

Komplekkatalytische Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten. Kinetische Untersuchungen.

M. Mitkova^a, K. Kurtev^{a,*}, S. Ganey^a, R. Taube^b

^a *Chemisch-Technologische Hochschule 'Prof. Dr. A. Zlatarov', 8010 Burgas, Bulgarien*

^b *Institut für Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Geusauer Straße, 06217 Merseburg, Germany*

Received 26 May 1994; accepted 31 October 1994

Abstract

The isomerization of 4-methyl-1-pentene, thermodynamically the most unstable propene dimer of the methylpentenes was studied. The isomerization was carried out with nickel containing catalytic systems: $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-P}(\text{OR})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) and $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ at 265 K and atmospheric pressure. It was found that the thermodynamic equilibrium was attained most quickly, when the lesser sterically hindered $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ was used. The reaction scheme and kinetic equations which best fit the experimental data are given.

Keywords: Isomerization; Kinetics; 4-Methyl-1-pentene; Nickel; Phosphorus(III) ligands

1. Zusammenfassung

Untersucht wurde die Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten, der thermodynamisch instabilsten Verbindung unter den bei der komplexkatalytischen Propendimerisation entstehenden Methylpentenen. Die Isomerisierung wurde mit den nickelhaltigen Katalysatorsystemen $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-P}(\text{OR})_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9$ und C_6H_5) und $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ bei 268 K und 0.1 MPa durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht am schnellsten bei Verwendung des sterisch relativ wenig behinderten $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ einstellt. Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse wurde ein Reaktionsschema und die entsprechenden kinetischen Gleichungen abgeleitet.

* Corresponding author.

2. Einleitung

Bei der Dimerisation von Propen unter Zusatz des noch relativ wenig untersuchten Katalysatorsystems $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-P}(\text{OR})_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$) wurde festgestellt, daß der Gehalt an 2-Methyl-2-penten bis 27% zunimmt, wenn die Reaktion unter kinetischen Bedingungen abläuft [1]. Bekanntlich entstehen bei der komplexkatalytischen Dimerisation des Propens drei strukturisomere C_6 -Alkene: lineare Hexene, Methylpentene und 2,3-Dimethylbutene [2–4]. Infolge der hohen Isomerisierungsaktivität der nickelhaltigen Ziegler–Natta-Katalysatoren [5] erfolgt sofort nach der Propendimerisation die Isomerisierung der Primärprodukte, die sich in einer Verschiebung der Doppelbindung sowie einer cis–trans-Umlagerung bei den Alkenen äußert, wobei der Gesamtgehalt an Hexenen,

Methylpentenen und 2,3-Dimethylbutenen jeweils unverändert bleibt. 2-Methyl-2-penten ist ein Produkt, das nur durch Isomerisierung der primär gebildeten Dimeren 4-Methyl-1-penten, *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten und 2-Methyl-1-penten entsteht. Dagegen können *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten und auch 2-Methyl-1-penten ihrerseits nicht nur Produkte der Propendimerisation, sondern auch Isomerisationsprodukte sein, so daß sich der Anteil der Isomerisationsprodukte nur schwer aus den Daten über die Zusammensetzung der Hexene, die bei der Propendimerisation entstehen, abschätzen läßt.

Bei der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten entstehen alle Methylpentene, die im Reaktionsgemisch nach der Dimerisation enthalten sind. In der Literatur ist die Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ [6] und $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl-EtAlCl}_2$ als Katalysatoren beschrieben [5], aber es fehlen Reaktionsschemata und Geschwindigkeitsswerte für die einzelnen Stadien. Deshalb war es für uns von Interesse, die Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten unter Reaktionsbedingungen, die denen bei der Dimerisation entsprechen durchzuführen und außerdem den Reaktionsablauf der Katalyse unter Variation der Phosphor(III)-Liganden zu untersuchen.

3. Experimentelles

3.1. Chemikalien

Es wurden die folgenden Chemikalien benutzt: 4-Methyl-1-penten, pract. (Fluka), d_4^{20} 0.664; n_d^{20} 1.382; $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, purum (Fluka) Sm.p. 153–157°C, d_4^{20} 0.955, n_d^{20} 1.413; $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, pract. (Fluka), Sm.p.₁₀ 125–128°C, d_4^{20} 0.915, n_d^{20} 1.432; $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, pract. (Fluka), Sm.p. 19–23°C, d_4^{20} 1.18, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, purum, (Fluka) Sm.p. 78–80°C, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, (Merck) Sm.p. 218°C, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, >98% (Merck).

