



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.11.77 (P. 201974)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982

Int. Cl.² B01J 31/28
C07C 5/14

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
P O S T E P O N I (114594)

Twórca wynalazku: Irena Rajca

**Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Zakład Petro- i Karbo-
chemii, Gliwice (Polska)**

Sposób otrzymywania heterogenicznych katalizatorów uwodornienia węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania heterogenicznych katalizatorów uwodornienia węglowodorów na bazie kompleksu rodu.

Znana jest metoda heterogenizacji kompleksu rodu z kwasem N-fenylantranilowym opisana w patencie brytyjskim nr 1408013, która polega na wiązaniu kompleksu z fosfinowanym polistyrenem lub krzemionką. Metoda ta wymaga wcześniejszego przygotowania nośnika i tak, w przypadku złoża polistyrenowego, w pierwszym etapie złoża poddaje się chlorometylowaniu w obecności katalizatora cynowego, a następnie wymienia chlor grupy chlorometylowej w reakcji z dwufosfiną litu. Nośnik krzemionkowy przygotowuje się w ten sposób, że krzemionkę traktuje się np. dwufenylofosfinoetylotrójetoksylanem $(EtO)_3SiCH_2P(Pn)_2$ otrzymanym wcześniej w reakcji trójfenylofosfiny z winylotrójetoksylanem. Tak spreparowane nośniki wprowadza się do dwumetyloformamidowego roztworu kompleksu i miesza w temperaturze 60°C przez parę godzin. Uzyskane tą drogą katalizatory, zawierające około 0,6% wag Rh, katalizują reakcje uwodornienia węglowodorów aromatycznych dopiero w temperaturze 150°C i przy ciśnieniu kilkunastu atmosfer wodoru. W tych warunkach benzen (50 ml) w ciągu 5 godzin ulega uwodornieniu do cykloheksanu z 1,5% konwersją w obecności 0,41 g katalizatora.

Osadzenie kompleksów na nośniku krzemionko-

2

wym pozwala na wykorzystanie otrzymanych katalizatorów w reakcjach przebiegających w układzie gaz—ciało stałe. W procesach prowadzonych w fazie ciekłej wyżej wymienione katalizatory tracą szybko własności katalityczne na skutek wymywania kompleksu ze złoża nośnika. Uzyskane tą drogą katalizatory odznaczają się wyraźnie niższymi aktywnościami katalitycznymi w porównaniu z niezwiązanymi kompleksami, ponieważ reakcje przebiegają wewnątrz polimerycznego nośnika.

Znane są kompleksy metali przejściowych stosowane jako homogeniczne katalizatory z publikacji M. M. Taqaj-Khan, A. E. Martell „Homogeneous Catalysis by metal complexes” A. P. 1974 NY które wykazują w wielu reakcjach znacznie wyższą aktywność i selektywność w porównaniu z katalizatorami heterogenicznymi, jednakże ich użycie w procesach technologicznych stwarza wiele problemów. Najważniejsze z nich to: odzyskanie katalizatora, dezaktywacja kompleksów przez powstające produkty, korozja aparatury, rozkład kompleksów w wyższych temperaturach itp. Wyżej wymienione względy powodują, że procesy katalityczne prowadzone w układach homogenicznych są obecnie drogie.

Trudności związane z odzyskaniem katalizatorów kompleksowych mogą zostać wyeliminowane

przez związanie ich ze stałym, nierozpuszczalnym nośnikiem (heterogenizację kompleksów).

Kompleksy rodzaju z aminokwasami opisane w patentach ZSRR nr nr 215200, 271501 wykazują wysokie aktywności katalityczne w reakcjach uwodornienia węglowodorów olefinowych i aromatycznych oraz związków heterocyklicznych.

Kompleksy te charakteryzują się bardzo słabą rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników organicznych. Najwyższa rozpuszczalność kompleksów, którą uzyskano w dwumetyloformamidzie wynosi zaledwie 10^{-3} mol/l. Niska rozpuszczalność kompleksów ogranicza prowadzenie reakcji homogenicznego uwodornienia do dwumetyloformamidowych roztworów. Z kolei bardziej skondensowane węglowodory aromatyczne oraz węglowodory olefinowe powyżej C_{12} wykazują stosunkowo słabą rozpuszczalność w dwumetyloformamidzie.

Sposobem według wynalazku kompleks rodzaju z aminokwasem rozpuszcza się w rozpuszczalniku, korzystnie w dwumetyloformamidzie a następnie wiąże się z żywicą anionowymienną, przez wprowadzenie jej do roztworu kompleksu rodzaju z aminokwasem w stosunku wagowym 6,2—8,3 żywicy do kompleksu. Tak otrzymany produkt przemawia się rozpuszczalnikiem korzystnie dwumetyloformamidem i suszy się w temperaturze 40°C . Jako żywicę anionowymienną stosuje się korzystnie silnie zasadową żywicę Amberlyst A-27 o wielkości cząstek 0,4—0,5 mm ciężarze właściwym 0,64—0,6 g/ml.

