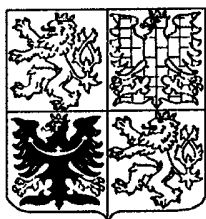


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 09.02.95
(32) 10.02.94, 03.03.94
(31) 94/9402572, 94/9404104
(33) GB, GB
(40) 17.01.96

(21) 2576-95

(13) A3

6(51)

C 08 F 4/04

C 07 C 2/54

C 08 F 10/00

(71) BP CHEMICALS LIMITED, London, GB;

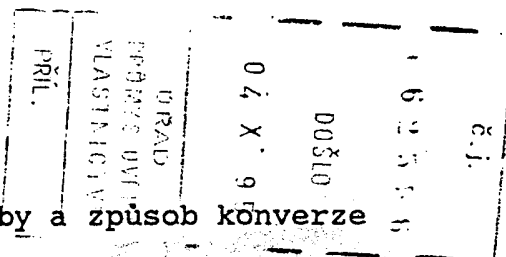
(72) Abdul-Sada Ala a K., Sussex, GB;
Ambler Philip William, Berkshire, GB;
Hodgson Philip Kenneth Gordon, Surrey, GB;
Seddon Kenneth Richard, Belfast, GB;
Stewart Nevin John, Surrey, GB;

(54) Iontová kapalina, způsob její výroby a způsob
konverze olefinických uhlovodíků

(57) Iontová kapalina obsahuje dialkylsubstituovaný imidazoli-
umhalogenid, v němž alespoň jeden z alkylových substitu-
entů obsahuje více než 6 atomů uhlíku, popřípadě ve směsi
se sloučeninou hliníku nebo gallia zvolenou ze souboru za-
hrnujícího halogenidy a alkyl- nebo dialkylsubstituované
halogenidy hliníku nebo gallia. Při výrobě iontové kapaliny,
tedy dialkylimidazoliumhalogenidu, se nechá reagovat
suchý 1-alkylimidazol s 1 až 4 atomy uhlíku s -alkylhaloge-
nalkanem s 6 nebo více atomy uhlíku v alkylovém zbytku,
popřípadě za přítomnosti rozpouštědla. Řešení se týká i způ-
sobu konverze olefinických uhlovodíků, jako jsou například
oligomerace, polymerace a akylace, který se provádí za pří-
tomnosti výše uvedené iontové kapaliny. Polymerace C4 ra-
finátů za použití těchto iontových kapalin, jako
katalyzátorů, umožňuje zabudovat vyšší podíl n - butenů do
polymerního produktu ve srovnání s konvekčními postupy
kationtové polymerace.

01-1852-95-Če

Iontová kapalina, způsob její výroby a způsob konverze olefinických uhlovodíků



Oblast techniky

Vynález se týká nových iontových kapalin, způsobu jejich výroby a jejich použití jako reakčního média a katalyzátoru pro různé chemické reakce, jako jsou například oligomerace, polymerace a alkylace olefinických uhlovodíků, například výroba olefinových polymerů, zejména polymerů butenu z rafinátu I a II z rafinace, který obsahuje mimo jiné směs 1-butenů, 2-butenů a isobutenů.

Dosavadní stav techniky

Iontové kapaliny jsou převážně směsi solí, které tají při teplotě nižší než je teplota místnosti. Tyto solné směsi zahrnují halogenidy hliníku v kombinaci s jedním nebo více imidazoliumhalogenidy, pyridiniumhalogenidy nebo fosfoniiumhalogenidy, přičemž posledně uvedené látky jsou přednostně substituovány. Jako příklady posledně uvedených látek je možno uvést jeden nebo více 1-methyl-3-butyylimidazoliumhalogenidů, 1-butyropyridiniumhalogenidů a tetrabutylfosfoniiumhalogenidů.

Je známo, že se těchto iontových kapalin používá jako rozpouštědel a jako katalyzátorů, například pro dimeraci a/nebo oligomeraci olefinů, jako je ethylen, propylen, 1-buten a/nebo 2-buten, a pro alkylation benzenů alkyhalogenidy. V této souvislosti uvádějí Jeffrey A. Boon et al. v článku v Journal of Organic Chemistry, sv. 51, 1986, str. 480 až 483 toto:

"Při organických reakcích se jako rozpouštědel obvykle nepoužívá úplně iontových kapalin. Většina iontových kapalin je kapalná pouze při vysokých teplotách a je jen o málo výhodnější než běžně používaná vodná nebo organická média. Při většině organických reakcí v roztavených solích se používá eutektických směsí, ale i tyto směsi vyžadují teploty nad 200°C."

Dále se v tomto článku uvádí:

"Četné jiné substituované imidazoliumchloridy a pyridiniumchloridy tvoří s chloridem hlinitým roztavené soli, ale nevykazují příznivé fyzikální vlastnosti, které byly hledány při tomto výzkumu."

