

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

126 563

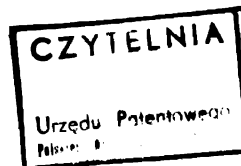
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80.03.12 (P. 222628)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81.09.18

Opis patentowy opublikowano: 1985 10 31



Int. Cl.³
C07C 13/48

Twórcy wynalazku: Walentina Wasiliewna Abalajewa, Michaił Lwowicz Chidiekiel,
Włodzimierz Kisielow, Anna Marzec, Irena Pajorska-Rajca

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Zakład Petro i Karbochemii,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania tetraliny

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tetraliny na drodze uwodornienia naftalenu.

Tetralina stanowi ważny surowiec chemiczny stosowany najczęściej: jako rozpuszczalnik np. w przemyśle lakierniczym, jako jeden z komponentów paliw silnikowych, jako związek wyjściowy przy produkcji niektórych środków farmaceutycznych oraz jako wodorodonorowy rozpuszczalnik w procesach otrzymywania ciekłych paliw z węgla.

Znane są sposoby otrzymywania tetraliny, na drodze uwodornienia naftalenu, gdzie stosuje się odpowiednie wysokie temperatury i ciśnienia. Powszechnie stosowanymi katalizatorami przemysłowymi w tych procesach jest nikiel na nośnikach, przeważnie na Cr_2O_3 . Reakcja przebiega w temperaturze $120\text{--}200^\circ\text{C}$ i ciśnieniu $9,81 \cdot 10^2 \div 4,90 \cdot 10^4$ kPa (Lebiediew N.N., Cimija i technologia osnownego organiczieskiego sintieza, Moskwa, „Chimija”, 1975). W przypadku prowadzenia procesu w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowo-glinowego uwodornienie naftalenu zachodzi w temperaturze $360\text{--}500^\circ\text{C}$ i ciśnieniu $4,90 \cdot 10^3$ kPa (Oroczo L.I., Sulimow A.D., Osipow L.I., Gidrogenizacjonnyje prociessy w nieftiepierierabotkie, Moskwa, „Chimija” 1971).

Wadą wymienionych procesów otrzymywania tetraliny jest ich stosunkowo niska selektywność (67–92%) związana z koniecznością stosowania wysokich temperatur i ciśnienia sprzyjających reakcji hydrogenolizy przebiegającej z rozszczepieniem pierścieni.

Najbardziej zbliżonym sposobem jest sposób otrzymywania tetraliny przez uwodornienie naftalenu (Chidiekiel M.L., Jefimow O.N., Orieszko A.G., Czekrij P.S., Izv. AN ZSRR ser. chim. 4, 855, 1969) w obecności kompleksów rodu z aminokwasami jako katalizatorów (opis patentowy ZSRR 207879).

Główną wadą wspomnianego sposobu jest niska wydajność tetraliny w przeliczeniu na jednostkę wagową katalizatora ($0,19 \cdot 10^{-2}$ moli tetraliny na 1 gramoatom Rh na 1 godzinę). Fakt ten wyjaśnia się tym, że w procesie uwodornienia katalizator ulega rozkładowi z wypadaniem rodu metalicznego nie katalizującego dalej reakcji. Przedłużenie czasu pracy katalizatora jest w tym przypadku niemożliwe, bowiem przyczyną rozkładu jest osadzanie na aktywnych centrach katalizatora cząsteczek uwadarnianego związku (w tym przypadku naftalenu) znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej w dużym nadmiarze względem katalizatora.

Osadzanie uwadnianego substratu powoduje rozerwanie solwatującej i stabilizującej aktywny kompleks warstwy, utworzonej z cząsteczek rozpuszczalnika (w tym przypadku amidu) co powoduje koagulację cząsteczek kompleksu w znacznie większe konglomeraty a w końcowym efekcie, wypadanie osadu.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się przez uwodornienie naftalenu do tetraliny umożliwiając przez to zwiększenie wydajności produktu na jednostkę wagową katalizatora.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do roztworu naftalenu w amidzie kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze $RC(O)N/CH_3/2$, w którym R oznacza wodór lub grupę metylową w obecności katalizatora – kompleksu rodu z kwasem N-fenylantranilowym, wprowadza się dodatkowo cykloheksan. Proces prowadzi się przy ciśnieniu wodoru $0,981 \cdot 10^2 \div 4,90 \cdot 10^3$ kPa.

