

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 871125 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 871125

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 4/69
C07C 2/26

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 13.03.1987

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 13.03.1987

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.09.1987

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

14.03.1986 US 839638

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, New York, US; Old Ridgebury Road, Danbur, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Briggs, John Robert, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Trimerisointimenetelmä.

Förfarande för trimerisering.

Trimerointimenetelmä.

Förfarande för trimerisering.

Keksintö kohdistuu menetelmään etyleenin, propyleenin ja 1-buteenin trimeroimiseksi tai kotrimeroimiseksi, katalyyttiin menetelmää varten sekä menetelmään katalyytin valmistamiseksi.

Menetelmät yllä mainittujen olefiinien katalyyttiseen polymerointiin ovat hyvin tunnettuja. Eräs erityisen mielenkiintoinen menetelmä tässä on se, joka selitetään US-patenttijulkaisussa 3 347 840, johon tässä on erityisesti viitattu. Tämä patenttijulkaisu tuo esille ongelman huomattavien määrien 1-hekseeniä epäedullisesta tuotannosta etyleenin polymeroinnissa, ja ehdottaa erilaisia yhdisteitä toimimaan vastoin tai estämään tämän ei-toivotun trimeroinnin, joka vähentää konversio-
sion tehokkuutta polyetyleeniksi.

Oli kuitenkin selvää, että menetelmässä käytetty katalyytti, esim. kromi(III)suola, tavallisesti alkanoaatti, yhdessä osittain hydrolysoidun alumiinialkyylin, kuten tri-isobutyyli-alumiinin, kanssa kykeni tuottamaan 1-hekseeniä, vaikkakin pieniä määriä, esimerkiksi 10:stä 20:een prosenttiin kuluneesta etyleenistä, ja suuri osa 1-hekseenistä sisältyi polymeeriin. Tämä huomio viittasi siihen, että etyleenin polymerointikatalyyttiä voitaisiin käyttää trimeroimaan etyleeniä suurempina kuin mainittuina pieninä määrinä edellyttäen, että 1-hekseeni-inhibiittorien sijasta voitaisiin löytää 1-hekseenipromootoreita. Tässä sävyssä edellä mainittu patenttijulkaisu viittaa komponentteihin, kuten dimetoksietaaniin, joilla on taipumus lisätä 1-hekseeniksi konvertoituneen etyleenin määrää. Siitä, että konversio olisi ollenkaan tehokas ei ole kuitenkaan osoitusta ja itse asiassa, seuraamalla patenttijulkaisun ohjeita se ei ole.

Keksinnön tarkoituksena on sen vuoksi aikaansaada menetelmä etyleenin, propyleenin ja 1-buteenin trimerointiin tai kotrimerointiin, jossa menetelmässä saavutetaan olefiinin korkea konversio trimeeriksi.

Muut kohteet ja edut tulevat ilmeisiksi jäljempänä.

Tämän keksinnön mukaisesti on keksitty menetelmä olefiinin, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat etyleeni, propyleeni, 1-buteeni ja niiden seokset, trimerointiin, joka menetelmä käsittää olefiinin kuljettamisen kosketuksessa katalyytin kanssa, joka käsittää seuraavien yhdisteiden välisen reaktiotuotteen: (i) kromiyhdiste, joka antaa aktiivisia katalyytti-osasia trimerointiolosuhteissa, (ii) hiilivetyalumiini, joka on hydrolysoitu noin 0,8...1,1 moolilla vettä moolia alumiiniyhdistettä kohti; ja (iii) donoriligandi, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hiilivetyisonitriilit, -amiinit ja -eetterit, jossa alumiinin moolisuhde kromiin on alueella noin 200:sta yhteen asti ja ligandin moolisuhde kromiin on alueella noin 100:sta yhteen asti.

Selektiivisyys trimeeriksi, kun kyseessä olevaa menetelmää sovelletaan etyleenin trimerointiin, voi olla niinkin korkea kuin 85 paino-% tai jopa korkeampi perustuen reagoineen etyleenin määrään. Mitä tulee etyleeniin, ei ole olemassa merkittävää haaroittuneen trimeerin tuotantoa ja lähes kaikki trimeeristä on lineaarista ja päätteellistä. Sikäli kuin mitä tulee etyleenin, propyleenin ja 1-buteenin trimeereihin ja kotrimeereihin, käytännöllisesti katsoen esiintyy vähän tai ei esiinny ollenkaan trimeerin liittymistä polyolefiinisivutuotteeseen. Tämä voidaan osoittaa oikeaksi hiili-13 ydinmagneettiresonanssispektroskopialla ja hartsin tiheysmittauksilla. Näin ollen tuotetaan tuotetta, johon voidaan viitata "vapaana" trimeerinä. Niin muodoin halutun tuotteen erottaminen muista kontaminoivista olefiineista on vain vähäisessä määrin tai ei ollenkaan tarpeellista. Olennaisesti kaikki tuotetusta trimeeristä saadaan talteen ja se on korkealaatuista hyvin vähäisel-

lä isomeroinnilla vähemmän toivotuiksi sisäisiksi olefiineiksi. Suurin tehottomuus on polyolefiinihomopolymeerin muodostuminen. Tuotetaan myös muita alhaisen molekyylipainon oligomeerejä, esim. 1-hekseenin valmistuksessa tuotetaan 1-buteenia ja määrittämättömiä okteeneja, mutta nämä vastaavat vähemmän kuin viittä prosenttia kuluneen etyleenin määrästä.