Z výše uvedeného je zřejmé, že ne všechny iontové kapaliny vykazují vlastnosti požadované pro specifické reakce, při nichž se jich má používat a že volba specifických iontových kapalin pro danou reakci není vůbec tak jednoduchá.

Tuto skutečnost zdůrazňuje také další článek Yves Chouvin et al., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 199, str. 1715 - 1716. Při výzkumu popisovaném v tomto článku autoři zamýšleli provádět katalytickou dimeraci alkenů pomocí komplexů niklu v organochloraluminátových roztavených solích za vyloučení všech jiných produktů. Autoři v tomto článku dále uvádějí:

"Zdá se však, že nebyl učiněn žádný pokus využít rozpustnosti organokovového katalyzátoru a nerozpustnosti reakčních produktů katalytické reakce v těchto rozpouštědlech".

Autoři též doplňují:

"Za nepřítomnosti jakéhokoliv komplexu niklu katalyzují kyselé taveniny tvorbu oligomerů, jejichž molekulová hmotnost je charakteristická pro kationtovou reakci".

Pro další doložení nepředvídatelnosti průběhu těchto reakcí je možno uvést FR-A-2611700 (Institut Francaise du Petrole), který popisuje způsob oligomerace olefinů, včetně mj. 1-butenu a 2-butenu za použití niklového katalyzátoru v kapalné fázi. Jako katalyzátoru se konkrétně používá komplexu niklu rozpuštěného v iontové kapalině, která vytváří kapalnou fázi.

V pozdějším FR-A-2626572 je popsán způsob alkylace za použití katalyzátoru v iontové kapalině, která zahrnuje alespoň jeden halogenid hliníku nebo boru a alespoň jeden kvaterní amoniumhalogenid. Kvaterním amoniumhalogenidem může být dialkylimidazoliumhalogenid, v němž jedním z alkylových zbytků může být amylová skupina, tj. skupina s 5 atomy uhlíku.

Z výše uvedeného je zřejmé, že působení iontových kapalin při těchto reakcích nelze vůbec předvídat. Kromě toho, v žádné z výše uvedených publikací nebyly popsány iontové kapaliny obsahující alkylsubstituované imidazoliumhalogenidy, v nichž by některý z alkylových substituentů obsahoval více než 5 atomů uhlíku.

Podstata vynálezu

Nyní se s překvapením zjistilo, že iontové kapaliny obsahující alkylimidazoliové sloučeniny, v nichž alkylový substituent obsahuje 6 nebo více atomů vodíku, mají pozoruhodné vlastnosti.

Předmětem vynálezu je iontová kapalina obsahující dialkylsubstituovaný imidazoliiumhalogenid, v němž alespoň jeden z alkylových substituentů obsahuje 6 nebo více atomů uhlíku.

Pokud se imidazoliových sloučenin používá v iontových kapalinách, obsahují tyto sloučeniny obvykle přinejménším dvě alkylové skupiny substituované v poloze 1 a 3 imidazoliové struktury. Substituenty v těchto dvou polohách jsou obecně zaměnitelné. V imidazoliiumhalogenidech podle vynálezu představuje tedy alespoň jeden ze substituentů v poloze 1 nebo 3 alkylskupinu s alespoň 6 atomy uhlíku. Přesná poloha každé z těchto skupin je lhostejná, poněvadž 1,3-disubstituované imidazoliiumhalogenidy mají symetrickou molekulu. Tímto alkylovým substituentem obsahujícím 6 nebo více atomů uhlíku může být alkylová skupina s přímým nebo rozvětveným řetězcem. Účelně obsahují tyto alkylové skupiny 6 až 30, přednostně 6 až 18 atomů uhlíku.

Halogenidovou skupinou v imidazoliových sloučeninách podle vynálezu může být chloridová, bromidová nebo jodidová skupina.

Jako specifické příklady imidazoliových sloučenin, které jsou obsaženy v iontových kapalinách podle vynálezu, je možno uvést:

1-methyl-3-hexylimidazoliiumchlorid,
1-methyl-3-oktylimidazoliiumchlorid,
1-methyl-3-decylimidazoliiumchlorid,
1-methyl-3-dodecylimidazoliiumchlorid,
1-methyl-3-hexadexylimidazoliiumchlorid a
1-methyl-3-oktadexylimidazoliiumchlorid.

Je zřejmé, že ve výše uvedených sloučeninách by bylo možno nahradit methylskupinu v 1-poloze libovolnou alkylskupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, jako například ethylskupinou, propylskupinou, isopropylskupinou, butylskupinou, isobutylskupinou nebo terc.butylskupinou a dosáhlo by se stejného účinku. Jak bylo vysvětleno výše, bylo by též možné zaměnit umístění substituentů v 1- a 3-poloze nebo mít oba substituenty v 1- a 3-poloze s 5 nebo více atomy uhlíku v alkylové skupině, poněvadž 1,3-disubstituovaný imidazoliiumhalogenid má symetrickou molekulu. Dále by též bylo možné provést záměnu chloridového iontu ve výše uvedených sloučeninách za bromidový nebo jodidový ion, a vždy by se získaly sloučeniny, které by byly stejně účinné jako iontové kapaliny.