Żywica anionowymienna stosowana w sposobie według wynalazku jako nośnik, posiada aktywne katalityczne aniony, które tworzą się w wyniku dysocjacji kompleksu w dwumetyloformamidowych roztworach.

Według wynalazku przygotowanie nośnika do heterogenizacji polega na usunięciu zanieczyszczeń mechanicznych pozostałych z procesów syntezy żywicy oraz na przeprowadzaniu jej w formę wodorotlenkową.

Aktywowanie żywicy polega na przemycaniu kolejno alkoholowymi roztworami kwasu solnego (10%), wodą, alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego (10%) i wodą. Następnie żywicę ekstrahowano w aparacie Soxhleta przez kilka godzin rozpuszczalnikami, które stosowano w późniejszych reakcjach uwodornienia.

Sposób według wynalazku bliżej jest wyjaśniony w następujących przykładach.

Przykład I. Kompleks rodzaju z kwasem antranilowym syntezowano w następujący sposób: do roztworu chlorunku rodzaju $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,20 g) w wodzie destylowanej (150 ml) dodawano kwas antranilowy (0,60 g) rozpuszczony w alkoholu etylowym (80 ml). Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej, w atmosferze argonu lub azotu przez 2—5 godzin, następnie chłodzono do temperatury 0°C i wolno wkrapiano świeżo przygotowany roztwór borowodoru sodowego NaBH_4 (0,22 g) w wodzie destylowanej (15 ml). Wytrącony w trakcie redukcji brunatno-czarny osad przemycano kilkakrotnie wodą destylowaną i alkoholem ety-

lowym i suszono w temperaturze 40°C w atmosferze inertej.

Heterogenizacja kompleksu: kompleks Rh-kwas antranilowy w ilości 0,6 g rozpuszczano w 0,5 l przedestylowanego dwumetyloformamidu a następnie do roztworu wprowadzono 5 g anionitu Amberlyst A-27. Po wymieszaniu mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej w atmosferze azotu lub argonu. Po dwóch tygodniach żywicę przesączono, przemycano wielokrotnie dwumetyloformamidem i suszono w temperaturze 40°C pod próżnią. Otrzymane ciemnoszare kulki zawierały 1,1% Rh.

Przykład II. Kompleks rodzaju z L-tyroziną syntezowano w ten sposób, że do roztworu chlorunku rodzaju $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,36 g) w dwumetyloformamidzie (20 ml) dodawano L-tyrozinę (0,2 g). Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej w atmosferze argonu lub azotu do całkowitego rozpuszczenia L-tyrozyny, następnie ochładzano do temperatury 0°C i redukowano borowodorkiem sodu — NaBH_4 (0,11 g) rozpuszczonym w wodzie destylowanej (10 ml). Otrzymany ciemnobrazowy osad przemycano 0,1 n roztworem kwasu solnego, wodą destylowaną, alkoholem etylowym i suszono pod próżnią.

Heterogenizacja kompleksu: kompleks Rh-L tyrozyna w ilości 0,8 g rozpuszczono w 0,5 l dwumetyloformamidzie i do uzyskanego roztworu wprowadzono 5 g anionitu Amberlyst A-27. Mieszaninę pozostawiono w atmosferze azotu lub argonu przez 3 tygodnie, następnie żywicę przesączano, przemycano wielokrotnie dwumetyloformamidem i suszono w temperaturze 40°C pod próżnią. Otrzymane ciemnoszare kulki żywicy zawierały 2% Rh.

Zastosowanie katalizatorów otrzymanych według wynalazku do uwodornienia jest przedstawione w tablicy 1, 2 i 3.

Reakcje uwodornienia węglowodorów olefinowych prowadziły do uzyskania odpowiednich węglowodorów parafinowych, w przypadku węglowodorów cykloolefinaaromatycznych w pierwszej kolejności uwodornieniu ulegały wiązania olefinowe a następnie aromatyczne. W wyniku uwodornienia pierścieni aromatycznych otrzymywano produkty o różnym stopniu uwodornienia.

Zastosowana według wynalazku heterogenizacja kompleksów rodzaju z aminokwasami prowadzi do otrzymania katalizatorów, w których kompleks jest połączony z żywicą anionowymienną trwałym wiązaniem. Katalizatory te są aktywne w reakcjach uwodornienia nie tylko węglowodorów olefinowych ale także aromatycznych już w temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym. Stwierdzono, że nie tracą one swych aktywności katalitycznych w kilkunastokrotnie powtarzanych cyklach uwodornienia.

Otrzymane w wyniku związania z żywicą anionowymienną katalizatory aminokwasowe mają tę przewagę nad homogenicznymi analogami, że pozwalają na prowadzenie procesu uwodornienia w dowolnych rozpuszczalnikach, a w przypadku ciekłych węglowodorów bez rozpuszczalników. Jak

wykazały badania odpowiedni dobór rozpuszczalnika, umożliwiają uzyskanie szybkości reakcji takich samych lub zbliżonych do szybkości charakteryzujących układy homogeniczne. Ponadto heterogenizacja wyraźnie zwiększa trwałość aktywnego kompleksu w środowisku reakcji, a tym samym powoduje wzrost końcowej wydajności produktu.

