



Patent dodatkowy
do patentu

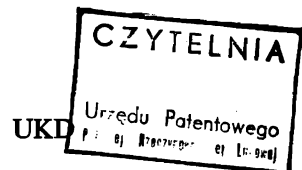
Kl. 12 o, 19/01

Zgłoszono: 16.VIII.1967 (P 122 223)

Pierwszeństwo: 26.VIII.1966 (Norwegia)

MKP C 07 c, 3/10

Opublikowano: 20.VII.1972



Współtwórcy wynalazku: Normann Bergem, Ulf Blindheim, Olav-Tergeir Onsager,
Hagbarth Wang

Właściciel patentu: Sentralinstitutt for industriell forskning, Oslo (Norwegia)

Sposób wytwarzania 3-metylopentenów z etylenu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 3-metylopentenów z etylenu. Ostatnio rozwinęło się szereg sposobów oligomeryzacji etylenu, w których produktem końcowym są normalne buteny, albo produkty reakcji zawierające głównie mieszaninę wyższych olefin z dużą zawartością olefin normalnych (o łańcuchu prostym).

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. Nr 3 087 978 znane jest otrzymywanie 3-metylopentenów w reakcji etylenu i butenu-1 lub butenu-2 przy użyciu metali alkalicznych jako katalizatorów. Na skutek stosunkowo słabej aktywności katalitycznej konieczne jest stosowanie ciśnień od co najmniej 13 atmosfer do 130 atmosfer i temperatur reakcji od około 100°C do 325°C. Jednakże tym sposobem równocześnie z olefinami C₆ powstają po-

każne ilości olefin C₈—C₁₀ i wyższych. Otrzymywanie 3-metylopentenów jest także znane z opisu patentowego belgijskiego nr 651 596, według którego stosuje się katalizatory na podłożu związków π -alliloniklowych. W układach katalizatorów przytoczonych w tym opisie patentowym stosuje się składniki nietrwałe i trudne do otrzymania; dlatego synteza i stosowanie tych układów katalizatorów jest związane z dużymi trudnościami prowadzenia procesu.

Stwierdzono, że aktywność katalityczna tych układów jest spowodowana obecnością nietrwałych i łatwo rozkładających się wiązań π -alliloniklowych.

Sposób według wynalazku dotyczy nowej ulepszonej metody produkcji 3-metylopentenów z etylenu przy użyciu trwałego i selektywnego układu katalitycznego, przy czym w warunkach procesu zachodzi równoczesna kon-

2

wersja etylenu na trimer etylenu i reakcja etylenu z dimerem etylenu, to jest normalnym butenem, z wytworzeniem produktu reakcji zawierającego przeważnie hek-seny i normalne buteny, przy czym hek-seny występują głównie jako 3-metylopenteny. Powstałe obok 3-metylo-pentenów normalne buteny zwraca się do reakcji oligo-
meryzacji.

Jako 3-metylopenteny określa się 3-metylopenten-1, 3-metylopenten-2 cis i trans oraz 2-etylobuten-1. W spo-sobie według wynalazku otrzymuje się produkt reakcji zawierający 70—99% hek-senów i butenów, w tym 60—98% hek-senów głównie w postaci 3-metylopentenów. Mieszaninę reakcyjną rozdziela się za pomocą destylacji frakcjonowanej, a n-buteny zwraca się do obiegu.

Oprócz 3-metylopentenu-2, w produkcie reakcji wy-stępują również izomery 3-metylopenten-1 i 2-etylobu-ten-1. Tablica 1 przedstawia warunki równowagi termo-dynamicznej w grupie 3-metylopentenów w różnych tem-peraturach.

Tablica 1

Składnik	Procentowy skład pro- duktu w stanie równo- wagi w temperaturze °K			
	298,16	300	400	500
3-metylopenten-2 cis i trans	96,92	96,90	94,06	90,55
3-metylopenten-1	0,15	0,15	0,60	1,62
2-etylobuten-1	2,93	2,95	5,33	7,83

Właściwy dobór układu katalizatora, który z jednej strony katalizuje wyżej wymienione reakcje a z drugiej strony katalizuje izomeryzację podwójnego wiązania, umożliwia w sposobie według wynalazku selektywną produkcję 3-metylopentenu-2 z etylenu.

3-metylopenteny, a zwłaszcza 3-metylopenten-2, stanowią związki o dużym znaczeniu gospodarczym i są stosowane na przykład jako surowce do produkcji benzyny lub jako półprodukty do produkcji innych chemikaliów. Na przykład 3-metylopenten-2 można demetani-zować w wyższych temperaturach, otrzymując z dużą wydajnością izopren, który jest ważnym związkiem w przemyśle syntetycznego kauczuku.

Sposób według wynalazku może być prowadzony procesem okresowym lub ciągłym. Można stosować jedną lub kilka stref reakcyjnych. Mieszanie po reakcyjną rozdziela się na poszczególne frakcje na drodze destylacji frakcjonowanej. Sposobem według wynalazku reakcję prowadzi się w temperaturze od -50°C do 150°C , przy czym na ogół korzystne są temperatury od -30°C — 100°C , a najkorzystniejsze od 0 — 90°C .