Kyseessä olevalla menetelmällä valmistetut trimeerit ovat 1-hekseeni; noneeni; ja dodekeeni. Lukuisiin sovellutuksiin, mukaan lukien kopolymerointi etyleenillä ja hydroformylointi, haluttu tuote on terminaalinen 1-hekseeni. Sitä käytetään edullisesti komonomeerina etyleenin kanssa, koska se antaa hyvän repäisylujuuden alhaisen tiheyden hartseille ja sillä on haluttu haihtuvuus ja polymeerin yhdistelmäominaisuudet. Terminaalisille noneeneille ja dodekeeneille on suuri joukko sovellutuksia, jotka ovat samanlaisia kuin muiden pitkäketjuisten alfa-olefiinien, kuten pinta-aktiivisissa aineissa ja voiteluaineissa.

Kyseessä olevassa menetelmässä käytetty katalyytti koostuu kolmesta komponentista:

1. Ensimmäinen komponentti on kromiyhdiste, joka antaa aktiivisia katalyyttiosasia trimerointiolosuhteissa. Ymmärretään, että kromiyhdiste voi olla seos kromiyhdisteistä. Kromi voi olla hapetustiloissa 0...6 hapetustilojen (II), (III) ja (IV) ollessa edullisia. Yhdisteen epämetalliosa voi olla epäorgaaninen tai orgaaninen. Tyypillinen kaava kromiyhdisteelle on CrX_n , jossa X on epäorgaaninen tai orgaaninen radikaali ja n on kokonaisluku 1...6. Epäorgaaninen radikaali voi olla esimerkiksi halidi, sulfaatti tai oksidi. Halidit eivät ole kuitenkaan edullisia. Orgaanisessa radikaalissa voi olla 1...20 hiiliatomia, edullisesti 1...10 hiiliatomia, ja se voidaan valita ryhmästä, johon kuuluvat alkoksi-, ester- tai ketoniradikaalit. Orgaaniset radikaalit voivat olla suoraketjuisia tai haarautuneita, syklisiä tai asyklisiä, aromaattisia tai alifaattisia, tai voivat olla koostuneet sekoitetuista ali-

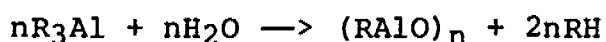
faattisista, aromaattisista ja/tai sykloalifaattisista ryhmistä. Edullisia kromiyhdisteitä ovat seuraavat: kromi(III)tris-(2-etyyliheksanoaatti); kromi(II)bis(2-etyyliheksanoaatti); ja kromi(IV)tetratertiääributoksidi. Muita sopivia kromiyhdisteitä ovat kromi(II)bromidi; kromi(III)bromidi; kromi(II)kloridi, kromi(III)kloridi; kromi(II)fluoridi; kromi(III)fluoridi; kromi(II)asetaatit; kromi(III)oksi-2-etyyliheksanoaatti; kromi(III)dikloorietyyliheksanoaatti; kromi(III)asetyyliasetonaatti; kromi(III)asetaatit; kromi(II)butyraatti; kromi(III)-butyraatti; kromi(II)neopentanoaatti; kromi(III)neopentanoaatti; kromi(II)lauraatti; kromi(III)lauraatti; kromi(II)stearaatti; kromi(III)stearaatti; kromi(II)oksalaatti; ja kromi(III)oksalaatti. Homogeenisessä prosessissa kromiyhdisteen täytyy olla trimerointiväliaineeseen liukeneva trimerointiolosuhteissa.

2. Toinen komponentti on hiilivetyalumiini, joka on hydrolysoitu noin 0,8...1,1 moolilla vettä moolia alumiiniyhdistettä kohti. Hiilivetyalumiini voidaan esittää kaavalla R_3Al , jossa kukin R on alkyyli, sykloalkyyli, aryyli tai hydridiradikaali; vähintään yksi R on hiilivetyradikaali; kaksi tai kolme R-radikaalia voidaan liittää sykliseksi radikaaliksi, joka muodostaa heterosyklisen rakenteen; kukin R voi olla samanlainen tai erilainen; ja kussakin R:ssä, joka on hiilivetyradikaali, on 1...20 hiiliatomia, ja edullisesti 1...10 hiiliatomia. Edelleen kukin alkyyli- tai sykloalkyyli- radikaali voi olla suora- tai haaraketjuinen ja tällainen hiilivetyradikaali voi olla sekaradikaali, se on radikaali voi sisältää alkyyli-, aryyli- ja/tai sykloalkyyli-ryhmiä. Esimerkkejä sopivista radikaaleista ovat: metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, butyyli, isobutyyli, tert-butyyli, pentyyli, neopentyyli, heksyyli, 2-metyyli- ja 2-pentyyli, heptyyli, oktyyli, iso-oktyyli, 2-etyyliheksyyli, 5,5-dimetyyliheksyyli, nonyyli, dekyyli, isodekyyli, undekyyli, dodekyyli, fenyyli, fenetyyli, metoksifenyyli, bentsyyli, tolyyli, ksylyyli, naftyyli, metyyli- ja naftyyli, sykloheksyyli, sykloheptyyli ja syklo-oktyyli. Ymmärretään, että alla selitetty donoriligandi voidaan sisällyttää hiilivetyalumiinirakenteeseen

siten, että hiilivetyradikaali käsittää isonitriilit, amiinit ja eetterit.