3.2. Durchführung der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten

Die Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten erfolgte unter sorgfältigem Luftausschluss mit reinstem Argon als Schutzgas in einem bei 268 K thermostatisierbaren 50 ml-Glasreaktor, der mit Anschlüssen für die Argonapparatur und für die Probeentnahme ausgerüstet war. Als Lösungsmittel wurde trockenes Cyclohexan im Verhältnis 1:1 zu 4-Methyl-1-penten benutzt. Die Katalysatorbestandteile wurden in folgender Reihenfolge $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{P}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in den Reaktor injiziert. Die Konzentration von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ war $0.215 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und das Verhältnis $\text{Ni}:\text{P}:\text{Al} = 1:2:50$. Aus der Reaktionsmischung wurden in gewissen Abständen 1 ml Proben entnommen, die nach der Zersetzung des Katalysatorsystems gaschromatografisch analysiert wurden.

3.3. Analyse der Reaktionsprodukte

Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mit einem Gaschromatographen Sigma-2000, der mit einem Computersystem 'Chromatographics 2' gekoppelt war. Die benutzte Säule hatte eine Länge von 100 m, einen inneren Durchmesser von 0.25 mm und war mit Dimethylsilicon OV-101 mit Schichtdicke $1 \mu\text{m}$ beladen. Die Meßtemperatur betrug 40°C.

4. Ergebnisse und Diskussion

Um genügend Werte für die graphische Darstellung der Konzentration-Zeit-Abhängigkeiten zu bekommen, wurden alle Versuche bei 268 K durchgeführt. Fig. 1, 2 und 3 zeigen die experimentellen Ergebnisse für die Zusammensetzung der Hexene, die bei der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten mit der Katalysatorkombination $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ und verschiedenen Phosphiten als Liganden gebildet wurden. Außerdem sind in Fig. 4 die Ergebnisse der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten bei Zusatz

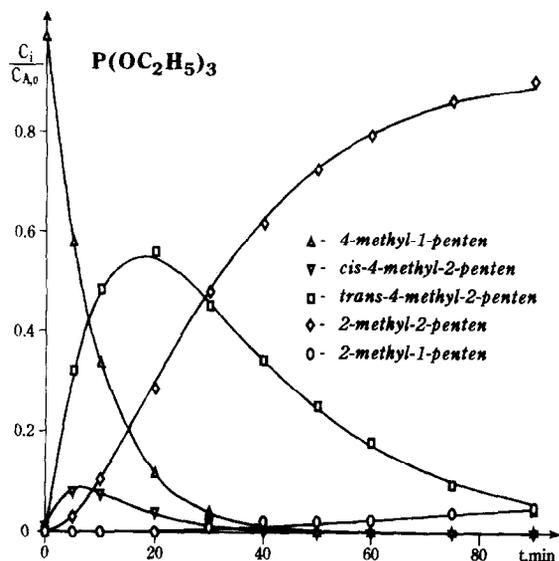


Fig. 1. Produktverteilung bei der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten mit der Katalysatorkombination Ni(C₅H₇O₂)₂-P(OC₂H₅)₃-(C₂H₅)₂AlCl als Funktion der Zeit.

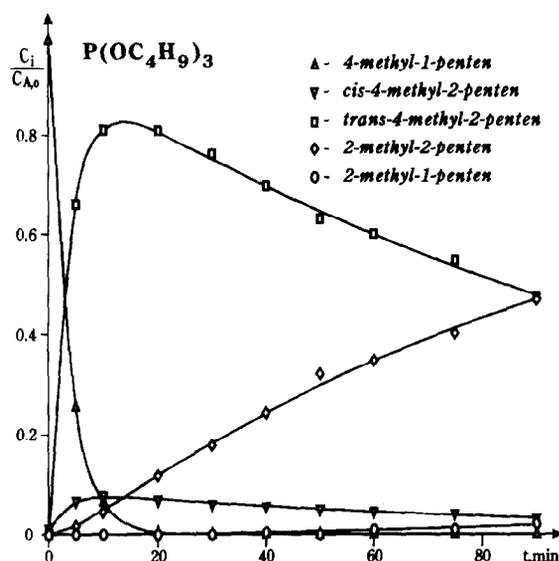


Fig. 2. Produktverteilung bei der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten mit der Katalysatorkombination Ni(C₅H₇O₂)₂-P(OC₄H₉)₃-(C₂H₅)₂AlCl als Funktion der Zeit.