Imidazoliiumhalogenidy podle vynálezu je možno vyrobit následujícím způsobem:

Tak například 1-methyl-3-alkylimidazoliiumhalogenid s 6 nebo více atomy uhlíku v alkylovém zbytku se může vyrobit tak, že se suchý 1-methylimidazol smíchá s 1-alkylhalogenalkanem, kde alkylová skupina obsahuje 6 nebo více atomů uhlíku (a popřípadě s rozpouštědlem, jako je například acetonitril, pokud se má získat homogenní směs) a vzniklá směs se umístí například do Coriovy zkumavky uložené v suché skříni. Coriova zkumavka se potom v suché skříni opatří uzávěrem "super seal" a za vakua uzavře. Dvě reakční složky vytvoří v Coriově zkumavce dvě vrstvy a vzniklá směs se přibližně týden zahřívá na teplotu asi 90°C. Vzniklý produkt se ochladí na teplotu místnosti za vzniku viskosního produktu, který se převede ze suché skříně do Schlenkovy baňky s kulatým dnem, v níž se ponechá několik hodin za vakua. Výsledná viskosní kapalina se potom přečistí překrystalováním z acetonitrilu a analyzuje za účelem identifikace a charakte-

rizace 1-methyl-3-alkylimidazoliumhalogenidu s 6 nebo více atomy uhlíku v alkylovém zbytku.

Znakem tohoto vynálezu je, že když je délka alespoň jednoho z alkylových řetězců v dialkylimidazoliumhalogenidu větší než 5 atomů uhlíku, stoupá katalytická účinnost iontových kapalin obsahujících takové halogenidy při polymeračních reakcích ve srovnání s účinností iontových kapalin, které obsahují halogenidy s alkylovými řetězci se 4 nebo méně atomy uhlíku. Účinnost takových iontových kapalin se zejména zlepšuje v tom případě, že se jako polymerované ná-sady použije rafinátu I, rafinátu II nebo isobutenu.

Dalším znakem tohoto vynálezu je, že polymery vyrobené za použití iontových kapalin obsahujících dialkylimidazoliumhalogenidy podle vynálezu mohou mít, je-li to žádoucí, širší distribuci molekulových hmotností ve srovnání s polymery vyrobenými za použití konvenčních imidazoliumhalogenidů.

Iontové kapaliny podle vynálezu účelně obsahují kromě výše definovaných imidazoliumhalogenidů sloučeninu hliníku, kterou je účelně halogenid hliníku, jako chlorid hlinitý, nebo alkylaluminiumhalogenid, jako alkylaluminiumdichlorid, nebo dialkylaluminiumhalogenid. Přednostně se jako sloučeniny hliníku používá ethylaluminiumdichloridu.

Jak je dobře známo v tomto oboru, poměr složek v iontové kapalině, které se používá jako katalyzátoru, by měl být takový, aby tyto složky zůstaly za reakčních podmínek v kapalném stavu. Ještě dalším znakem tohoto vynálezu je, že při výrobě vícesložkových iontových kapalin umožňuje přítomnost dialkylimidazoliumhalogenidů podle vynálezu, aby kapaliny obsahovaly větší podíl ostatních složek, a přesto zůstaly v kapalném stavu, v některých případech při teplotě míst-

nosti, ve srovnání s případem, v němž se používá konvenčních imidazoliumhalogenidů.

Iontových kapalin vyrobených z imidazoliumhalogenidů podle vynálezu se může používat jako katalyzátorů pro jakékoliv reakce, při nichž se v současné době používá iontových kapalin. Tyto reakce zahrnují oligomerace, alkylace, polymerace apod. Iontové kapaliny obsahující dialkylimidazoliumhalogenidy podle vynálezu jsou zejména vhodné pro oligomerace a polymerace olefinů, zejména násad obsahujících isobuten.

Podle dalšího aspektu je tedy předmětem vynálezu způsob polymerace olefinické násady obsahující jeden nebo více olefinů se 2 až 4 atomy uhlíku, jehož podstata spočívá v tom, že se tato násada uvede do styku s iontovou kapalinou obsahující

a) sloučeninu obecného vzorce R_nMX_{3-n} , kde R představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, M představuje hliník nebo gallium, X představuje atom halogenu a n představuje číslo 0, 1 nebo 2 a

b) dialkylsubstituovaný imidazoliumhalogenid, v němž alespoň jeden z alkylových substituentů obsahuje 6 nebo více atomů uhlíku,

přičemž teplota tání iontové kapaliny je nižší než reakční teplota.