Stosunek komponentów mieszaniny reakcyjnej wynosi (w % wag.):

katalizator 0,03–0,15; naftalen 0,3–2,0; cykloheksan 2,12–96,85; amid kwasu karboksylowego 97,55–1,00.

Sposób otrzymywania tetraliny drogą uwodornienia naftalenu w przedstawionym dwufazowym systemie, pozwala zwiększyć aktywność katalizatora i jego stabilność a zarazem wydajność pożądanego produktu reakcji w przeliczeniu na jednostkę wagową katalizatora, od 10 do 17 razy w porównaniu ze sposobem omówionym wyżej.

Spowodowane jest następującymi przyczynami: katalizator (kompleks rodu z kwasem N-fenylantranilowym) rozpuszcza się w amidzie, a nie rozpuszczalny jest w cykloheksanie. Naftalen i produkt reakcji – tetralina lepiej rozpuszczają się w cykloheksanie niż w amidzie, dlatego ich koncentracja w fazie amidowej jest znacznie mniejsza niż w całym roztworze. Zmniejszenie koncentracji substratu (naftalenu) i produktu (tetraliny) w fazie amidowej zapobiega rozkładowi katalizatora, który jak wyjaśniono, wynika z wiązania nadmiernej ilości substratu lub produktu przez kompleks. Aktywność katalizatora w tym przypadku wzrasta, a tym samym zwiększa się wydajność produktu końcowego na jednostkę wagową katalizatora, przy czym maksimum aktywności katalitycznej osiąga się przy zawartości amidu w mieszaninie reakcyjnej od 5 do 25% wag.

Tak więc nowością wprowadzoną w sposobie według wynalazku w porównaniu z omówionym prototypowym sposobem otrzymywania tetraliny, jest dodanie do mieszaniny reakcyjnej cykloheksanu jak również podanie stosunku komponentów aktywnego katalitycznie roztworu.

Wynalazek bliżej jest opisany w niżej podanych przykładach:

Przykład I – VIII. Przygotowuje się 5 g aktywnego katalitycznie roztworu z cykloheksanu, amidu kwasu karboksylowego i katalizatora (tablica 1), nasycy wodorem przez 10 min., dodaje $3 \cdot 10^{-3}$ moli naftalenu i w szklanym reaktorze uwadnia się przez 1 godzinę w temperaturze 20°C i ciś. $0,981 \cdot 10^2$ kPa. Produkt reakcji stanowi tetralina. Uzyskane rezultaty zestawiono w tablicy 1.

Przykład IX – XVI. Przygotowuje się 5 g aktywnego katalitycznie roztworu składającego się z cykloheksanu, amidu kwasu karboksylowego i katalizatora (tablica 2), przedmuchuje w ciągu 5 minut inertnym gazem, dodaje $3 \cdot 10^{-3}$ moli naftalenu i w szklanej ampułce umieszcza się w autoklawie, zapełnia autoklaw wodorem do wymaganego ciśnienia i prowadzi reakcję uwodornienia przez 1 godzinę, w temperaturze 20°C . Produkt reakcji stanowi tetralina. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 2.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się:

Wzrost 10–17 razy wydajności żadanego produktu na jednostkę wagową katalizatora, dzięki zwiększeniu aktywności katalizatora z 116 (prototyp) do 1500–2050 $\text{ml H}_2 \cdot \text{g-at Rh}^{-1} \cdot \text{mM substratu}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ przy ciśnieniu atmosferycznym i 30–35 razy przy ciśnieniu $4,90 \cdot 10^3$ kPa.

