



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

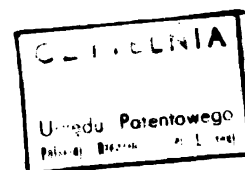
Int. Cl.³ C07C 2/54

Zgłoszono: 30.05.80 (P. 224622)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984



Twórcy wynalazku: Wincenty Skupiński, Jacek Kijeński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób alkilowania węglowodorów aromatycznych i olefin

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania węglowodorów aromatycznych i olefin za pomocą olefin w obecności katalizatora zawierającego związki tytanu.

Znane są sposoby alkilowania węglowodorów zwłaszcza węglowodorów aromatycznych za pomocą olefin prowadzone w obecności katalizatora zawierającego trójlorki i dwuchlorki tytanu osadzone na powierzchni żeli nieorganicznych. Procesy takie można prowadzić zarówno w fazie ciekłej w heksanie jak i fazie gazowej. Jednakże sposób wytwarzania takich katalizatorów zawierających trój- i dwuwartościowe związki tytanu o wzorze $TiCl_3$ i $TiCl_2$ jest uciążliwy ze względu na ich słabą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach i niską odporność na działanie tlenu i wody.

Sposób według wynalazku polega na alkilowaniu węglowodorów aromatycznych i olefin za pomocą olefin o 2-12 atomach węgla, w obecności katalizatora zawierającego nośnik nieorganiczny i powierzchniowy związek tytanu czterowartościowego o wzorze $(-M-O)_n-TiX_n$, w którym M oznacza nietlenowy składnik żelu nieorganicznego, X oznacza atom chloru, bromu lub jodu a n ma wartość 1, 2 lub 3, w temperaturze 0-200°C, pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym, ewentualnie w rozpuszczalniku organicznym. Katalizator stosowany w procesie alkilowania według wynalazku w odróżnieniu od opisanych wcześniej katalizatorów tytanowych zawierających związki tytanu na trzecim i drugim stopniu utlenienia, które otrzymuje się przez nanoszenie na żel nieorganiczny $TiCl_3$ lub $TiCl_2$, otrzymuje się przez bezpośrednie działanie $TiLX_4$ na powierzchnię żelu. W zależności od temperatury kalcynacji żelu nieorganicznego, która wywiera wpływ na ilość powierzchniowych grup OH (im wyższa temperatura kalcynacji, tym mniej grup OH), w wyniku reakcji TiX_4 z powierzchniowymi grupami OH tworzą się powierzchniowe związki tytanu czterowartościowego o wzorach $-M-O-TiX_3$ (n=1) — gdy jedna grupa OH reaguje z jedną cząsteczką TiX_4 , $(-M-O)_2-TiX_2$ (n=2) lub $(-M-O)_3-TiX$ (n=3). Im temperatura kalcynacji żelu jest wyższa tym więcej tworzy się powierzchniowych związków o wzorze $-M-O-TiX_3$, gdy temperatura kalcynacji żelu jest niższa i więcej jest grup OH, tym więcej tworzy się powierzchniowych związków o wzorze $(-M-O)_3-TiX$. Tak powstałe powierzchniowe związki tytanu czterowartościowego charakteryzują się większą kwasowością od ewentualnie tworzących się powierzchniowych związków powstających w opisanych powyżej układach zawierających $TiCl_2$, $TiCl_3$ i żel nieorganiczny. Wyższa kwasowość decyduje o większej aktywności katalitycznej układów katality-

cznych według wynalazku. Powierzchniowy związek tytanu powstający w wyniku reakcji nie ulega wymywaniu z katalizatora, dlatego też podczas prowadzenia procesu alkilowania węglowodorów w sposób ciągły w reaktorach przepływowych, w produktach reakcji nie ma katalizatora, co w sposób istotny ułatwia technologię prowadzenia procesu.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. W reaktorze umieszczono 1 g katalizatora glinowego zawierającego powierzchniowy związek o wzorze —M—O—TiCl_3 zawierającego 1% Ti, otrzymanego przez reakcję TiCl_4 z grupami wodorotlenowymi żelu glinowego wyprażonego w temperaturze 973 K, oraz dodano 10 ml benzenu. Przez zawieszinę katalizatora w benzenie przepuszczono etylen z szybkością 45 ml/min. Temperatura ustaliła się samorzutnie na 313 K. Po upływie 2 godzin otrzymano 0,9 g etylobenzenu, co stanowi 15% wydajności w przeliczeniu na benzen. Obok etylobenzenu w mieszaninie poreakcyjnej znajdowało się około 0,1 g wyższych pochodnych alkilowych benzenu.

Przykład II. W rurowym reaktorze umieszczono 1 g katalizatora analogicznie jak w przykładzie I. Przez warstwę katalizatora przepuszczono pary benzenu i gazowy propylen w stosunku benzen:propylen = 5:1, w temperaturze 373 K. Obciążenie katalizatora wynosiło 1 g/g kat/h, stopień konwersji propylenu wynosił 80% a w mieszaninie poreakcyjnej znajdowało się 9,5% kumenu.

Przykład III. W szklanej rurze umieszczono 0,2 g katalizatora glinowego zawierającego związek o wzorze $(\text{—M—O})_2\text{—TiCl}_2$ otrzymanego przez naniesienie TiCl_4 na żel glinowo-krzemionkowy (87% Al_2O_3) prażony w 873 K. Dodano 2 ml cykloheksanu. Rurę zatopiono i termostatowano w temperaturze 423 K przez 1,5 godziny. Ciśnienie w rurze wynosiło 6 kPa. Po upływie 1,5 godziny otrzymano 90% produktów alkilowania cykloheksenu cykloheksenem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób alkilowania węglowodorów aromatycznych i olefin za pomocą olefin, w obecności katalizatora zawierającego chlorowcozwiązki tytanu, **znamienny tym**, że reakcję alkilowania prowadzi się za pomocą olefin o 2–12 atomach węgla, w obecności katalizatora zawierającego nośnik nieorganiczny i powierzchniowy związek tytanu czterowartościowego o wzorze $(\text{—M—O})_n\text{—TiX}_4$, w którym M oznacza nietlenowy składnik żelu nieorganicznego, X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, a n ma wartość 1, 2 lub 3, w temperaturze 273–473 K, pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym, ewentualnie w rozpuszczalniku organicznym.