Przykładowo, konwersja benzenu w dwumetyloformamidzie w warunkach analogicznych jak podano w tablicy 3 tylko w obecności katalizatora A-Rh kwas antranilowy, po 21 godz. wynosiła 42%, gdy analogiczna reakcja w układzie homogenicznym dawała 23% konwersję. Produktem reakcji jest cykloheksan.

Heterogenizowane katalizatory uzyskane sposobem według wynalazku odznaczają się znacznie korzystniejszymi aktywnościami katalitycznymi w reakcjach uwodornienia zwłaszcza węglowodorów aromatycznych w porównaniu ze znanymi katalizatorami np. opisanymi w patencie brytyjskim. Pozwalają bowiem na redukcję pierścieni aromatycznych już w temperaturze pokojowej bez konieczności stosowania podwyższonego ciśnienia wodoru, a także pozwalają na uzyskanie w tych warunkach wyższych konwersji.

Przykładowo: konwersja w reakcji uwodornienia benzenu (20 ml) w temperaturze 22°C i 1 at. H₂ w obecności katalizatora A-Rh kwas antranilowy (0,5 g) po 5 godzinach wynosi 13,7%, gdy jak przytoczono w patencie brytyjskim w temperaturze 150°C i 14 at H₂ (50 ml) benzenu ulega 1,5% konwersji w obecności (0,41 g) katalizatora. Produktami reakcji w obu przypadkach jest cykloheksan.

Tabela 1

Zastosowanie katalizatora heterogenicznego do uwodornienia decanu-1

Ilość decanu 0,0078 mola, objętość rozpuszczalnika 40 ml, ilość katalizatora otrzymanego zgodnie z przykładem I, w przeliczeniu na rod 0,01 g, temperatura 22°C, ciśnienie atmosferyczne, czas reakcji 70 minut.

Lp.	Katalizator	Rozpuszczalnik	Konwersja	Szybkość reakcji po 30 min. (ml H ₂ /min.)
1.	A-Rh kwas antranilowy	Dwumetyloformamid	20,5	0,58
2.	A-Rh kwas antranilowy	Alkohol metylowy	91,0	3,20
3.	A-Rh kwas antranilowy	n-heksan	72,5	2,15
4.	A-Rh kwas antranilowy	aceton	40,0	1,11

Tabela 2

Zastosowanie katalizatora heterogenicznego do uwodornienia acenaftyleny

Ilość acenaftyleny 0,0078 mola, objętość rozpuszczalnika 40 ml, ilość katalizatora otrzymanego zgodnie z przykładem II, w przeliczeniu na rod 0,01 g, temperatura 22°C, ciśnienie atmosferyczne, czas reakcji 90 min.

Lp.	Katalizator	Rozpuszczalnik	Konwersja (%)	Szybkość reakcji po 30 min. (ml H ₂ /min.)
1.	A-Rh-L tyrozyna	Dwumetyloformamid	10,7	0,25
2.	A-Rh-L tyrozyna	Alkohol etylowy	35,3	0,72
3.	A-Rh-L tyrozyna	n-heksan	95,2	3,30
4.	A-Rh-L tyrozyna	Aceton	44,4	0,92
5.	A-Rh-L tyrozyna	Czterowodorofuran	42,8	0,93

Tabela 3

Zastosowanie katalizatora heterogenicznego do uwodornienia węglowodorów: benzen, antracen

Ilość substratów 0,0026 mola, objętość rozpuszczalnika 40 ml, katalizatora otrzymanego zgodnie z przykładem II, w przeliczeniu na rod 0,01 g, temperatura 22°C, ciśnienie atmosferyczne.

Lp.	Katalizator	Węglowódor	Rozpuszczalnik	Szybkość reakcji po 30 min. (ml H ₂ /min.)
1.	A-Rh-L tyrozyna	Benzen	Dwumetyloformamid	0,26
2.	A-Rh-L tyrozyna	Benzen	Alkohol etylowy	0,30
3.	A-Rh-L tyrozyna	Benzen	Aceton	0,32
4.	A-Rh-L tyrozyna	Benzen	n-heksan	0,48
5.	A-Rh-L tyrozyna	Antracen	Dwumetyloformamid	0,15
6.	A-Rh-L tyrozyna	Antracen	Alkohol etylowy	0,37
7.	A-Rh-L tyrozyna	Benzen (0,26 mola)	—	5,1

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania heterogenicznych katalizatorów uwodornienia węglowodorów na bazie kompleksu rodu z aminokwasem, **znamienny tym**, że 5 otrzymany w znany sposób kompleks rodu z aminokwasem rozpuszcza się w rozpuszczalniku ko-

rzystnie dwumetyloformamidzie, a następnie wiąże z żywicą anionowymienną przez jej wprowadzenie do roztworu kompleksu rodu z aminokwasem w stosunku wagowym 6,2—8,3 żywicy do kompleksu, po czym otrzymany produkt przemycwa się rozpuszczalnikiem korzystnie dwumetyloformamidem i suszy w temperaturze 40°C.