Pod označením "produkty polymerace" se v tomto popisu rozumějí následující látky:

i. oligomery, které jsou v souladu s běžnou praxí definovány jako "polymery s velmi nízkou molekulovou hmot-

ností, které obsahují 2 až 10 opakujících se jednotek" (viz Polymer Chemistry, An Introduction, R. B. Seymours a C. E. Carraher, 2. vydání, 1988, str. 14, publikace firmy Marcel Dekker Inc.) a

ii. polymery obsahující přinejmenším 11 opakujících se jednotek, tj. polymery s průměrnou molekulovou hmotností 600 až 100 000.

Jako uhlovodíkové násady pro výše uvedený postup se účelně používá ethylen, propylen, 1-buten, 2-buten a/nebo isobuten, přednostně rafinátu z rafinačního procesu, kterým může být rafinát I nebo rafinát II.

Rafinát I je obvykle butadienový rafinát, což je vedlejší produkt vzniklý při tepelném nebo katalytickém křakování (prováděném fluidním nebo jiným postupem) v rafinérii. Rafinát I v podstatě obsahuje uhlovodíky se 4 atomy uhlíku, zejména směs 1-butenu, 2-butenu a isobutenu spolu s určitým množstvím nasycených uhlovodíků. Konkrétněji rafinát I obsahuje alespoň 10 % hmotnostních isobutenu, 20 až 40 % hmotnostních 1-butenu a 2-butenu a 10 až 20 % hmotnostních butanů.

Rafinát II je složen z neopolymerovaných vedlejších produktů, které se získají, když se rafinát I podrobí polymeraci za použití například Lewisových kyselin, jako katalyzátoru. Obdobný produkt se může získat v podobě plynného vedlejšího produktu z výroby methylterc.butyletheru (MTBE), což je bezolovnatá sloučenina používaná jako přísada pro odstranění klepání motoru. Vedlejší produkty získané při obou výše uvedených postupech mají v podstatě stejné složení a jsou bohaté na n-buteny. Tyto vedlejší produkty tvoří tzv. rafinát II a obvykle obsahují 30 až 55 % hmotnostních 1-butenu, asi 10 % hmotnostních cis-2-butenu, asi 17 %

hmotnostních trans-2- butenu, do 6 % hmotnostních isobutenu a do 30 % hmotnostních nasycených uhlovodíků se 4 atomy uhlíku, tj. n-butanu a isobutanu. Jelikož lze rafinát II, což je jinak odpadní materiál, kationtově zpolymerovat na polybuteny, jeho hodnota jako suroviny je zřejmá.

Iontové kapaliny, kterých je možno používat, zahrnují sloučeninu hliníku nebo gallia, účelně halogenid, jako chlorid hlinitý nebo chlorid gallitý, nebo též alkylaluminium/galliumhalogenid, jako například alkylalumininium/galliumdichlorid nebo dialkylaluminium/galliumchlorid. Přednostně se jedná o ethylaluminium/galliumdichlorid. Složkou b) iontové kapaliny je dialkylsubstituovaný imidazoliumhalogenid, zejména 1-alkyl-3-alkyl-imidazoliumhalogenid obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v 1-alkylskupině a 6 nebo více atomů uhlíku v 3-alkylskupině podle tohoto vynálezu, který byl popsán výše. Z alkylimidazoliumhalogenidů uvedených výše se dává přednost 1-methyl-3-oktylimidazoliumchloridu.

Vzájemný poměr složek a) a b) v iontové kapalině by měl být takový, aby mohla směs zůstat v kapalném stavu za podmínek reakce. Obvyklý relativní molární poměr sloučeniny hliníku nebo gallia ke složce b) iontové kapaliny leží účelně v rozmezí od 1 : 2 do 3 : 1, přednostně od 1,5 : 1 do 2 : 1. Pokud se má iontové kapaliny používat jako reakčního média nebo rozpouštědla může být v rámci tohoto rozmezí množství složky a) nižší než 50 % molárních iontové kapaliny, jako celku. Pokud se však má iontové kapaliny použít jako katalyzátoru, je možství složky a) přednostně vyšší než 50 % molárních, vztaženo na iontovou kapalinu jako celek.

Polymerační reakce se účelně provádí při teplotě v rozmezí od -50 do +100°C, přednostně od -30 do +70°C. Reakce se může provádět buď tak, že se

i) olefinická uhlovodíková násada, která má být zpolymerována, probublává iontovou kapalinou, nebo tak, že se

ii) iontová kapalina disperguje ve vhodné koncentraci v olefinické uhlovodíkové násadě, která má být zpolymerována a vzniklá disperse se zpolymeruje.