Cisnienie reakcji może zmieniać się w szerokich granicach, przy czym górną granicę określają względy praktyczne związane z kosztem aparatury i zagadnienie usuwania ciepła, wynikające z egzotermiczności procesu. Na ogół stosuje się ciśnienie do 200 atmosfer, przy czym w praktyce przeważnie 0,1—70 atm, najkorzystniej jednak 0,1—35 atm.

Stosunek etylenu do butenów w strefie reakcyjnej może się zmieniać. Na ogół korzystne jest stosowanie nadmiaru butenów. W tych przypadkach gdy całą ilość butenów zawartych w produkcie reakcji zawraca się do strefy reakcyjnej, otrzymuje się stężenie olefin C_4 wynikające z reakcji tworzenia się olefin C_4 jak też z przebiegającej z taką samą szybkością reakcji konwersji olefin C_4 na wyższe produkty.

Korzystne jest na ogół stosowanie do reakcji rozpuszczalników. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są węglowodory parafinowe i aromatyczne, jak również ich chlorowcowe pochodne. Szczególnie odpowiednimi rozpuszczalnikami są benzen, toluen, chlorobenzen, dwuchloroetan i temu podobne. Stosowanie rozpuszczalników polarnych powoduje zwiększanie szybkości reakcji w porównaniu z mniej polarnym środowiskiem. I tak, użycie chlorobenzenu jako rozpuszczalnika spowoduje większą szybkość reakcji w porównaniu z takim samym układem, w którym jako rozpuszczalnik użyty jest benzen. Ponadto polarne środowisko reakcji sprzyja na ogół tworzeniu się pożądaných produktów rozgałęzionych.

Przy doborze rozpuszczalnika należy również brać pod uwagę łatwość oddzielania produktów reakcji za pomocą destylacji frakcjonowanej. Sposób według wynalazku prowadzi się stosując odpowiedni układ katalityczny. Układ ten stanowią połączenia związków metali z 8-ej grupy układu okresowego z kwasami Lewisa, korzystnie w postaci związków metali 2-ej i 3-ej grupy układu okresowego.

Korzystnymi metalami z 8-ej grupy układu okresowego są nikiel lub kobalt, które charakteryzują się konfiguracją elektronową, w której zewnętrzna powłoka elektronowa nie jest zapełniona, to jest atomy metali wykazują niedobór 2 lub 3 elektronów w zewnętrznej powłoce elektronowej w porównaniu z najbliższym gazem szlachetnym.

Związki metali grupy 8-ej najlepiej rozpuszcza się w mieszaninie reakcyjnej w ilości 0,001 milimoli na litr mieszaniny reakcyjnej. Ważną właściwością związków metali grupy 8-ej, które działają jako skuteczne składniki katalizatora przy wytwarzaniu 3-metylopentenów, jest to, że są one dostatecznie odporne w danych warunkach reakcji na redukcję do postaci metalicznej, to znaczy nie redukują się do odpowiedniego metalu w takim stopniu, że mogłyby przestać działać jako katalizator.

Typowymi związkami niklu odpowiadającymi powyższemu wymaganiom są następujące typy związków, przy czym zrozumiałe jest, że mogą to być także związki innych metali grupy 8-ej. Typ I — Cyklodien-Ni- X_2 , odpowiadający związkowi o wzorze 1; Typ II — Cyklodienyl-Ni-(X) (D) odpowiadający związkowi o wzorze 2; Typ III odpowiadający związkowi o wzorze 3. Typ IV odpowiadający związkowi o wzorze 4. Typ V odpowiadający związkowi o wzorze 5.

W powyższych typach związków o wzorach 1—5 DI oznacza równoważnik donorowy posiadający wolną parę elektronową, jak na przykład w grupach $\text{IO} <$, $\text{IS} <$, $\text{IN} \leq$ oraz $\text{IP} \leq$, ID—DI oznacza dwufunkcyjny ligand donorowy, X oznacza równoważnik kwasu organicznego lub nieorganicznego albo grupę węglowodorową typu alkilowego lub aryłowego zawierającą 1—10 atomów węgla, X—DI oznacza ligand chelatowy zawierający zarówno równoważnik donorowy jak i kwasowy, zaś cyklodien i cyklodienyl oznacza węglowodór cykliczny o co najmniej dwóch podwójnych wiązaniach i odpowiednio ich rodniki, zawierający 3—12 atomów węgla.

Do związków typu I zalicza się: dwuchlorek-czterometylocyklobutadienoniklu i dwubromek czterofenylcyklobutadienoniklu; do związków typu II — monochlorek-cyklopentadienylotrójfenylofosfinoniklu i monoetylo-cyklopentadienylotrój-n-butylofosfinoniklu; do związków typu III — azotan (trójfenylofosfino) $_2$ -niklu, siarczan (trój-n-butylofosfino) $_2$ -niklu, rodanek (trójcykloheksylofosfino) $_2$ -niklu, chlorek (trój-dwu-n-butyloaminofosfino) $_2$ -niklu, jodek (trójizopropylfosfino) $_2$ -niklu, chlorooctan (trójcykloheksylofosfino) $_2$ -niklu, chlorek (2,4,6-trójmetylopirydyno) $_2$ -niklu, chlorek (piperidyno) $_2$ -niklu, etylen (trójcykloheksylofosfino) $_2$ -niklu i naftolan (trójizopropylfosfino) $_2$ -niklu; do związków typu IV — dwumetyloglioksym niklu, acetyloacetonian niklu, benzoilo-acetonian niklu, (8-hydroksychinolina) niklu i ftalocyjanan niklu; do związków typu V — chlorek etylenodwuaminoniklu, bromek 1,2-dio-dwuetylofosfinoetanoniklu i dwuetylek 2,2'-dwupirydynoniklu.