von P(C₆H₅)₃ als Ligand angegeben. Die Kurven der Figuren sind nach den mathematisch abgeleiteten Abhängigkeiten gezeichnet.

Wie aus dem Vergleich der Ergebnisse hervorgeht wird das Isomerisierungsgleichgewicht am schnellsten mit dem Liganden der geringsten Raumerfüllung, dem P(OC₂H₅)₃, erreicht. Wie aus

Fig. 1 folgt wird in diesem Fall nach 75 Minuten nahezu der thermodynamische Gleichgewichtszustand der Methylpentene erreicht, der nach Literaturangaben [7] bei 298 K folgende Zusammensetzung aufweist:

2-Methyl-1-penten	6.82%
2-Methyl-2-penten	89.07%
trans-4-Methyl-2-penten	2.98%
cis-4-Methyl-2-penten	1.08%
4-Methyl-1-penten	0.05%

Mit wachsender Raumerfüllung der verwendeten Phosphor(III)-Liganden, gemessen durch den Tolmanschen Kegelwinkel θ [8], nimmt die in derselben Reaktionszeit erreichte Konzentration des 2-Methyl-2-pentens im Reaktionsgemisch deutlich ab, obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem 4-Methyl-1-penten ansteigt. Die Konzentration von cis-4-Methyl-2-penten durchläuft bei P(OC₂H₅)₃, P(OC₆H₅)₃ und P(C₆H₅)₃ ein Maximum, bevor das Konzentrationsmaximum von trans-4-Methyl-2-penten erreicht wird, und nur bei P(OC₄H₉)₃ werden die beiden Maximalkonzentrationswerte fast gleichzeitig erreicht. Das ist ein überzeugender Beweis dafür, daß 4-Methyl-1-

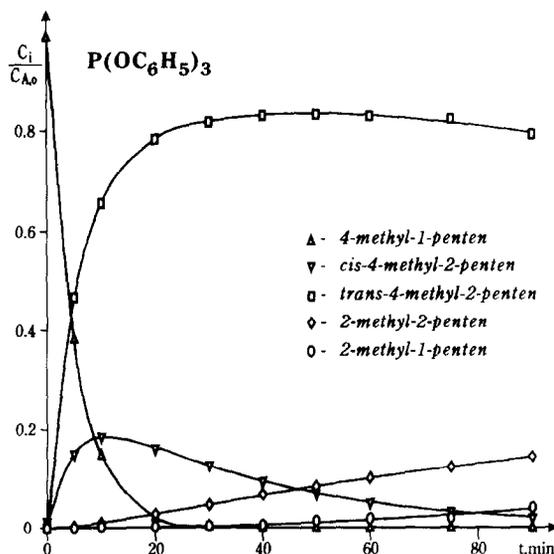


Fig. 3. Produktverteilung bei der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten mit der Katalysatorkombination Ni(C₅H₇O₂)₂-P(OC₂H₅)₃-(C₂H₅)₂AlCl als Funktion der Zeit.

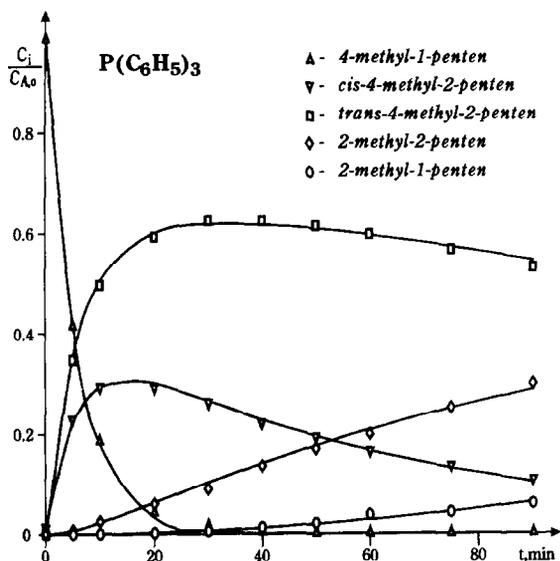


Fig. 4. Produktverteilung bei der Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten mit der Katalysatorkombination $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ als Funktion der Zeit.