Uniknięcie powstawania ubocznych produktów reakcji dzięki umożliwieniu prowadzenia procesu uwodornienia w temperaturze pokojowej a tym samym na zapewnienie selektywnego z powstawaniem jednego produktu reakcji.

TABLICA 1. Uwodornienie $0,384 \text{ g } (3 \cdot 10^{-3} \text{ moli})$ naftalenu przy ciśnieniu $0,981 \cdot 10^2$ kPa w czasie 1 godziny, w temperaturze 20°C .

Przykład	Skład aktywnego katalitycznie roztworu								Konwersja naftalenu (%)	Aktywność katalizat. ml H ₂ · g-at Rh ⁻¹ · mM substratu ⁻¹ min ⁻¹
	cykloheksan		dwumetyloformamid (R = H)		dwumetyloacetamid (R = CH ₃)		katalizator			
	ml	% wag	ml	% wag	ml	% wag	g · 10 ⁻³	% wag		
I	0,14	2,12	5,18	97,85			1,5	0,03	8,3	247,3
II	5,14	80	1,05	19,95			2,5	0,05	34,2	1013,2
III	6,1	95	0,26	4,92			4	0,08	48,5	1445,9
IV	6,2	96,85	0,16	3			7,5	0,15	16,4	492,3

Przykład	Skład aktywnego katalitycznie roztworu								Konwersja naftalenu (%)	Aktywność katalizat. ml H ₂ · g-at Rh ⁻¹ · mM substratu ⁻¹ min ⁻¹
	cykloheksan		dwumetyloformamid (R = H)		dwumetyloacetamid (R = CH ₃)		katalizator			
	ml	% wag	ml	% wag	ml	% wag	g · 10 ⁻³	% wag		
V	0,14	2,12			5,22	97,85	1,5	0,03	10,1	300,1
VI	5,14	80			1,06	19,95	2,5	0,05	40,4	1217,8
VII	6,04	94			0,21	3,91	4,5	0,09	65	2050,4
VIII	6,2	96,85			0,16	3	7,5	0,15	18,3	578,8

TABLICA 2. Uwodornienie 0,384 g ($3 \cdot 10^{-3}$ moli) naftalenu przy ciśnieniu $4,90 \cdot 10^3$ kPa, w czasie 1 godziny, w temperaturze 20°C.

Przykład	Skład aktywnego katalitycznie roztworu								Konwersja naftalenu (%)	Aktywność katalizat. ml H ₂ · g-at Rh ⁻¹ · mM substratu ⁻¹ min ⁻¹
	cykloheksan		dwumetyloformamid (R = H)		dwumetyloacetamid (R = CH ₃)		katalizator			
	ml	% wag	ml	% wag	ml	% wag	g · 10 ⁻³	% wag		
IX	0,14	2,12	5,18	97,85			1,5	0,03	15,6	555,3
X	5,6	87	0,68	12,94			3	0,06	7,2	2483,8
XI	6,1	95	0,26	4,92			4	0,08	91	3238,7
XII	6,2	96,85	0,16	3			7,5	0,15	12	421,8
XIII	0,14	2,12			5,22	97,85	1,5	0,03	18,2	720,1
XIV	5,6	87			0,69	12,94	3	0,06	84	3829,2
XV	6,1	95			0,26	4,92	4	0,08	100	4000
XVI	6,2	96,85			0,16	3	7,5	0,15	30,4	1215,1

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania tetraliny na drodze uwodornienia naftalenu w roztworze amidku kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze $RC(O)N(CH_3)_2$, w którym R oznacza wodór lub grupę metylową, w obecności katalizatora opartego na kompleksie rodu z kwasem N-fenylantranilowym, z n a m i e n n y t y m, że do roztworu składającego się z naftalenu w ilości 0,03–2,0% wagowych, amidku kwasu karboksylowego w ilości 97,55–1,00% wagowych, w obecności katalizatora kompleksu rodu z kwasem N-fenylantranilowym w ilości 0,03–0,15% wagowych, wprowadza się cykloheksan w ilości 2,12–96,85% wagowych.