Hydrolysoitu hiilivetyalumiini tunnetaan myös aluminoksaanina, jonka oletetaan olevan kompleksinen seos, jonka stökiometria on tuntematon.

Synteesi voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä:



Tyypillinen hydrolyysi voidaan suorittaa ilmanpaineessa lämpötilassa välillä noin 0...100 °C, ja edullisesti lämpötilassa välillä noin 10...65 °C. Vettä lisätään esimerkiksi trialkyyli-alumiinin liuokseen vedettömässä, inertissä, orgaanisessa liuottimessa. Konsentraatio vaihtelee noin 5 paino-%:sta alumiiniyhdistettä noin 75 paino-%:iin perustuen liuoksen kokonaispainoon. Vesi lisätään edullisesti hitaasti, mutta yhdessä erässä, voimakkaasti sekoittaen ja jäähdyttäen. Reaktiota pidetään täydellisenä, kun kuohuminen loppuu.

Toinen menetelmä aluminoksaanin valmistamiseksi suoritetaan käyttämällä metallisuolojen hydraatiovesiä, esim. lisäämällä noin 0,1...0,16 moolia kiinteää magnesiumsulfaattiheptahydraattia tri-isobutyylialumiinin kymmenprosenttiseen liuokseen heptaanissa. Seosta sekoitetaan voimakkaasti kunnes kuohuminen loppuu, tavallisesti yön yli.

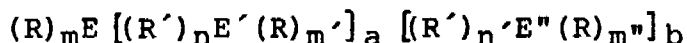
Liuokset varastoidaan inertin kaasun, kuten argonin alla.

Esimerkkejä sopivista liuottimista ovat heptani, 1-hekseeni, heksaani, pentaani, iso-oktaani, puhdistettu petroli, syklopentaani, sykloheksaani, metyyliisyklopentaani ja dimetyyliisyklopentaani. 1-hekseenin käytön on havaittu olevan edullinen joissakin tapauksissa. Voidaan käyttää bentseeniä, tolueenia ja ksyleeniä, mutta ne eivät ole edullisia. Ymmärretään, että näitä liuottimia voidaan käyttää sekä kromisuolan että alumin-

oksaanin valmistuksessa, että trimerointiprosessissa itsessään, ja että pienemmät trimerointituotteet, kuten okteenit, liittyvät liuottimeen sen osaksi uudelleenkierrätyksessä.

Esimerkkejä hiilivetyalumiiniyhdisteistä ovat seuraavat: tri-isobutyylialumiini, triheksyyli-alumiini, di-isobutyylialumiinihydridi, diheksyyli-alumiinihydridi, isobutyylialumiinidihydridi, heksyyli-alumiinidihydridi, di-isobutyyliheksyyli-alumiini, isobutyylidihexyyli-alumiini, trimetyyli-alumiini, trietyyli-alumiini, tripropyyli-alumiini, tri-isopropyyli-alumiini, tri-n-butyylialumiini, trioktyyli-alumiini, tridekyyli-alumiini, tridodekyyli-alumiini, tribentsyyli-alumiini, trifenyylialumiini, trinaftyyli-alumiini ja tritolyyli-alumiini. Edulliset hiilivetyalumiinit ovat tri-isobutyylialumiini, triheksyyli-alumiini, di-isobutyylialumiinihydridi ja diheksyyli-alumiinihydridi.

3. Kolmas komponentti kuuluu ligandien ryhmään, joita voidaan luonnehtia elektronidonoreina. Ligandit ovat yhdisteitä, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hiilivetyisonitriilit, -amiinit ja -eetterit. Koska ligandi voi olla polymeeri, teoreettisesti sen rakenteen sisältämien hiilten lukumäärää voidaan pitää olennaisesti rajoittamattomana. On kuitenkin edullista, että kussakin ligandissa on 1...20 hiiliatomia. Ligandin hiilivetyosa voi olla suora- tai haaraketjuinen alkyyl, sykloalkyyli tai aromaatti tai edellä mainittujen seos. Ligandit voidaan esittää kaavalla, joka sisältää keskusdonoriatomeja tai -ryhmiä, jotka rajoittuvat alkuaineisiin hiili, happi ja typpi. Kaava on seuraava:



jossa kukin R ja R' on suora- tai haaraketjuinen alkyyl, sykloalkyyli tai aromaattiradikaali, tai niiden komponenttien seos, jotka muodostavat edellä mainitut radikaalit;

R ja R' voivat olla samanlaisia tai erilaisia;

kukin E, E' ja E" on donoriatomi, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu hapestä, typestä ja isonitriilihiilestä;

E, E' ja E" voivat olla samanlaisia tai erilaisia;

m, m', m'', n ja n' ovat kokonaislukuja 0...3, jotka on valittu tyydyttämään donoriatomien valenssitarpeet;

mitkä tahansa kaksi R ja/tai R'-radikaalit voivat olla yhdistyneet yksittäisen syklisen radikaalin muodostamiseksi;

R on sitoutunut yhteen seuraavista: E, E' ja E";

R' on sitoutunut kahteen seuraavista: E, E' ja E"; ja a ja b ovat mitä tahansa kokonaislukuja.