penten parallel zu *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten reagiert. Die Bildung des 2-Methyl-2-pentens erfolgt offensichtlich erst anschließend, da deren Konzentration im Reaktionsgemisch anfangs über eine für die verschiedenen Phosphor(III)-Liganden unterschiedliche Zeit realisiert gleich Null ist und erst dann, wenn *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten vorhanden sind, in zunehmender Konzentration entsteht.

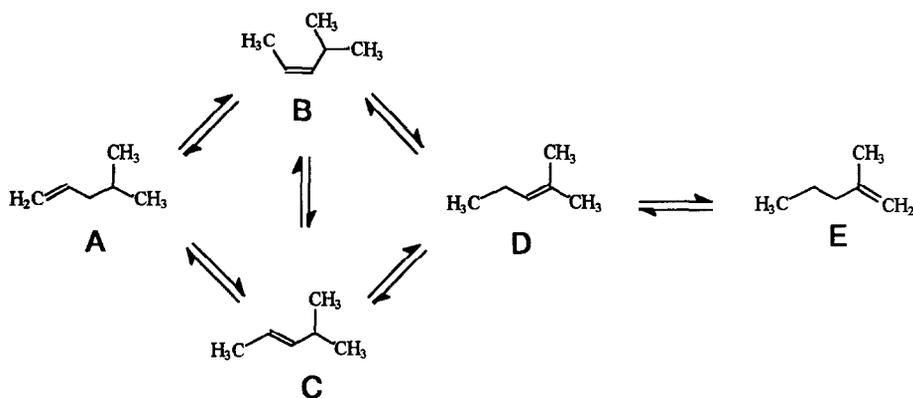
Nur bei $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ zeigt die Bildungskurve des 2-Methyl-2-pentens entsprechend der weitgehenden Gleichgewichtseinstellung einen ausgeprägten S-Charakter. Das 2-Methyl-1-penten

entsteht generell erst nach dem Auftreten von 2-Methyl-2-penten im Reaktionsgemisch in einer nur langsam ansteigenden Konzentration.

Zur Interpretation der experimentellen Daten kann für die Isomerisierung des 4-Methyl-1-pentens das folgende Reaktionsschema formuliert werden (Schema 1)

Die Auswertung der Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen Modellen, die aus vorher gezeigtem Reaktionsschema abgeleitet wurden, wurde mit Hilfe von zwei nichtlinearen Methoden der kleinsten Quadrate realisiert: (a) die Methode der direkten Suche (Methode der Konfigurationen) [9], bei der die Ableitung der untersuchten Funktionen nicht benötigt wird, und (b) die Methode von Levenberg–Marquardt [10,11], bei der die numerische Berechnung der zweiten Ableitung der untersuchten Funktion notwendig ist. Auf jedem Schritt des Optimierungsprozesses wird die numerische Berechnung des Systems von Differentialgleichungen nach der Methode von Runge–Kutta–Fehlberg [12] mit einem variablen Integrationschritt, um die Berechnung zu beschleunigen, und mit vorgegebenem relativen Fehler $\epsilon = 1.10^{-9}$ durchgeführt. Das Programm wurde in der Programmiersprache Turbo Pascal Version 5.5 realisiert. Die Berechnungen sind auf Personalcomputer IBM 386 SX mit eingebautem Coprocessor durchgeführt.

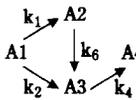
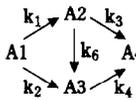
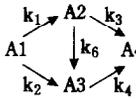
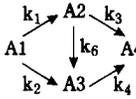
Für die mathematische Beschreibung werden zuerst alle 12 Stadien (Hin- und Rückreaktion)



Scheme 1.