Katalitycznie aktywne związki niklu typu III i V można wytworzyć przez reakcję soli niklowej kwasu organicznego lub nieorganicznego z zasadą Lewisa. Na przykład związki niklu takie jak NiCl_2 , NiBr_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ i temu podobne mogą reagować z zasadą Lewisa z wytworzeniem związku wyżej wymienionego typu, lub reagować in situ z odpowiednią zasadą Lewisa w mieszaninie reakcyjnej z wytworzeniem aktywnych składników katalizatora.

Zasadami Lewisa stosowanymi w tych reakcjach są związki zawierające trójwartościowy azot, fosfor, arsen lub antymon albo dwuwartościowy tlen lub siarkę. Najlepsze wyniki pod względem selektywności produkcji 3-metylopentenów otrzymano przy użyciu zasad Lewisa zawierających fosfor i azot, takich jak trój-n-butylofosfina, trój-n-oktylofosfina, trójizopropylfosfina, trójcy-

kloheksylofosfina, trój-dwu-n-butyloamino fosfina, 1,2-bis-dwutylofosfinoetan, trzeciorzędowa dwubutyloamina, 2,4,6-trójmetylopirydyna (sym. kollidyna), 2,2'-dwupirydył, o-fenantrolina i etylenodwuamina.

Reakcje między związkami niklu i zasadami Lewisa przedstawiono przykładowo następującymi reakcjami:

1. $\text{NiCl}_2 + 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \rightarrow \text{NiCl}_2 [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$
2. $\text{NiSO}_4 + 2 \text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \rightarrow \text{NiSO}_4 [\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2$
3. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + 2 \text{P}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_3 \rightarrow \rightarrow \text{Ni}(\text{SCN})_2 \{ \text{P}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_3 \}_2$
4. $\text{NiBr}_2 + 2$ (sym. kollidyna) $\rightarrow \text{NiBr}_2$ (sym. kollidyna)₂
5. $\text{NiI}_2 + 2,2'$ -dwupirydył $\rightarrow \text{NiI}_2$ (2,2'-dwupirydył)

Najkorzystniej jako kwas Lewisa stosuje się związki metali 2-ej i 3-ej grupy układu okresowego, o następujących wzorach $\text{Be}(\text{R})_2$ (Y)_{2-a}; $\text{Mg}(\text{R})_2$ (Y)_{2-a}; $\text{B}(\text{R})_3$ (Y)_{3-b}; $\text{Al}(\text{R})_3$ (Y)_{3-b}; $\text{Ga}(\text{R})_3$ (Y)_{3-b} i $\text{In}(\text{R})_3$ (Y)_{3-b}, w których R oznacza niższy alkil, cykloalkil lub fenyl Y — oznacza chlorowec lub jednowartościowy rodnik na przykład typu —OR, —SR, —NR₂, a oznacza 1—2, b oznacza 0—2, można również stosować wszystkie inne kwasy Lewisa, które w połączeniu z poprzednio wymienionymi związkami metali przejściowych dają równoważny wynik katalityczny.

Związki kwasów Lewisa powinny być rozpuszczalne w układzie reakcyjnym co najmniej w takim stopniu, aby układ był aktywny katalitycznie. Następnie w danych warunkach reakcji związek kwasu Lewisa nie powinien redukować związku metalu przejściowego do postaci metalicznej w takim stopniu, aby przestał działać jako aktywny składnik katalizatora.

Zamiast poddawania zasad Lewisa reakcji ze związkami metali przejściowych jak wskazano wyżej, zasadę Lewisa można poddać reakcji z kwasem Lewisa przed dodaniem go do układu reakcyjnego. Można to przedstawić następującymi równaniami:

1. $\text{AlBr}_3 + 1/2 \text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \rightleftharpoons \text{AlBr}_3 \cdot 1/2 \text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$
2. $\text{AlEtCl}_2 + 1/4 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \rightleftharpoons \text{AlEtCl}_2 \cdot 1/4 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$
3. $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl} + \text{P}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2] \rightleftharpoons \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot \text{P}[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]_3$

Widać z powyższego, że aktywny udział katalizatora można osiągnąć również przez wprowadzenie każdego ze składników katalizatora oddzielnie do strefy reakcyjnej.

Stosunki składników katalizatora mogą się zmieniać w szerokich granicach. Pożądane jest stosowanie takich ilości związków metali przejściowych, aby stosunek metalu przejściowego do metalu w kwasie Lewisa był rzędu 0,01—1,5, a ilość zasady Lewisa była tak dobrana, aby stosunek równoważników donorowych w mieszaninie reakcyjnej do sumy metalu przejściowego i metalu z kwasu Lewisa nie przekraczał 8—5. Określenie „równoważnik donorowy” oznacza grupę zasad Lewisa posiadającą wolną parę elektronową. Na przykład, trójfenylofosfina posiada 1 równoważnik donorowy na cząsteczkę, podczas gdy 2,2'-dwupirydył lub dwuamina etylenowa posiada dwa równoważniki donorowe na cząsteczkę.