Seuraa esimerkkejä kaavan sovellutuksista:

(i) monodentaattiligandille, dietyylieetteri:

R=etyyli, E=happi; m=2, a=0 ja b=0; ja

(ii) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$:

R= CH_3 ; R'= CH_2CH_2 ; kukin E, E' ja E" on happiatomi; m=1; m'=0; m''=1; n=1; n'=1; a=2; b=1.

Ligandit, jotka osoittavat korkeaa selektiivisyyttä vapaalle 1-hekseenille, ovat seuraavat:

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3$, tunnetaan myös monoglyymiä

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$, tunnetaan myös diglyymiä

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$, tunnetaan myös triglyymiä

tert-butyli-isonitriili

tetrahydrofuraani

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$, tunnetaan myös veratrolina

Muita käyttökelpoisia ligandeja ovat tetrametyylietyleenidi-amiini, 1,2-dietoksietaani, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$, joka tunnetaan myös tetraglyyminä, 1,2-dimetoksipropaani, 2,3-dimetoksibutaani, o-dietoksibentseeni, metyyli-isonitriili, etyyli-isonitriili, fenyyli-isonitriili, para-tolyyli-isonitriili ja tetraetyylietyleenidiamiini.

Kuten huomataan, alumiinin moolisuhde kromiin on alueella, joka ulottuu enintään arvoon noin 200:1. Edullinen alumiini:kromi-moolisuhde on alueella noin yhdestä moolista alumiinia yhteen mooliin kromia noin 100 mooliin alumiinia yhteen mooliin kromia alempien suhteiden ollessa edullisia. Näin ollen edullisin alumiini:kromi-moolisuhde on alueella noin 1:1...50:1. Ligandi:kromi-moolisuhde on alueella, joka ulottuu enintään arvoon noin 100:1, ja on edullisesti alueella noin 1:1...100:1. Näiden alueiden sisällä ligandi:kromi-moolisuhteelle kullakin ligandilla on oma edullisin alueensa, joka määritetään kokeellisesti. Optimialue useimmille ligandeilla sattuu alueelle 1:1...40:1. Sikäli mitä tulee selektiivisyyteen vapaaksi trimeeriksi, edulliset ligandit ovat selektiivisiä alueella 40...85 paino-% tai yli perustuen reagoineen olefiinin painoon. Kolmen komponentin sekoittamiseksi ei ole edullista järjestystä.

Kolmikomponenttinen katalyytti on vaikuttava trimerointimenetelmässä lämpötiloissa alueella 20 °C:sta noin 200 °C:een. Edulliset lämpötilat ovat välillä noin 70...140 °C. Vaikuttavat paineet ovat välillä ilmanpaineesta noin 1500 psig:iin (n. 103,4 bar) tai korkeammalle. Tyypilliset kromikonsentraatiot ovat välillä noin 10^{-3} :sta millimoolista litraa kohti noin 10 millimooliin litraa kohti muut katalyyttikomponentit skaalattuna vastaavasti. Tilavuus (mitattuna litroina), johon tässä viitataan, sisältää katalyyttimateriaalit yhdessä liuottimen kanssa, jota voidaan käyttää trimerointimenetelmässä.

Tässä määrittelyssä selitettyä katalyyttiä käytetään helpoim-

min homogeenisessa prosessissa, kuten sellaisessa, joka on esitetty esimerkeissä, mutta se voidaan modifioida toimimaan heterogeenisena piidioksidikannatettuna katalyyttinä. Tekniikoja, jotka on selitetty teoksessa "Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 8, Catalysis by Supported Complexes", toimittanut Yermakov, Elsevier Publishing Company, 1981, voidaan käyttää tämän tavoitteen saavuttamiseksi.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

Esimerkki I

Kaikki toiminnot, jotka käsittävät katalyyttikomponenttien käytön, suoritetaan inertissä argon-ilmakehässä. Heptaaniliuotin sekoitetaan ensin konsentroidun rikkihapon kanssa 2 vuorokauden ajan veden, aromaattien ja muiden tyydyttymättömien yhdisteiden poistamiseksi, sitten varastoidaan ja tislataan argonin alla kalsiumhydridistä tai natrium/kalium-metalliseoksesta ennen käyttöä. Muut lisäaineet puhdistetaan tavanomaisella tavalla, esim. monoglyymi tislataan argonin alla natriummetallista ja varastoidaan molekyyliseulojen kanssa pimeässä. Etyleenä on polymeerilaatuista. Se puhdistetaan polymerointiprosessin spesifikaatioihin ja kuivataan edelleen kuljettamalla molekyyliseulojen läpi.