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung von 4-Methyl-1-penten mit dem Katalysatorsystem Ni(C₅H₇O₂)₂-P(III)-Ligand-(C₂H₅)₂AlCl in Cyclohexan nach den angegebenen Reaktionsschemata

Modifizierte Liganden	Reaktionsschema	Geschwindigkeitskonstanten, min ⁻¹						Reproduzierdispersion, S _T ²	Exp. Fischerkriterium, F _{exp.}
		k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆		
P(OC ₂ H ₅) ₃		0.03388	0.07348	-	0.03700	0.00093	0.20008	14.9 · 10 ⁻⁴	14.9
P(OC ₄ H ₉) ₃		0.02005	0.25070	0.00620	0.00792	0.00084	0.00484	13.2 · 10 ⁻⁴	13.2
P(OC ₆ H ₅) ₃		0.04760	0.14240	0.02920	0.00264	0.00588	0.04116	1.8 · 10 ⁻⁴	1.8
P(C ₆ H ₅) ₃		0.06580	0.10414	0.00209	0.00620	0.00461	0.01390	16.5 · 10 ⁻⁴	16.5

F(5,2; 0.95)=19.25

Abkürzungen: A1- 4-Methyl-1-penten; A2- *cis*-4-Methyl-2-penten; A3- *trans*-4-Methyl-2-penten; A4- 2-Methyl-2-penten; A5- 2-Methyl-1-penten;

Reaktionsbedingungen: Kat: 0.215 · 10³ mol.l⁻¹ Ni(C₅H₇O₂)₂, Ni:P:Al = 1:2:50
T = 268 K; P = 0.1 MPa

des Reaktionsschemas berücksichtigt. Die Bestimmung der Modelle, die die experimentellen Ergebnisse adäquat beschreiben, wurde mit Hilfe des Fischer-Kriteriums realisiert. Bei der Berechnung des Fischer-Kriteriums wurde Rücksicht darauf genommen, daß die aus drei Parallelversuchen berechnete Reproduzierdispersion einen Wert von 1 · 10⁻⁴ hat. Die Modelle, in denen die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten negative Werte haben, was ihrem physikalischen Sinn widerspricht, wurden eindeutig ausgeschlossen. Auf diese Weise wurde für jedes katalytische System ein, den experimentellen Ergebnissen adäquat beschreibendes Modell bestimmt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten für jedes Stadium der kinetischen Modelle berechnet. In allen Modellen sind die Stadien der parallelen Umwandlung von 4-Methyl-1-penten in *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten, die Stadien der parallelen Umwandlung

von *cis*-4-Methyl-2-penten in *trans*-4-Methyl-2-penten und 2-Methyl-2-penten und das Stadium der Umwandlung von *trans*-4-Methyl-2-penten in 2-Methyl-2-penten vorhanden. Nur beim P(OC₂H₅)₃ fehlt die direkte Umwandlung von *cis*-4-Methyl-2-penten in 2-Methyl-2-penten. Das ist auf die fast um eine Ordnung höhere Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von *cis*-4-Methyl-2-penten in *trans*-4-Methyl-2-penten bei der Verwendung von P(OC₂H₅)₃ im Unterschied zu den anderen Liganden zurückzuführen.

References

- [1] M. Mitkova, A. Tomov und K. Kurtev, Bulg. Pat., 93158 (1991).
- [2] B. Bogdanovic, B. Henc, H.-G. Karmann, H.-G. Nüssel, D. Walter und G. Wilke, Ind. Eng. Chem., 62 (1970) 34.
- [3] P. Muthukumar, M. Ravindranathan und S. Sivaram, Chem. Rev., 86 (1986) 353.
- [4] J. Skupinska, Chem. Rev., 91 (1991) 613.
- [5] B. Bogdanovic, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 123.

- [6] Y. Chauvin, N.-H. Phung, N. Guichard-Loudet und G. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3223.
- [7] D. Stull, E. Westrum und G. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1969.
- [8] C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- [9] R. Hooke und T.A. Jeeves, *J. Assoc. Comp. Math.*, 8 (1961) 2, 212.
- [10] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, 2 (1944) 164.
- [11] D. Marquardt, *J. Appl. Math.*, 11 (1963) 431.
- [12] G.E. Forsythe, M.A. Malcolm und C.B. Moler, *Computer Methods for Mathematical Computations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1985.