V případě alternativy i) bude rychlost, kterou se má olefinická uhlovodíková násada probublávat a v případě alternativy ii) bude množství iontové kapaliny, které se má zamístit do násady a v obou případech pak bude reakční teplota záviset na molekulové hmotnosti požadovaného produktu. Při reakci tohoto typu by bylo možno za normálních podmínek očekávat, že čím vyšší teploty se použije, tím nižší molekulové hmotnosti polymeru se dosáhne.

Nyní se s překvapením zjistilo, že když se použije alternativy i), vytvoří pomerní produkt oddělenou vrstvu, plovoucí na povrchu iontové kapaliny. Tato vrstva produktu v podstatě neobsahuje žádný katalyzátor ani kontaminační iontovou kapalinu. Polymerní produkt lze tedy snadno odstranit z povrchu iontové kapaliny, například odčerpáním. Tato vlastnost se projevuje několika výhodami:

A. Snadnost oddělování polymerního produktu od katalytické složky má za následek, že další reakce olefinické koncové skupiny polymeru, jako je například isomerace, je minimalizována a polymer si zachová původně vyrobenou strukturu. To znamená, že se lze vyhnout následným nežádoucím reakcím bez toho, že by bylo nutno používat konvenčních zastavovacích činidel (pro rozklad reakční směsi), jako je vodná zásada na bázi alkalického kovu.

B. Vytvořený polymerní produkt není nutno promývat vodou, poněvadž obsahuje poměrně nízkou koncentraci katalytické iontové kapaliny, což představuje úsporu jednoho stupně zpracování.

Pokud se použije alternativy za ii), může být zapotřebí přidat zastavovací činidlo, například vodný amoniak, za účelem terminace reakce a/nebo neutralizace všech katalytických složek. Produkty lze potom promýt vodou a vyrobený polymerní produkt oddělit. V tomto případě se může nezreagovaná látka nechat odpařit a vysušený produkt se může izolovat.

Dalším znakem tohoto vynálezu je, že tento způsob umožňuje zavést mnohem vyšší procentické množství n-butenů do polymerního produktu, než by bylo jinak možné za použití konvenčních postupů kationtové polymerace, například za použití chloridu hlinitého nebo fluoridu boritého.

Ještě dalším překvapujícím znakem tohoto vynálezu je, že v rozporu s očekáváním se molekulová hmotnost produktu nezvyšuje s klesající reakční teplotou. I když se použije reakčních teplot, které jsou podstatně vyšší než teploty používané podle dosavadního stavu techniky, získají se způsobem podle vynálezu polymery, s vyšší molekulovou hmotností než mají oligomery vyrobené známými postupy.

Tyto překvapující znaky představují velmi žádaný profil pro zpracování málo hodnotných násad, jako je rafinát I a rafinát II při současném maximálním využití obsahu reaktivního uhlíku v těchto násadách. Tím se sníží množství odpadních uhlovodíků odpadajících ze zpracovávané násady.

Polymerní produkty vyrobené způsobem podle vynálezu mohou sloužit v průmyslu bez jakéhokoliv dalšího

zpracování jako mazadla nebo řezné tekutiny. Alternativně lze tyto polymery maleinizovat nebo převádět na odpovídající deriváty anhydridu jantarové kyseliny, které pak lze dále převádět na odpovídající imidy. Posledně uvedené látky slouží jako detergenty pro mazací oleje a paliva.

Jak již bylo uvedeno výše, může se iontových kapalin podle vynálezu používat také například při alkylačních reakcích.

Když se těchto iontových kapalin používá jako katalyzátorů pro alkylační reakce, může se jednat o alkylace isoparafinů, jako je isobutan, olefinem se 2 až 4 atomy uhlíku, jako je například ethylen. Při tom vznikají alkyláty, které zvyšují oktanové číslo paliv. V úvahu dále přicházejí také alkylace aromatických uhlovodíků olefiny, jako je například konverze benzenu na ethylbenzen, což je reakční předstupeň, který je zařazen do výroby styrenu. Tato alkylační reakce se účelně provádí při teplotě například nižší než 100°C, účelně při teplotě v rozmezí od -30 do +50°C. Poměr fáze katalytické iontové kapaliny k uhlovodíkové fázi při alkylaci bude ve značné míře závislý na reaktivitě olefinu a kyselosti konkrétně zvolené iontové kapaliny. Jako obecné vodítko je možno uvést molární poměr katalyzátoru k olefinům v rozmezí od 1000 : 1 do 1 : 1000. Má-li se tento poměr vyjádřit jako objemový poměr fáze katalyzátoru k fázi uhlovodíku, jedná se o číselné rozmezí 100 : 1 až 1 : 100, zvláště pak 20 : 1 až 1 : 20.

Při alkylaci isoparafinu olefinem leží poměr isoparafinu k olefinu účelně v rozmezí od 1000 : 1 do 1 : 1000.