Kromi(III)tris(2-etyyliheksanoaatti) valmistetaan tyypillisesti vedettömästä kromi(III)kloridista ja 2-etyyliheksaanihaposta seuraavasti: Noin 110 kuutiosenttimetriä (cm^3) 2-etyyliheksaanihappoa kuumennetaan $130\text{ }^\circ\text{C}$:een ja huuhdellaan argonilla noin 2 tunnin ajan kaiken kontaminoivan veden poisvetämiseksi. Jäähdytyksen jälkeen $80\text{ }^\circ\text{C}$:een lisätään 11,2 grammaa vedetöntä kromi(III)kloridia 20 minuutin ajanjakson aikana. Seoksen lämpötila nostetaan hitaasti $230\text{ }^\circ\text{C}$:een 6,5 tunnin ajanjakson aikana ennen jäähdyttämistä. Seos tislataan noin yhden elohopeamillimetrin alipaineessa $160\text{ }^\circ\text{C}$:ssa reagoimattoman hapon ja muiden haihtuvien aineiden poistamiseksi. Tämä antaa lasimaista vihreää kiinteää ainetta. Tuote uutetaan

reagoimattomasta kromi(III)kloridista ja muusta liukenemattomasta aineesta kolmella 100 cm³:n annoksella dietyylieetteriä, suodatetaan ja tislataan alipaineessa.

Tri-isobutyylialumiini käytetään sellaisena kuin se vastaanotetaan valmistajalta.

Tri-isobutyylialumiinin suunnilleen kymmenpainoprosenttiseen liuokseen heptaanissa lisätään tasaisesti, mutta yhdessä erässä 1,0 mooliekvivalenttia tislattua vettä samalla kun jäähdytetään liuoksen sisältävää pulloa jäävedellä lämpötilan noin 10...20 °C ylläpitämiseksi. Liuosta sekoitetaan voimakkaasti vesilisäyksen aikana ja sen jälkeen ja jatketaan kunnes ei enää ole havaittavissa kaasunkehitystä. Tämä liuos lisätään 50 millilitraan heptaania liuotettuun kromi(III)tris(2-etyyliheksanoattiin) argonin alla esikuivatussa 300 millilitran ruostumaton teräs-autoklaavissa, mitä seuraa ligandilisäaine määrätyn ligandi:kromi-moolisuhteen aikaansaamiseksi. Autoklaavi huuhdotaan kaasusta läpikotaisin argonilla, sitten etyleenillä, ja paineistetaan etyleenillä. Autoklaavi kuumennetaan haluttuun lämpötilaan (ks. alla) ja lisäetyleeniä lisätään autoklaavin tuomiseksi haluttuun loppupaineeseen välillä 400...500 psig (27,6...34,5 bar). Kun etyleenin kulutus alentaa painetta, uudelleenpaineistus toistetaan. Etyleenin kulumisnopeus on tyypillisesti 2000 grammaa grammaa kromia kohti tunnissa noin 100 °C:ssa.

Jäähdytyksen jälkeen ylimääräinen etyleeni puhalletaan ulos, otetaan talteen ja määritetään määrä. Kulunut etyleeni määritetään punnitsemalla ennen ja jälkeen reaktion, reagoimaton etyleeni määritettynä ulospuhaltamalla reaktorista nestetyypiloukkuun. Haihtuvat tuotteet tislataan polymeeristä ja katalyyttitähteistä ja määritetään kaasukromatografialla käyttäen sykloheksaania sisäisenä standardina. Polymeerin määrää ei voida määrittää suoraan, koska se on kontaminoitunut katalyyttitähteillä, mutta se saadaan erolla, ja tätä arvoa arvioidaan punnitsemalla polymeeri ja katalyyttitähteet ja vähentämällä

katalyyttitähteet haihtumattomien tuotteiden kokonaispainosta. Selektiivisyydet on normalisoitu 100 prosenttiin. Komponentit johdetaan autoklaaviin 0,1...0,2 millimoolin kromia; 5...10 millimoolin alumiinia plus vettä; alumiini/kromi-moolisuhteen 50:1; taulukon I ligandilisäaine/kromi-moolisuhteen; ja triisobutyyli-alumiini/vesi-moolisuhteen 1 järjestämiseksi. Trimerointi suoritetaan suunnilleen 75 millilitrassa heptaaniliuotinta lämpötilassa välillä 70...140 °C. Lämpötila valitaan sopivan reaktionopeuden antamiseksi.

Saatu tuote sisältää 1-hekseeniä ja polyetyyleeniä yhdessä kokonaisuudessaan vähintään 98 paino-% perustuen kuluneen etyleenin painoon. Määrittämättömät okteenit, 1-buteeni ja cis- ja trans-2-buteeni muodostavat tuotteen loppuosan.

Yllä oleva menettely toistetaan ligandilisäaineille taulukossa I esitetyillä alueilla. "Tutkittu alue" viittaa ligandi:kromi-moolisuhteeseen. Menettely toistetaan alueen äärirajoilla ja useissa välillä olevissa pisteissä. Alueella havaittu parhaan selektiivisyyden piste esitetään sulkeissa samassa sarakkeessa. Alueelle esitetty selektiivisyys on tässä pisteessä. Kuten on pantu merkille, selektiivisyys on paino-% talteenotettua 1-hekseeniä perustuen kuluneen etyleenin painoon.