Stężenie związków metali przejściowych można dobrać w granicach od 10⁻⁴—10⁻¹ moli na litr mieszaniny reakcyjnej, korzystnie w granicach 10⁻⁵—10⁻² najkorzystniej w zakresie 10⁻⁴—10⁻² moli na litr.

Przy wytwarzaniu 3-metylopentenów ważne jest stosowanie w układzie katalitycznym mocnych zasad Lewisa, ponieważ na ogół sprzyjają one powstawaniu heksanów rozgałęzionych, a poza tym przyczyniają się do zmniejszenia wydajności olefin C₈ i wyższych. I tak na przykład obecność trójcykloheksylofosfiny, trójizopropylofosfiny, trój-n-butylofosfiny lub trój-dwu-n-butyloamino fosfiny zwiększa wydajność 3-metylopentenów we frakcji heksenowej w porównaniu z wydajnością otrzymywaną z trójfenylofosfiną, w tych samych warunkach reakcji.

Proces okresowy można prowadzić na przykład przepuszczając mieszaninę monomeru etyleny i dimeru etyleny przez okres na przykład 1/4 — 5 godzin, przez mieszaninę katalizatora, w razie potrzeby pod ciśnieniem, a następnie wydzielając produkty reakcji z mieszaniny katalizatora, jak omówiono wyżej, przy czym mieszanina katalizatora lub przynajmniej jej część może być ponownie użyta.

Przedstawiony na rysunku schemat technologiczny ilustruje prowadzenie procesu według wynalazku sposobem ciągłym. Składniki katalizatora i rozpuszczalnik miesza się uprzednio w zbiorniku 4, do którego wprowadza się związek niklowy ze zbiornika 1, związek glinowy oraz zasadę Lewisa ze zbiornika 2 zaś rozpuszczalnik z kolumny 9.

Roztwór katalizatora wprowadza się sposobem ciągłym do reaktora 5 poprzez przewód 15, w ilości uzupełniającej zużyty katalizator.

W reaktorze 5, etylen i dimer etyleny zostają poddane reakcji katalitycznej z wytworzeniem produktów reakcji składających się głównie z 70 do 99% normalnych butenów i heksenów, zwłaszcza heksenów, z 60—98% 3-metylopentenów, głównie w postaci 3-metylopentenu-2. Średni czas przebiewania reagentów w reaktorze 5 jest tak dobrany, ażeby uzyskać produkt o powyższym składzie i następnie mieszaninę poreakcyjną odprowadza się sposobem ciągłym przez przewód 19 do kolumny 6.

W kolumnie 6 hekzeny i składniki niskowrzące, oddziela się na drodze destylacji przy czym w górnej części kolumny destylacyjnej 6 utrzymuje się temperaturę 20°C—100°C pod ciśnieniem 0,15 atm — 2,0 atm.

Górna frakcja przechodzi przez przewód 20 do kolumny destylacyjnej 7, w której zostaje oddzielona frakcja hekstenów od niżej wrzących składników i frakcję tę odprowadza się przez przewód 21 do zbiornika 8. Górna frakcja z kolumny destylacyjnej 7 składająca się z olefin C₂ i C₄ przechodzi przez przewody 18 i 17 z powrotem do reaktora 5. Warunki destylacji w górnej części kolumny 7 są odpowiednio dobrane to znaczy temperatura wynosi —20°C—90°C a ciśnienie 0,15 atm — 5,0 atm.

Dolną frakcję z kolumny 6 zawraca się częściowo przez przewód 16 do reaktora 5, a częściowo przez przewód 22 do kolumny destylacyjnej 9, gdzie zostaje oddestylowany rozpuszczalnik i odprowadzony przez przewód 23 do zbiornika 4. W procesie przedstawionym za pomocą omawianego schematu technologicznego stosuje się rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia niższej niż najniższa temperatura wrzenia olefiny C₈ w mieszaninie reakcyjnej. Pośrednią frakcję destylatu składającą się

głównie z olefin C_8 można doprowadzić z kolumny 9 przez przewód 24 do zbiornika 11. Stosując rozpuszczalnik posiadający temperaturę wrzenia wyższą niż frakcja C_8 , można go łatwo odzyskać jako frakcję pośrednią i zawrócić do zbiornika 4.

Zużyty katalizator razem z wyższymi olefinami odprowadza się z kolumny 9 przez przewód 25 do zbiornika 10. Katalizator ten można odzyskiwać przez regenerację i zwracać do obiegu, lub można go usuwać. Zużycie katalizatora w procesie jest bardzo małe; na przykład przy użyciu czystych surowców można uzyskać konwersję etylenu rzędu 10^4 kilogramów na kilogram związku niklu.

