



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205680

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/16

(22) Přihlášeno 22 01 79

(21) {PV 475-79}

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 29 07 83

(75)
Autor vynálezu

TOMEK VLADIMÍR ing.
a RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy katalyzátoru pro cyklotrimerizaci butadienu na 1, 5, 9-cyklododekatrien

1

Vynález se týká způsobu přípravy katalyzátoru pro cyklotrimerizaci butadienu na 1, 5, 9-cyklododekatrien.

Dosud se pro cyklotrimerizaci butadienu používají katalyzátory typu chlorid titaničitý — alkylaluminiumchlorid (například $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_2\text{AlCl}$ - Et_3Al , $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ nebo $\text{TiCl}_4 - \text{Et}_3\text{Al} - \text{AlCl}_3$) viz něm. pat. 1080 548/1960/, fr. pat. 1377 109/1965/, něm. pat. 1212 075/1966/. Výtěžky 1, 5, 9-cyklododekatrienu se však pohybují pouze okolo 83 až 90 %. Je známo, že přidavek trifenyfosfinu ke katalyzátoru na bázi chloridu titaničitého zvyšuje výtěžek produktu, avšak současně snižuje aktivitu systému.

Jednou z cest ke zvýšení aktivity katalyzátoru při současném zachování vysoké selektivity cyklotrimerizace je použití jiné, vhodnější Ti-komponenty v kombinaci s vhodným derivátem fosforu.

Nedostatky dosud známého stavu techniky v daném oboru odstraňuje způsob přípravy katalyzátoru pro cyklotrimerizaci butadienu na 1, 5, 9-cyklododekatrien podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se směs chloridu bis (2,4 pentadion) titaničitého sumárního vzorce $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \text{Cl}_2$ a derivátu fosforu obecného vzorce R_3P , kde R je metyl, etyl, cyklohexyl, fenyl, fenoxi v molárním poměru titan = 0,1 až 10, redukuje alkylaluminiumchloridem obecného vzorce $\text{R}'_n\text{AlCl}_{3-n}$, kde R' je metyl, etyl, izobutyl, fenyl a n je 1,2 až 2,3.

2

Uvedeným způsobem podle vynálezu se získá vysoce aktivní a selektivní katalyzátor pro cyklotrimerizaci butadienu, který neposkytuje prakticky žádný vysokomolekulární polymer s výtěžkem 1, 5, 9-cyklododekatrienu, převyšujícím 95 proc. hmot.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

Ke směsi 1 mmol $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ a 2 mmol trifenyfosfinu (Ph_3P) ve 170 ml toluenu bylo při 20 °C v atmosféře dusíku přidáno 20 mmol Et_2AlCl . Během dalších 10 minut byla teplota zvýšena na 50 °C a dusík vyměněn za butadien, který byl do reaktoru přiváděn 5 hodin.

Bylo získáno 250 g oligomerů butadienu. Reakční směs obsahovala 0,7 % hmot. cyklotrimerů, 95,2 % hmot. 1, 5, 9-cyklododekatrienu, 4,1 % oligomerů a žádný vysokomolekulární polymer.

Příklad 2

Cyklotrimerizaci butadienu způsobem popsaným v příkladě 1 bylo při 46 °C za 15 hodin získáno 506 g oligomerů butadienu. Reakční směs obsahovala 0,5 % hmot. cyklotrimerů, 96,3 % hmot. 1, 5, 9-cyklododekatrienu, 3,2 % oligomerů a žádný vysokomolekulární polymer.

Příklad 3

Cyklotrimerizaci butadienu způsobem popsaným u příkladu 1, kde Ph_3P byl nahrazen trife-

nylfosfitem $(\text{PhO})_3\text{P}$ bylo získáno 220 g oligomerů butadienu. Reakční směs obsahovala 0,5 % hmot. cyklodimerů, 96,6 % hmot. 1, 5, 9-cyklo-dodekatrienu, 2,9 % hmot. oligomerů a žádný vysokomolekulární polymer.

Příklad 4

Cyklotrimerizací butadienu způsobem popsaným v příkladě 1 při 46 °C, kde Ph_3P byl nahrazen $(\text{PhO})_3\text{P}$ bylo získáno za 15 hodin 456 g oligomerů butadienu. Reakční směs obsahovala 0,3 % hmot. cyklodimerů, 97,4 % hmot. 1, 5, 9-cyklo-dodekatrienu, 2,2 % hmot. oligomerů a 0,1 proc. hmot. polymerů.

Příklad 5

Ke směsi 1 mmol $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ a 2 mmoly Ph_3P ve 170 ml toluenu bylo při 20 °C v atmosféře dusíku přidáno 27 mmol $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Organohlinitá složka může být přidána jako $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ nebo směs Et_2AlCl a EtAlCl_2 nebo Et_2AlCl s AlCl_3 nebo Et_3Al s AlCl_3 . Během dalších 10 minut byla teplota zvýšena na 62 °C a dusík vyměněn za butadien, který byl do reaktoru přiváděn po dobu 5 hod. Bylo získáno 712 g oligomerů butadienu, výtěžek 1, 5, 9-cyklo-dodekatrienu činil 93,5 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy katalyzátoru pro cyklotrimerizaci butadienu na 1, 5, 9-cyklo-dodekatrien, vyznačující se tím, že se směs chloridu bis (2,4 pentadion) titaničitého, sumárního vzorce $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ a derivátu fosforu obecného vzor-

ce R_3P , kde R je metyl, etyl, cyklohexyl, fenyl, fenoxi v malárním poměru fosfor: titan = 0,1 až 10, výhodně 1 až 3, redukuje alkylaluminiumchloridem obecného vzorce $\text{R}'_n\text{AlCl}_{3-n}$, kde R' je metyl, etyl, izobutyl, fenyl a n je 1,2 až 2,3.