Taulukko I

<u>ligandilisäaine</u>	<u>tutkittu alue</u>	<u>selektiivisyys</u>
monoglyymi	1...20 (10)	64
diglyymi	2...5 (2)	59
tert-butyyli-isonitriili	0,75...3 (2)	52
triglyymi	2...5 (2)	50
tetrahydrofuraani	5...15 (7,5)	40

Esimerkki II

Katalyyttisynteesi suoritetaan kaikkina aikoina inerteissä

(argon tai typpi) ilmakehissä käyttäen tavanomaisia ilmapapaita tekniikkoja.

Kromi(III)tris(2-etyyliheksanoaatti) valmistetaan kuten esimerkissä I.

Kromi(II)bis(2-etyyliheksanoaatti) valmistetaan ekvimolaarisen seoksen trietyyliamiinia ja 2-etyyliheksaanihappoa heptaanissa lisäyksellä 0,5 moolin vedettömän kromi(II)kloridin suspensioon heptaanissa. Hidas reaktio johtaa syvän purppuranpunaisen liuoksen ja trietyyliammoniumhydrokloridisakan muodostumiseen. Tuote eristetään purppuranpunaisena öljynä sakan poiston jälkeen suodattamalla ja haihtuvien aineiden poiston jälkeen alipaineessa.

Yleisempi tekniikka kromi(II)karboksylaattien valmistukseen on seuraava: vedettömän kromi(II)kloridin sekoitettuun suspensioon kuivatussa, tislatussa, heptaanissa tai muussa samankaltaisessa liuottimessa, josta happi on poistettu, lisätään 1,8...2,0 mooliekvivalentin (perustuen kromiin; 90...100 % siitä, joka vaaditaan oikeaan stökiometriaan) seos kutakin karboksyylihappoa sekä trietyyliamiinia, jotka oli sekoitettu yhteen heptaanissa noin 10 minuutin ajan. Tapahtuu hidas reaktio, mikä johtaa enimmäkseen kromikloridin liukenemiseen; valkoisen kiinteän aineen sakan uskotaan olevan trietyyliammoniumhydrokloridia; ja syvän purppuranpunaisen tai sinisen (trifluorietikkahapon tapauksessa esimerkiksi) liuoksen muodostumiseen. Seos suodatetaan sakan poistamiseksi ja liuotin ja muut haihtuvat aineet poistetaan alipaineessa. Tuote on äärimmäisen herkkä ilmalle liuoksessa ja se varastoidaan ja sitä käsitellään kaikkina aikoina inertissä argon- tai typpi-ilmakehässä. Ennen käyttöä tehdään tunnetun konsentraation omaava liuos heptaanissa ja luvut otetaan tarpeen mukaan.

Kromi(IV)tetra-tertiääri-butoksidi valmistetaan seuraavasti: 0,5 cm³ (2,72 millimoolia) di-tert-butyyliperoksidia lisätään 10 cm³:iin tislattua tolueenia, josta happi on poistettu.

Lisätään 0,19 grammaa (0,91 millimoolia) bis(bentseeni)kromia, ja seos kuumennetaan noin 90 °C:een noin 23 tunnin ajan. Seoksesta stripataan pois haihtuvat aineet alipaineessa vihreän kiinteän aineen saamiseksi. Vihreä kiinteä aine sublimoidaan alipaineessa tuotteen saamiseksi alhaisessa lämpötilassa sulavana sinisenä kiinteänä aineena.

Toistetaan esimerkki I. Taulukko II esittää katalyyttikoostumuksen, lämpötilan, selektiivisyyden l-hekseeniksi, tuotetun l-hekseenin määrän, kunkin ajon ajan ja hydrolyysisuhteen.

Taulukossa II:

1. III on kromi(III)tris(2-etyyliheksanoaatti).
2. IV on kromi(IV)tetra-tertiääri-butoksidi.
3. II on kromi(II)bis(2-etyyliheksanoaatti).
4. Al on tri-isobutyylialumiini.
5. Glyymi on monoglyymi.
6. Katalyyttikoostumus annetaan millimoolleina.
7. Selektiivisyys vapaaksi l-hekseeniksi lasketaan (i) kuluneen etyleenin painosta tai (ii) l-hekseenin painosta jaettuna l-hekseenin painolla lisättynä polymeerin painolla, suhde kerrottuna 100 %:lla. Arvo annetaan painoprosentteina.
8. Aika on ajoaika minuutteina.
9. Lämpötila asteina Celsiusta ja tuotetun l-hekseenin paino grammoina ovat itsensä selittäviä.
10. Hydrolyysisuhde on moolia vettä moolia syötettyä alumiiniyhdistettä kohti tri-isobutyylialumiinin hydrolyysin aikana.

