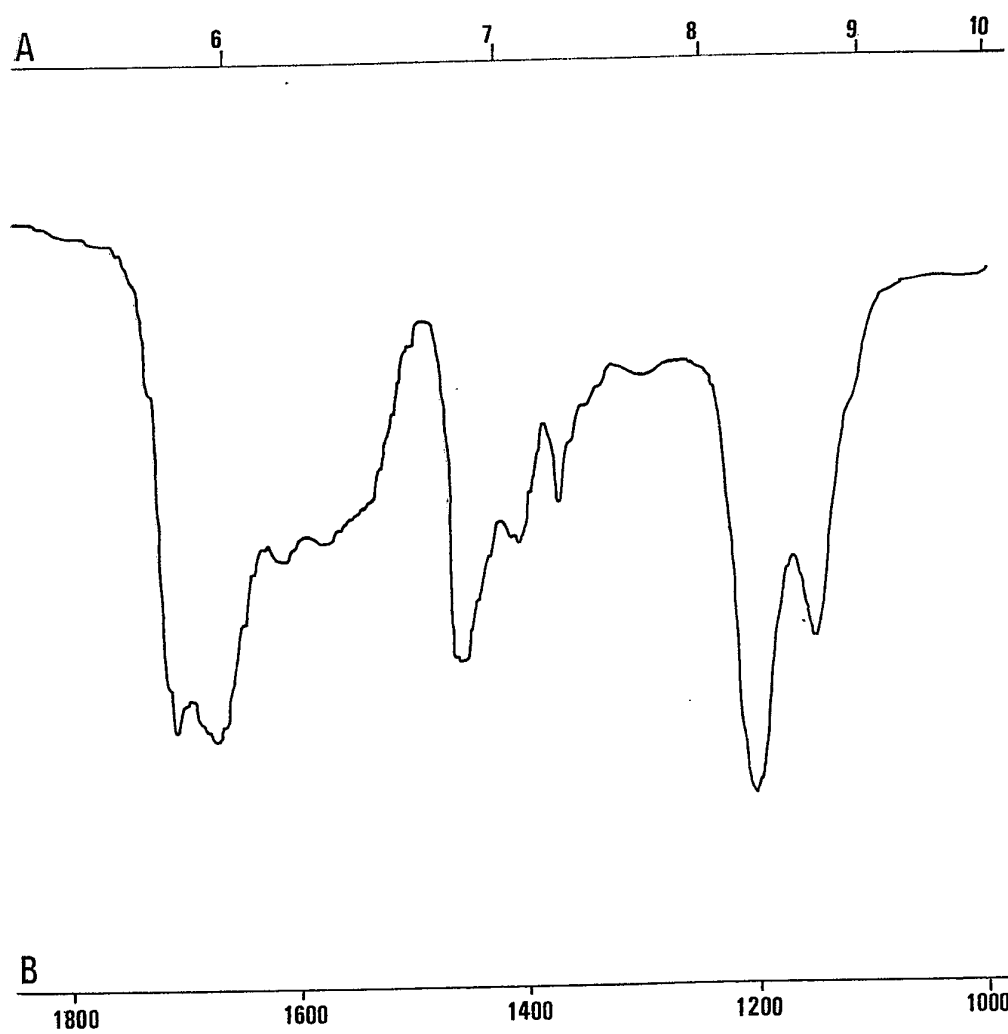


FIG.4

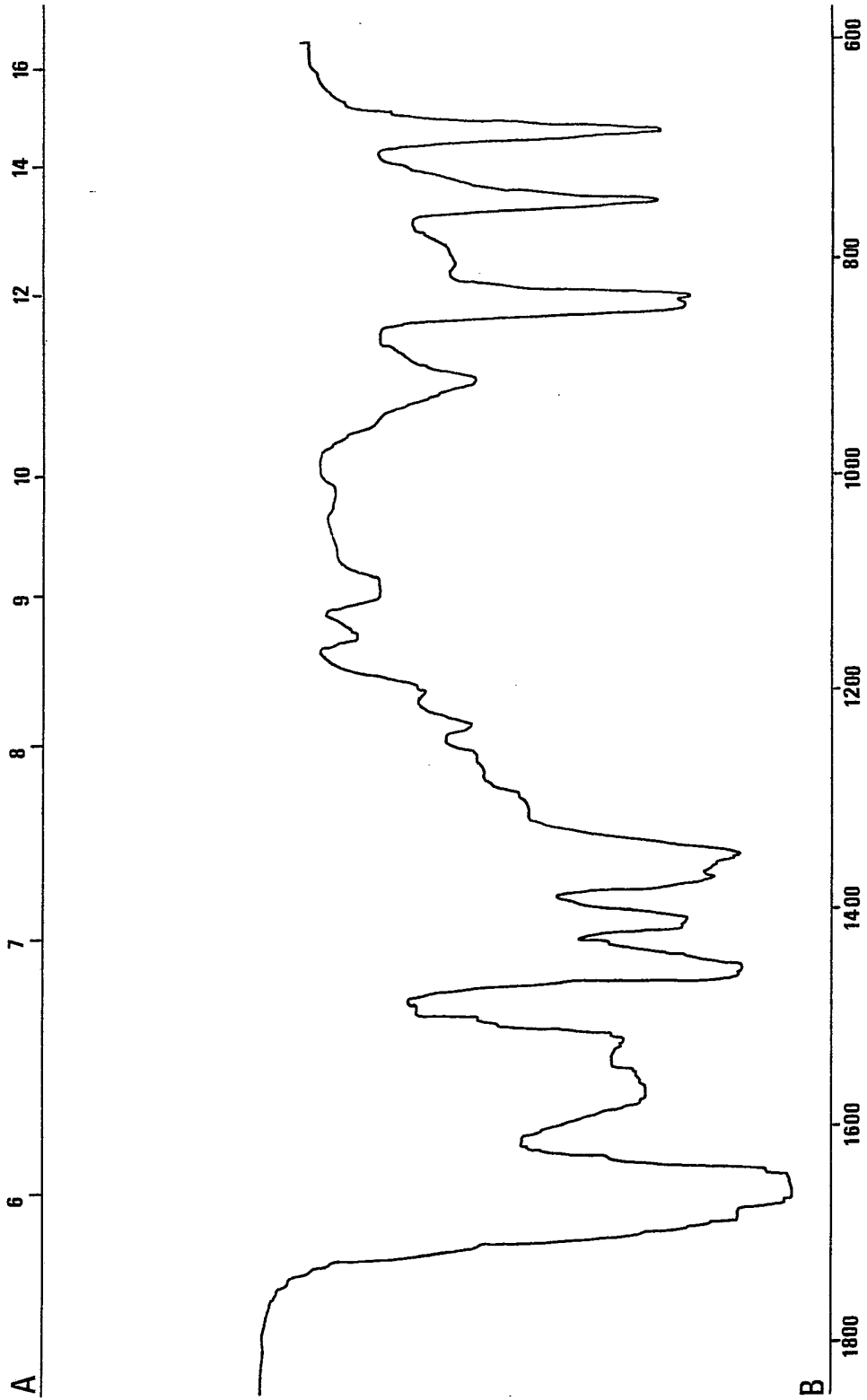


FIG.5