Następujące przykłady ilustrują wynalazek:

Przykład I. Katalizator składający się z 0,635 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ i 0,48 g $NiCl_2\{P[N(n-but)_2]_3\}_2$ rozpuszczono w 500 ml chlorobenzenu i wprowadzono do 2-litrowego autoklawu ze stali nierdzewnej w atmosferze azotu. Autoklaw był wyposażony w mieszadło magnetyczne i chłodzenie zewnętrzne i wewnętrzne, aby zapewnić dobrą regulację temperatury. Stosując termostat z cyrkulacją, mieszaninę katalityczną termostatowano w temperaturze $20 \pm 0,5^\circ C$ i autoklaw napełniano etylenem do ciśnienia 1 atm. Konwersja zaczęła się natychmiast po zetknięciu etylenu z roztworem katalizatora, i po upływie 2 minut czasu reakcji zużycie etylenu wynosiło ponad 10 litrów etylenu gazowego na minutę. Po 30 minutach reakcja zakończyła się, w tym czasie zużycie etylenu wynosiło 2,5 litrów na minutę. Otrzymano produkt reakcji w ilości 280 ml. Mieszaninę reakcyjną przeniesiono następnie do aparatu do destylacji i frakcjonowano pod ciśnieniem 1 atm frakcje analizowano za pomocą chromatografii gazowej.

Frakcja 1 wrząca w zakresie $+10^\circ C$ olefiny C_4 — 159 ml produktu reakcji o składzie: 2% buten-1, 70,5% buten-2 trans, 27,5% buten-2 cis.

Frakcja 2 wrząca w zakresie $10-75^\circ C$ (olefiny C_6) — 115 ml produktu reakcji, o składzie: 0,7% 3-metylopenten-1, 13,3% 2-etylobuten-1, 7,7% heksen-2 trans, 24,5% 3-metylopenten-2 trans, 3,3% heksen-2 cis, 50,5% 3-metylopenten-2 cis.

Frakcja 3 wrząca powyżej $75^\circ C$ — rozpuszczalnik plus 6 ml produktu reakcji, zawierającego olefiny C_8 i wyższe.

Przykład II. 1,27 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ i 0,175 g trójcykloheksylofosfiny rozpuszczono w 100 ml chlorobenzenu i ogrzewano do temperatury $50^\circ C$ przez jedną godzinę w atmosferze azotu. Roztwór ten razem z 0,390 g dwubromku (trójcykloheksylofosfino) $_2$ -niklu i 400 ml chlorobenzenu wprowadzono do 2-litrowego autoklawu ze stali nierdzewnej w którym uprzednio przez godzinę wytwarzano próżnię do ciśnienia poniżej 10^{-2} mm Hg. Mieszaninę reakcyjną termostatowano w temperaturze $40 \pm 0,5^\circ C$ i autoklaw napełniono mieszaniną monomeru etylenu i butenu-2 w stosunku 1/1 (objętość gazów) do ciśnienia 5 atm, i ciśnienie to utrzymywano stale w ciągu całego okresu reakcji. Po 30 minutach reakcja zakończyła się i produkty reakcji wydzielono z mieszaniny reakcyjnej za pomocą destylacji frakcjonowanej. Frakcję analizowano jak w przykładzie I. Otrzymano 450 ml, olefin C_8 o składzie: 90,5% 3-metylopentenów i 9,5% n-heksenów.

Przykład III. 0,119 dwuchloru czterometylocyklobutadienoniklu i 0,7 g trójcykloheksylofosfiny rozpuszczono w 300 ml chlorobenzenu i wprowadzono do 2-lit-

rowego reaktora szklanego razem z roztworem 0,635 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ w 200 ml chlorobenzenu w atmosferze azotu. Reaktor był zaopatrzony w mieszadło magnetyczne i termostatowany w temperaturze $20 \pm 0,5^\circ C$. Atmosferę azotu zastąpiono etylenem i reakcja rozpoczęła się. Ciśnienie etylenu w reaktorze utrzymywano na poziomie 1 atm, regulując zasilanie etylenu do reaktora. Po 30 minutach reakcja zakończyła się i następnie produkty reakcji zostały wydzielone z mieszaniny reakcyjnej za pomocą destylacji frakcjonowanej; frakcję analizowano jak w przykładzie I. Otrzymano 250 ml produktu reakcji o składzie: 50% butenów, z czego 2,5% buten-1 i 97,5% buten-2 cis i trans, 40% heksanów, z czego 87,0% metylopentenów i 13,0% n-heksanów i 10% olefin C_8 i wyższych.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,065 g $NiCl_2(Pn-but)_3$ i 0,318 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$; jako rozpuszczalnik użyto chlorobenzen w ilości 500 ml; mono-etylen, ciśnienie: 1 atm; temperatura $20^\circ C$.

Po upływie 15 i 30 minut reakcji pobrano próbki z mieszaniny reakcyjnej i zanalizowano. Skład produktu: po 15 minutach reakcji: 49,3% butenów; 47,0% heksenów, z czego 92,5% 3-metylopentenów; 3,7% olefin C_8 i wyższych. Po 30 minutach reakcji: 42,6% butenów; 52,8% heksenów, z czego 93,0% 3-metylopentenów; 4,6% olefin C_8 i wyższych.