Vynález se blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují. Ve

všech příkladech se použitý 1-methylimidazol destiluje nad hydroxidem sodným a vždy se s ním manipuluje pod atmosférou dusíku. Všechny používané alkylhalogenidy se suší nad hydridem vápníku po dobu 1 týdne a před použitím se destilují. Nepovažuje se za nutné provádět podrobné analýzy získaných sloučenin pro zjištění jejich struktury, poněvadž reakce jsou stechiometrické, nedochází při nich k vývoji žádných plynů a ani se v jejich průběhu nevylučují žádné pevné látky. Nicméně pro potvrzení této skutečnosti jsou v některých příkladech uvedeny analýzy ^1H NMR vzniklých produktů, přičemž na bázi těchto analýz byla připsána určitá struktura i produktům, které nebyly podrobeny analýze NMR. V tabulkách uvedených dále hodnoty intenzity představují výšky píků odpovídajících počtu protonů v dané poloze. V této souvislosti se používá označení velmi silná, silná, střední, slabá a velmi slabá pro následující rozmezí maximální intenzity (I/I_0)

velmi silná	-	80 až 100
silná	-	60 až 80
střední	-	40 až 60
slabá	-	20 až 40
velmi slabá	-	pod 20

Symbolem δ (ppm) se označuje chemický posun v dílech na milion dílů.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Výroba 1-hexyl-3-methylimidazoliumchloridu

Suchý 1-methylimidazol (9,03 g, 0,11 mol) se smísí s 1-chlorhexanem (12,06 g, 0,1 mol) a umístí do Coriovy

zkumavky uložené v suché skříni. Coriova zkumavka se potom v suché skříni opatří uzávěrem "super seal" a za vakua uzavře. Dvě reakční složky vytvoří v Coriově zkumavce dvě vrstvy a vzniklá směs se týden zahřívá na teplotu asi 100°C. Vzniklý produkt se ochladí na teplotu místnosti za vzniku viskosního produktu, který se převede ze suché skříně do Schlenkovy baňky s kulatým dnem, v níž se ponechá 4 hodiny za vakua. Výsledná viskosní kapalina je tvořena 1-hexyl-3-methylimidazoliumchloridem, který tvoří při teplotě místnosti iontovou kapalinu. Získá se 12,23 g produktu (92,2 %) s hodnotou m/z 369.

P ř í k l a d 2

Výroba 1-oktyl-3-methylimidazoliumchloridu

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se místo 1-chlorhexanu použije 1-chloroktanu (14,9 g, 0,1 mol). Jako produkt se získá 1-oktyl-3-methylimidazoliumchlorid, který tvoří při teplotě místnosti iontovou kapalinu. Získá se 15,8 g produktu (výtěžek 96,6%) s hodnotou m/z 425.

P ř í k l a d 3

Výroba 1-nonyl-3-methylimidazoliumchloridu

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se místo 1-chlorhexanu použije 1-chlornonanu (16,3 g, 0,1 mol). Jako produkt se získá 1-nonyl-3-methylimidazoliumchlorid, který tvoří při teplotě místnosti iontovou kapalinu. Získá se 16,1 g produktu (výtěžek 90,0%) s hodnotou m/z 453.

P ř í k l a d 4

Výroba 1-decyl-3-methylimidazoliumchloridu

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se místo 1-chlorhexanu použije 1-chlordekanu (17,7 g, 0,1 mol). Jako produkt se získá 1-decyl-3-methylimidazoliumchlorid, který tvoří při teplotě místnosti iontovou kapalinu. Získá se 18,3 g produktu (výtěžek 94,2%) s hodnotou m/z 481.

P ř í k l a d 5

Výroba 1-dodecyl-3-methylimidazoliumchloridu

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se místo 1-chlorhexanu použije 1-chlordodekanu (20,48 g, 0,1 mol). Po zahřívání na 100°C je produkt voskovitý a překrystaluje se z acetonitrilu (50 ml) při -13°C během jednoho týdne v Schlenkově baňce s kulatým dnem. Krystaly se izolují Schlenkovou filtrací a vysuší za vakua během 48 hodin. Analýza ^1H NMR získaných krystalů je uvedena v tabulce 1. Krystaly mají teplotu tání 52,5°C. Získá se 19,4 g produktu (výtěžek 86,1 %) s hodnotou m/z 537.