TAULUKKO II

<u>Katalyyttikoostumus</u>			<u>lämpö-</u>	<u>selektii-</u>	<u>1-hek-</u>		<u>hydro-</u>
<u>Cr</u>	<u>Al</u>	<u>Glyymi</u>	<u>tila</u>	<u>visyys</u>	<u>seeni</u>	<u>aika</u>	<u>lyysi-</u>
			<u>(°C)</u>	<u>(paino-%)</u>	<u>(g)</u>	<u>(min)</u>	<u>suhde</u>
<u>III</u>							
0.11	5.4	0.54	90	58	6.1	140	1.00
0.11	5.4	0.11	80	6	0.8	55	1.00
0.11	5.4	2.1	130	38	3.8	40	1.00
0.11	5.4	1.1	100	67	6.2	75	1.00
0.11	5.4	1.1	105	73	8.9	65	1.00
0.11	5.3	0.84	100	62	5.0	50	1.00
0.11	5.5	1.4	100	60	6.4	60	1.00
0.11	5.3	1.23	105	62	6.1	90	1.00
0.2	6.0	1.0	105	63	7.5	60	1.00
0.2	6.0	1.6	105	48	8.3	20	1.00
0.2	6.0	2.0	102	76	10.6	35	1.00
0.2	6.0	2.0	95	75	11.4	45	1.00
0.2	6.0	2.4	95	79	9.5	25	1.00
0.2	6.0	2.4	100	65	4.2	160	1.00
0.3	9.0	3.6	100	63	7.1	140	1.00
0.2	6.1	3.0	95	82	8.8	60	1.00
0.2	6.0	2.0	95	71	9.7	80	1.00
0.2	6.0	2.0	95	75	7.6	25	0.95
0.2	6.0	2.0	95	73	10.9	20	0.90
0.2	6.0	2.0	95	79	10.9	15	0.85
0.2	6.0	2.0	95	74	12.4	10	0.80
0.2	6.0	2.0	80	53	5.0	25	0.70
0.06	10.0	2.1	100	63	4.1	80	1.00
0.08	10.0	2.0	100	60	4.1	45	1.00
0.1*	5.0	1.4	102	65	11.5	100	1.00
0.1*	5.0	1.0	97	65	10.1	35	1.00
<u>IV</u>							
0.14	5.0	1.0	100	65	6.4	170	1.00
0.2	6.0	2.0	95	71	10.7	60	1.00
0.2	4.0	2.0	102	80	14.8	175	1.00
0.2	6.0	2.4	100	62	10.8	90	1.00

* Ajo suoritettu 1-hekseeniliuottimessa heptaanin sijasta

TAULUKKO II
(jatkuu)

Katalyyttikoostumus			lämpö-	selektii-	1-hek-		hydro-
<u>Cr</u>	<u>Al</u>	<u>glyymi</u>	<u>tila</u> (°C)	<u>visyys</u> (paino-%)	<u>seeni</u> (g)	<u>aika</u> (min)	<u>lyysi-</u> <u>suhde</u>
<u>II</u>							
0.2	4.0	1.0	95	76	12.3	25	1.00
0.2	4.0	1.0	95	70	9.5	65	1.00
0.2	4.0	1.5	95	70	9.1	40	1.00
0.2	4.0	2.0	100	70	9.3	50	1.00
0.2	4.0	1.5	100	75	9.3	70	1.00
0.2	4.0	2.0	95	68	8.5	70	1.00
0.2	4.0	2.4	100	55	5.8	285	1.00
<u>III</u>							
0.43	21.4	4.3	125	46	6.0	120	1.00
Triglyymi							
0.11	5.3	0.21	107	67	7.3	60	1.00
0.1	5.2	0.5	125	40	3.3	35	1.00
Diglyymi							
0.11	5.3	0.21	105	57	5.8	30	1.00
0.11	5.3	0.53	140	55	3.6	140	1.00
THF							
0.1	5.2	5.2	100	35	4.4	80	1.00
0.11	5.3	0.8	115	49	1.5	60	1.00
0.1	5.4	1.1	110	60	6.3	105	1.00
0.11	5.4	1.6	120	46	1.8	255	1.00
TBIN							
0.2	10.1	0.15	70	35	4.5	25	1.00
0.2	10.3	0.3	70	52	5.3	60	1.00
Veratroli							
0.11	10.8	0.55	90	23	2.0	70	1.00
0.11	5.4	1.1	100	41	1.8	15	1.00

TAULUKKO II

(jatkuu)

<u>Katalyyttikoostumus</u>			<u>lämpö-</u>	<u>selektii</u>	<u>1-hek-</u>	<u>aika</u>	<u>hydro-</u>
<u>Cr</u>	<u>Al</u>	<u>glyymi</u>	<u>tila</u>	<u>visyys</u>	<u>seeni</u>		
			<u>(°C)</u>	<u>(paino-%)</u>	<u>(g)</u>	<u>(min)</u>	<u>lyysi-</u>
							<u>suhde</u>
TMEDA							
0.11	5.5	0.22	140	32	1.0	190	1.00
0.11	5.4	0.11	120	27	1.7	130	1.00
DEE							
0.1	5.2	1.0	100	5	0.6	50	1.00
0.1	5.3	2.1	80	10	1.3	60	1.00
0.1	5.3	5.3	90	15	2.0	84	1.00
0.11	5.3	21.2	100	22	3.2	70	1.00