Przykład V. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 1,30 g $NiCl_2(Pn-but)_3$ i 0,318 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ rozpuszczalnik: chlorobenzen — 500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 60 minut; ciśnienie: 1 atm. temperatura $20^\circ C$. Otrzymano 400 ml produktu reakcji o składzie: 60,0% butenów; 37,0% heksenów, z czego 87,0% 3-metylopentenów; 3,0% olefin C_8 i wyższych.

Przykład VI. Postępowano jak w przykładzie I stosując katalizator składający się z 0,106 g $(C_5H_5)NiCl-P(n-but)_3$ i 0,318 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ rozpuszczalnik — chloroetylen — 500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 60 minut; ciśnienie: 1 atm; temperatura: $20^\circ C$. Otrzymano 200 ml produktu reakcji o składzie: 70,0% butenów; 25,0% heksenów, z czego 75,0% 3-metylopentenów; 5,0% olefin C_8 i wyższych.

Przykład VII. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,087 g $Ni(8-hydroksychinolin)_2$; 0,620 g $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ i 0,200 g $P(isopropyl)_3$ rozpuszczalnik: 1,2-dwuchloroetan-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 minut; ciśnienie: 20 atm; temperatura $0^\circ C$. Otrzymano 250 ml produktu reakcji o składzie 74,1% butenów; 23,6% heksenów z czego 76,0% 3-metylopentenów; 2,3% olefin C_8 i wyższych.

Przykład VIII. Postępowano jak w przykładzie II, stosując katalizator składający się z 0,145 g $NiCl_2(Pisopropyl)_3$ 0,200 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ i 0,200 g $P(isopropyl)_3$ rozpuszczalnik chlorobenzen-500 ml; monomer-etylen/buten w stosunku objętościowym = 1/1.

Czas reakcji: 30 minut; ciśnienie: 1 atm; temperatura $10^\circ C$. Otrzymano: — 120 ml heksenów z czego 91,0% 3-metylopentenów; olefin C_8 i wyższych — 20 ml.

Przykład IX. Postępowano jak w przykładzie III, stosując katalizator składający się z 0,101 g $Ni(Cl-octan)_2 \cdot [(P)C_8H_{11}(3)]_2$, 0,635 g $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ — 0,700 g $P(C_6H_{11})_3$, trójcykloheksylofosfiny rozpuszczalnik — chlorobenzen-500 ml; monoeter-etylen.

Czas reakcji: 30 minut, ciśnienie: 1 atm; temperatura 10°C. Otrzymano 320 ml produktu reakcji o składzie: 69,7% butenów; 24,0% heksenów, z czego 88,6% 3-metylopentenów; 6,3% olefin; C₈ i wyższych.

Przykład X. Katalizator składający się z 0,404 g (n-but₃P)₂Ni(OCl₂CO₂)₂ i 0,318 g AlEtCl₂ rozpuszczono w 500 ml chlorobenzenu i wprowadzono do dwulitrowego autoklawu kwasoodpornego w atmosferze argonu. Autoklaw był zaopatrzony w mieszadło mechaniczne, a temperatura mieszaniny reakcyjnej w czasie reakcji wynosiła 40,2°C ± 0,5; temperaturę utrzymywano stosując termostat z cyrkulacją wody, z wymianą ciepłą przez ścianki autoklawu, jak również przez powierzchnię węzowniczą w roztworze. Przy energicznym mieszaniu autoklaw napełniono etylenem przez wlot rury gazowej posiadającej otwór poniżej powierzchni węzownicy w roztworze, do ciśnienia 1 atm, i etylen wprowadzono do autoklawu z szybkością 3 Nl/min. do zakończenia reakcji.

Reakcja rozpoczęła się natychmiast po zetknięciu monomeru z roztworem katalizatora i wtedy otwarto zawór wyladowczy autoklawu i przeprowadzono ciecz z autoklawu sposobem ciągłym do kolby destylacyjnej szklanego zestawu destylacyjnego napełnionej argonem z szybkością 5 ml na minutę. Aparat był chroniony przed powietrzem za pomocą ciśnieniowego zaworu rtęciowego.

W destylacji ciągłej oddzielano frakcję wrzącą do +10°C, stanowiącą głównie normalne buteny, którą odprowadzono do chłodzonego naczynia w temperaturze -10°C. Naczynie to było wyposażone na dnie w metalową rurkę do wyladowywania oraz w górnej części było połączone ze stalową bombą pojemności 30 ml, posiadającą tę samą temperaturę co naczynie do składowania oraz iglicowe zawory odcinające, umożliwiające wyrównywanie ciśnień, pomiędzy naczyniem do składowania i bombą. Na dnie bomby znajdowała się rurka połączona z autoklawem. Łączące rurki, jedna między autoklawem i bombą, jak również między bombą i dnem naczynia, mogły być zamykane zaworami iglicowymi w odstępach 10 minutowych, zawartość naczynia do składowania przetłaczano do bomby stalowej i zawory zamykano. Z oddzielnego źródła tłoczono do bomby etylen do ciśnienia 7 atm i pod tym ciśnieniem zawartość bomby przetłaczano do autoklawu.