T a b u l k a I

NMR C_1/C_{12} taveniny produktu obsahujícího 40 % molárních chloridu hlinitého (příklad 5)

δ (ppm)	Intenzita (I/I_0)	Typ
0,5	slabá	singlet
0,9	velmi silná	dublet
1,5	velmi slabá	singlet

Tabulka I - pokračování

δ (ppm)	Intenzita (I/I_0)	Typ
3,5	slabá	singlet
3,8	velmi slabá	singlet
4,6	velmi slabá	singlet
5,3	velmi slabá	singlet
7,0	velmi slabá	singlet
8,0	velmi slabá	singlet

P ř í k l a d 6

Výroba 1-tetradecyl-3-methylimidazoliumchloridu

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 5, pouze s tím rozdílem, že se místo 1-chlordodekanu použije 1-chlortetradekanu (23,3 g, 0,1 mol). Vzniklé krystaly se neanalyzují ^1H NMR, nýbrž se jím přisoudí struktura 1-tetradecyl-3-methylimidazoliumchloridu na základě analogie s příkladem 5. Získané krystaly mají teplotu tání $56,89^\circ\text{C}$, získají se v množství 23,9 g (výtěžek 93,3 %) a jejich hodnota m/z je 593.

P ř í k l a d 7

Výroba 1-hexadecyl-3-methylimidazoliumchloridu

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 5, pouze s tím rozdílem, že se místo 1-chlordodekanu použije 1-chlorhexadekanu (26,09 g, 0,1 mol). Vzniklé krystaly se neanalyzují ^1H NMR, nýbrž se jím přisoudí struktura 1-hexadecyl-3-methylimidazoliumchloridu na základě analogie s příkladem 5. Získané krystaly mají teplotu tání $61,6^\circ\text{C}$, získají se v množství 25,7 g (výtěžek 89,6 %) a jejich hodnota m/z je 649.

P ř í k l a d 8

Výroba 1-oktadecyl-3-methylimidazoliumchloridu

Opakuje se způsob popsaný v příkladu 5, pouze s tím rozdílem, že se místo 1-chlordodekanu použije 1-chloroktadekanu (28,9 g, 0,1 mol). Vzniklé krystaly se neanalyzují ¹H NMR, nýbrž se jím přisoudí struktura 1-oktadecyl-3-methylimidazoliumchloridu na základě analogie s příkladem 5. Získané krystaly mají teplotu tání 71,07°C, získají se v množství 31,77 g (výtěžek 93,3 %) a jejich hodnota m/z je 705.

P ř í k l a d 9

Vyrobí se iontová kapalina za použití 1-methyl-3-oktylimidazoliumchloridu a chloridu hlinitého v molárním poměru 2 : 1 (viz příklad 2). 5 ml takto vzniklé iontové kapaliny se disperguje ve 200 g rafinátu II (s obsahem olefinů 62 % hmotnostních o složení uvedeném v tabulce 2), jako suroviny v 750 ml heptanu. Dispergace se provádí mícháním za atmosférického tlaku při teplotě 10°C po dobu 180 minut. Reakce je exotermická, ale v průběhu reakční doby není pozorován vyšší vzrůst teploty než o 10°C. Výtěžek polymerního produktu je 76,8 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost přítomného olefinu, tj. z 124,0 g olefinu se získá 95,3 g polymerního produktu. Číselná střední molekulová hmotnost získaného polymeru (Mn) je 1 042.

T a b u l k a 2

Olefinická násada rafinát II	Koncentrace (% hmotnostní)
isobuten	1,0
1-buten	35,0
trans-2-buten	20,0
cis-2-buten	6,0
nasycené uhlovodíky	zbytek

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Iontová kapalina obsahující dialkylsubstituovaný imidazoliumhalogenid, v němž alespoň jeden z alkylových substituentů obsahuje 6 nebo více atomů uhlíku.

2. Iontová kapalina podle nároku 1, kde alkylovým substituentem s 6 nebo více atomy uhlíku je alkylová skupina s přímým nebo rozvětveným řetězcem.

3. Iontová kapalina podle nároku 1 nebo 2, kde alkylovým substituentem s 6 nebo více atomy uhlíku je alkylová skupina se 6 až 30 atomy uhlíku.

4. Iontová kapalina podle některého z předcházejících nároků, kde halogenidovou skupinou imidazoliumhalogenidu je chloridová, bromidová nebo jodidová skupina.

5. Iontová kapalina podle některého z předcházejících nároků, kde imidazoliumhalogenid je zvolen ze souboru zahrnujícího

1-methyl-3-hexylimidazoliumchlorid,
1-methyl-3-oktylimidazoliumchlorid,
1-methyl-3-decylimidazoliumchlorid,
1-methyl-3-dodecylimidazoliumchlorid,
1-methyl-3-hexadexylimidazoliumchlorid a
1-methyl-3-oktadexylimidazoliumchlorid.

6. Iontová kapalina podle nároku 5, kde 1-methylskupina každé z uvedených sloučenin je nahrazena alkylskupinou se 2 až 4 atomy uhlíku.

7. Iontová kapalina podle nároku 6, kde alkylskupina se 2 až 4 atomy uhlíku je zvolena ze souboru zahrnujícího

cího ethylskupinu, propylskupinu, isopropylskupinu, butylskupinu, isobutylskupinu a terc.butylskupinu.