THF = tetrahydrofuraani
 TBIN = tert-butyli-isonitriili
 Veratroli = orto-dimetoksibentseeni
 TMEDA = tetrametyylietyleenidiamiini
 DEE = dietyylieetteri

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä olefiinin trimerointiin, joka on valittu ryhmästä, joka muodostuu etyleenistä, propyleenistä, 1-buteenista ja niiden seoksista, t u n n e t t u siitä, että se käsittää olefiinin saattamisen kosketukseen katalyytin kanssa, joka käsittää (i) kromiyhdisteen, joka antaa aktiivisen katalyytti-osasen trimerointiolosuhteissa; (ii) noin 0,8...1,1 moolilla vettä moolia alumiiniyhdistettä kohti hydrolysoidun hiilivetyalumiinin; ja (iii) donoriligandin, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hiilivetyisonitriilit, -amiinit ja -eetterit, välisen reaktiotuotteen, jossa alumiini:kromi-moolisuhde on alueella, joka ulottuu enintään arvoon noin 200:1 ja ligandi:kromi-moolisuhde on alueella, joka ulottuu enintään arvoon noin 100:1.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kussakin ligandissa on 1...20 hiiliatomia.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiini:kromi-moolisuhde on välillä noin 1:1...100:1.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ligandi:kromi-moolisuhde on välillä noin 1:1...100:1.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ligandi:kromi-moolisuhde on välillä noin 1:1...40:1.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiini on etyleeni ja donoriligandi on $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ja n on 1, 2 tai 3.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u

siitä, että olefiini on etyleeni ja donoriligandi on tert-butyyli-isonitriili.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että donoriligandi sisällytetään hiilivetyalumiinirakenteeseen.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä suoritetaan liuottimessa, joka sisältää 1-hekseeniä.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiini on etyleeni.

11. Katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (i) kromiyhdisteen, joka antaa aktiivisen katalyyttiosasen trimerointiolosuhteissa; (ii) noin 0,8...1,1 moolilla vettä moolia alumiiniyhdistettä kohti hydrolysoidun hiilivetyalumiinin; ja (iii) donoriligandin, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hiilivetyisonitriilit, -amiinit ja -eetterit, välisen reaktiotuotteen, jossa katalyytin alumiini:kromi-moolisuhde on alueella, joka ulottuu enintään arvoon noin 200:1 ja ligandi:-kromi-moolisuhde on alueella, joka ulottuu enintään arvoon noin 100:1.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että (i) kromin hapetustila kromiyhdisteessä on valittu ryhmästä, johon kuuluvat (II), (III) ja (IV); (ii) hiilivetyalumiini esitetään kaavalla R_3Al , jossa kukin R on alkyyli, sykloalkyyli tai hydridiradikaali; vähintään yksi R on hiilivetyradikaali; kaksi tai kolme R -radikaalia voidaan yhdistää sykliseksi radikaaliksi; kukin R voi olla samanlainen tai erilainen; ja kussakin R:ssä, joka on hiilivetyradikaali, on 1...20 hiiliatomia; ja (iii) ligandin hiilivetyosassa on 1...20 hiiliatomia ja se voi olla suora- tai haaraketjuinen alkyyli, sykloalkyyli tai aromaatti tai niiden seos.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen katalyytti, t u n n e t -
t u siitä, että kromiyhdisteen epämetalliosa on alkoksi-,
esteri- tai ketoniradikaali; hiilivetyalumiini on alumiinitri-
alkyyli tai -triaryyli; ja ligandi on valittu ryhmästä, johon
kuuluvat $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, jossa n on 1, 2 tai 3; tert-butyy-
li-isonitriili; tetrahydrofuraani; ja $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$.

14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen katalyytti, t u n n e t -
t u siitä, että donoriligandi on sisällytetty hiilivetyalu-
miinirakenteeseen.

15. Menetelmä katalyytin valmistamiseksi, t u n n e t t u
siitä, että se käsittää (i) kromiyhdisteen, joka antaa aktii-
visen katalyyttiosasen trimerointiolosuhteissa, (ii) noin
0,8...1,1 moolilla vettä moolia alumiiniyhdistettä kohti hyd-
rolysoidun hiilivetyalumiinin, ja (iii) donoriligandin, joka
on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hiilivetyisonitriilit,
-amiinit ja -eetterit, saattamisen reagoimaan riittävinä mää-
rinä alumiini:kromi-moolisuhteen alueella enintään noin 200:1
ja ligandi:kromi-moolisuhteen alueella enintään noin 100:1
antamiseksi.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että trimerointi suoritetaan lämpötilassa vähin-
tään noin 70 °C.

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että kromiyhdiste on kromi(II)karboksylaatti.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että kromi(II)karboksylaatti valmistetaan kromi-
(II)kloridin, karboksyylihapon ja trietyyliamiinin reaktiolla
inertissä orgaanisessa liuottimessa.

19. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että donoriligandi sisällytetään hiilivetyalumi-
nirakenteeseen.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Henna Kytölä

Allekirjoitus