Po upływie 60 minut czasu reakcji doświadczenie zakończono, zawartość autoklawu połączono z zestawem destylacyjnym i produkt reakcji poddano destylacji frakcjonowanej. Frakcje analizowano za pomocą chromatografii gazowej. Otrzymano 225 g produktu reakcji o składzie 41,3% butenów; 49,6% heksenów, w czym 89,1% 3-metylopentenów; 9,1% olefin C₈ i wyższych.

Przykład XI. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,081 g (n-but₃P)₂Ni(CH₂ClCO₂)₂, 0,101 g (C₆H₁₁)₃P₂Ni(OH₂ClCO₂)₂ oraz 0,506 g (n-but₃P) i 1,27 g Al(C₂H₅)Cl₂ rozpuszczono razem w 50 ml chlorobenzenu; rozpuszczalnik: n-heptan-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 minut. Ciśnienie: 1 atm. Temperatura: 40°C. Otrzymano 160 ml produktu reakcji o składzie: 65,9% butenów; 32,1% heksenów, z czego 83,2% 3-metylopentenów; 2,0% olefin C₈ i wyższych.

Przykład XII. Stosowano 1-litrowy kwasoodporny autoklaw, zaopatrzony w mieszadło i termostat jak w przykładzie X. Katalizator — 0,086 g (n-but₃P)₂

Ni(CH₂ClCO₂)₂. Po wytworzeniu w autoklawie próżni do 1.10—2 mm Hg w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej wprowadzono z 1-litrowej bomby 160 g butenu uzyskanego w doświadczeniach w wyżej opisanych przykładach. Termostat ustawiono na temperaturę 40°C ± 0,5, którą utrzymywano w ciągu całego doświadczenia, również ciśnienie podczas reakcji wynosiło 3,3 atm. Po wypompowaniu powietrza z autoklawu wprowadzono 2,5 g etylenu, uzyskując ciśnienie 1 atm, wskutek czego ciśnienie w autoklawie wynosiło na początku reakcji 4,3 atm. Do kwasoodpornej bomby stalowej pojemności 30 ml zawierającej 0,537 g n-but₃P i 0,676 g Al(C₂H₅)Cl₂ rozpuszczonych w 13,3 ml chlorobenzenu, wtłoczono etylen do ciśnienia 6 atm., następnie wmontowano bombę na rurze wlotowej autoklawu.

W czasie zerowym zawartość bomby stalowej przetłoczono do autoklawu, podczas gdy w tym samym czasie etylen wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej z szybkością 1 Nl/min. utrzymując stały dopływ etylenu podczas całego doświadczenia. Po upływie 120 minut reakcji proces zakończono. Ciśnienie w autoklawie spadło wówczas do 2 atm. Zawartość autoklawu rozfrakcjonowano przez destylację, i poddano poszczególnym frakcjom analizie za pomocą chromatografii gazowej. Otrzymano 313 g produktu reakcji o składzie: 160,8 g butenów; 139,6 g heksenów; 12,6 g olefin C₈ i wyższych.

Skład frakcji był następujący (C₄) — 2,6% buten-1; 64,8% buten-2 trans; 32,6% buten-2 cis.

Frakcja C₆ miała skład następujący: 0,2% heksen-1; 3,2% heksen-3 cis/trans; 9,7% heksen-2 trans, 3,2% heksen-2 cis, 1,2% 3-metylopenten-1; 15,4% 2-etylobuten-1; 23,9% 3-metylopenten-2 trans i 43,2% 3-metylopenten-2 cis.

Przykład XIII. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,074 g (C₆H₁₁)₂P(CH₂)₅P (C₆H₁₁)₂NiCl₂ i 1,27 g Al(C₂H₅)Cl₂; rozpuszczalnik n-heptan-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 minut; ciśnienie: 1 atm; temperatura: 40°C. Otrzymano 80 ml produktu reakcji o składzie: 67,6% butenów; 28,4% heksenów, z czego 83,2% 3-metylopentenów; 4,0% olefin C₈ i wyższych.

Przykład XIV. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,32 g Co(II) acetyloacetonian, 0,69 g P(C₆H₁₁)₃ i 1,27 g Al(C₂H₅)Cl₂ rozpuszczalnik: benzen-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 60 minut; ciśnienie: 1 atm; temperatura: 20°C. Otrzymano 320 ml produktu reakcji o składzie 95,0% butenów; 3,9% heksenów, z czego 70,8% 3-metylopentenów; 1,1% olefin C₈ i wyższych.

Przykład XV. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,221 g Ni(CH₃CO₂)₂, 0,612 g N(C₆H₅)₃ i 1,27 g Al(C₂H₅)Cl₂ rozpuszczalnik: chlorobenzen-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 min. Ciśnienie: 1 atm. Temperatura: 20°C. Otrzymano 260 ml produktu reakcji o składzie 52,5% butenów; 42,5% heksenów, z czego 78,4% 3-metylopentenów, 5,0% olefin C₈ i wyższych.

Przykład XVI. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,14 g (n-but₃P)₂NiSO₄, 0,222 g Al(C₂H₅)Cl₂ i 0,210 g Al(C₂H₅)₂Cl rozpuszczalnik-chlorobenzen-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 60 min. Ciśnienie 1 atm. Temperatura: 20°C. Otrzymano 326 ml produktu reakcji o składzie 51,2% butenów; 45,9% heksenów, z czego 87,8% 3-metylopentenów, 2,9% olefin C₈ i wyższych.