8. Iontová kapalina podle některého z nároků 5 až 7, kde chloridový ion každé z uvedených sloučenin je nahrazen bromidovým nebo jodidovým iontem.

9. Způsob výroby iontové kapaliny podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se dialkylimidazoliumhalogenid vyrobí tak, že se suchý 1-alkylimidazol s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině smíchá s 1-alkylhalogenalkanem, kde alkylová skupina obsahuje 6 nebo více atomů uhlíku a popřípadě s nevodným rozpouštědlem, zvýší se teplota vzniklé směsi a směs se udržuje při takto zvýšené teplotě po určitou dobu, potom se ochladí a požadovaná iontová kapalina se získá jako taková, nebo se popřípadě přečistí překrystalováním.

10. Iontová kapalina podle některého z nároků 1 až 8 obsahující kromě dialkylimidazoliumhalogenidu sloučeninu hliníku zvolenou ze souboru zahrnujícího halogenid hlinitý, alkylaluminiumhalogenid a dialkylaluminiumhalogenid.

11. Iontová kapalina podle nároku 10, kde poměr dialkylimidazoliumhalogenidu ke sloučenině hliníku je takový, že když se iontové kapaliny použije jako katalyzátoru, zůstávají její složky v kapalném stavu za reakčních podmínek, za kterých se katalyzátoru používá.

12. Způsob konverze olefinických uhlovodíků, zvolené ze souboru zahrnujícího oligomeraci, alkylaci a polymeraci, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se konverze provádí za přítomnosti iontové kapaliny obsahující dialkylimidazoliumhalogenid podle některého z nároků 1 až 8 a 10 až 11.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že olefinické uhlovodíky zahrnují jeden
nebo více olefinů se 2 až 4 atomy uhlíku.

14. Způsob podle nároku 12 nebo 13, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že použitá olefinická uhlovodí-
ková násada obsahuje ethylen, propylen, 1-buten, 2-buten
a/nebo isobuten.

15. Způsob podle nároku 12 nebo 13, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že se jako olefinické uhlovodí-
kové násady použije rafinátu z rafinačního procesu, kterýmž-
to rafinátem je rafinát I nebo rafinát II.

16. Způsob podle některého z nároků 12 až 15,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje polymera-
ci olefinické uhlovodíkové násady obsahující olefinický
uhlovodík, při níž se násada uvede do styku s iontovou
kapalinou obsahující

a) sloučeninu obecného vzorce R_nMX_{3-n} , kde R
představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, M před-
stavuje hliník nebo gallium, X představuje atom halogenu a n
představuje číslo 0, 1 nebo 2 a

b) dialkylsubstituovaný imidazoliumhalogenid, v
němž alespoň jeden z alkylových substituentů obsahuje 6 nebo
více atomů uhlíku,

příčemž teplota tání iontové kapaliny je nižší než reakční
teplota.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že vzájemný poměr složky a) a b) v ion-
tové kapalině leží v rozmezí od 1 : 2 do 3 : 1.

18. Způsob podle nároku 16 nebo 17, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že produkty polymerace zahrnují

i. oligomery, které jsou v souladu s běžnou praxí
definovány jako polymery s velmi nízkou molekulovou hmot-
ností, které obsahují 2 až 10 opakujících se jednotek a

ii. polymery obsahující přinejmenším 11 opakujících
se jednotek, tj. polymery s průměrnou molekulovou hmotností
600 až 100 000.

19. Způsob podle některého z nároků 12 až 18,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se polymerace
provádí při teplotě v rozmezí od -50 do 100°C.

20. Způsob podle některého z nároků 12 až 19,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se polymerace
provádí tak, že se

i) olefinická uhlovodíková násada, která má být
zpolymerována, probublává iontovou kapalinou, nebo tak, že
se

ii) iontová kapalina disperguje ve vhodné koncent-
raci v olefinické uhlovodíkové násadě, která má být zpoly-
merována a vzniklá disperse se zpolymeruje.

21. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že se olefinického uhlovodíku používá
pro alkylaci parafinů, isoparafinů nebo aromatických uhlo-
vodíků za vzniku alkylátů.

22. Způsob podle nároku 21, v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že alkylací je alkylace aromátů prová-

děná při teplotě například nižší než 100°C, účelně v rozmezí od -30 do 50°C.

23. Způsob podle nároku 21 nebo 22, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že molární poměr iontové kap-
liny k olefinickému uhlovodíku použitému pro alkylaci leží
v rozmezí od 1000 : 1 do 1 : 1000.

24. Způsob podle některého z nároků 21 až 23,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako aromatic-
kého uhlovodíku pro alkylaci použije benzenu nebo toluenu.

25. Způsob podle nároku 21, v y z n a č u j í c í
s e t í m , že se alkyluje isoparafin, přičemž molární po-
měr isoparafinu k olefinu leží v rozmezí od 1000 : 1 do
1 : 1000.