Przykład XVII. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,202 g $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$, 0,26 g Co(II) acetyloacetonian i 0,635 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ rozpuszczalnik: n-heptan-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 min. Ciśnienie 1 atm. Temperatura 40°C . Otrzymano 70 ml produktu reakcji o składzie: 62,6% butenów; 31,2% heksenów, z czego 81,4% 3-metylopentenów; 6,3% olefin C_8 i wyższych.

Przykład XVIII. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,32 g acetyloacetonianuniklu, 0,22 g dioksan i 2,09 g $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ rozpuszczalnik: chlorobenzen-500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 min. Ciśnienie 1 atm. Temperatura 20°C . Otrzymano 94 ml produktu reakcji o składzie 89,4% butenów; 9,4% heksenów, z czego 68,9% 3-metylopentenów; 1,2% olefin C_8 i wyższych.

Przykład XIX. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 1,944 g $\text{NiBr}_2(\text{P})\text{C}_6\text{H}_{11}(3)_2$, 0,655 g $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ i 0,336 g $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ rozpuszczalnik: benzen — 500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 min. Ciśnienie 1 atm. Temperatura 20°C . Otrzymano 122 ml produktu reakcji o składzie 90,9% butenów; 7,4% heksenów, z czego 74,9% 3-metylopentenów; 1,7% olefin C_8 i wyższych.

Przykład XX. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,077 g $\text{NiBr}_2(\text{P})\text{C}_6\text{H}_{11}(2\text{H})_2$, 0,046 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-C}_6\text{H}_5$ i 1,27 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ rozpuszczalnik: n-heptan 500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji 30 min. Ciśnienie 1 atm. Temperatura 40°C . Otrzymano 97 ml produktu reakcji o składzie: 62,1% butenów; 32,3% heksenów, z czego 73,9% 3-metylopentenów; 5,6% olefin C_8 i wyższych.

Przykład XXI. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,064 g NiCl_2 ; 0,085 g piperidyny i 0,635 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ rozpuszczalnik: chlorobenzen 500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji 30 min. Ciśnienie 1 atm. Temperatura 20°C . Otrzymano 161 ml produktu reakcji o składzie 72% butenów; 23,8% heksenów, z czego 67,2% 3-metylopentenów; 3,3% olefin C_8 i wyższych.

Przykład XXII. Postępowano jak w przykładzie I, stosując katalizator składający się z 0,076 g $(\text{n-but}_3\text{P})_2\text{Ni}$

$(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ i 1,27 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ rozpuszczalnik: n-heptan 500 ml; monomer-etylen.

Czas reakcji: 30 min. Ciśnienie 1 atm. Temperatura 40°C . Otrzymano 80 ml produktu reakcji o składzie 79,5% butenów; 18,5% heksenów z czego 79,1% 3-metylopentenów; 2,0% olefin C_8 i wyższych.

Zastrzeżenia patentowe

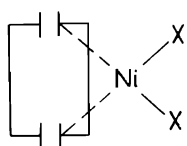
1. Sposób wytwarzania 3-metylopentenów z etylenu w obecności katalizatora znamienny tym, że etylen i recykulowany z mieszaniny poreakcyjnej normalny buten poddaje się reakcji katalitycznej w obecności układu katalitycznego składającego się ze związku metalu 8 grupy układu okresowego, kwasu Lewisa metalu 2 i/lub 3 grupy układu okresowego i zasady Lewisa pierwiastków 5 i/lub 6 grupy układu okresowego w postaci związku addycyjnego z wyżej omówionym składnikiem katalizatora i/lub podobnym otrzymując produkt składający się głównie z normalnych butenów i heksenów zawierających głównie 3-metylopenteny, a z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się hekseny i normalne buteny, po czym z heksenów wydziela się 3-metylopenteny a buteny w całości lub częściowo zwraca się do strefy reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w układzie katalitycznym stosuje się związek niklu, korzystnie związek niklu zawierający zasadę Lewisa przyłączoną do metalu.

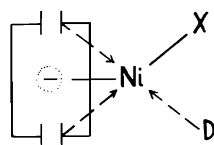
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako zasadę Lewisa stosuje się jeden lub więcej związków trójwartościowego fosforu, korzystnie fosfiny o wzorze PR_3' , w którym R' oznacza wodór i/lub grupę alkilową albo cykloalkilową o zawartości 1 do 20 atomów węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kwas Lewisa stosuje się związek o wzorze $\text{Al R}_n(\text{Y})_{3-n}$ w którym R oznacza niższy alkil lub cykloalkil lub fenyl, Y oznacza halogen i/lub jednowartościowy rodnik jednej z grup —OR, —SR i —NR₂, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a n ma wartość liczbową od 0 do 2.

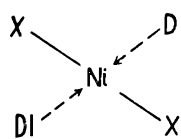
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze od -50 do 150°C przy ciśnieniu 0,1—200 atmosfer.



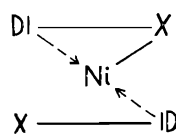
Wzór 1



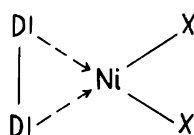
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5

