



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.06.73 (P. 189 605)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.75

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

Int. Cl.² B01J 31/26
C07C 5/14

CZYŚCENIA

Ur. Edu. Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Florian Pruchnik

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Wrocławski im. Bolesława Bieruta,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatorów do uwodorniania związków chemicznych o podwójnym i potrójnym wiązaniu pomiędzy atomami węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów do uwodorniania związków chemicznych o podwójnym i potrójnym wiązaniu pomiędzy atomami węgla.

Dotychczas znane były związki metali przejściowych zwłaszcza z fosfinami, estrami kwasu fosforowego, siarczkami i aminami stosowane jako katalizatory w reakcji uwodornienia węglowodorów nienasyconych. Katalizatory te są wrażliwe na działanie utleniające powietrza.

Do najbardziej aktywnych katalizatorów wodorowania wiązań wielokrotnych węgiel — węgiel należą następujące związki: $Rh X[P/C_6H_5/3]_3$, gdzie $X=Cl, Br, J$ oraz $Ru/RCOO/H[P/C_6H_5/3]_3$, $Rh H CO[P/C_6H_5/3]_3$, gdzie $R=H, CH_3, CF_3$ itp. Największą aktywność katalityczną w reakcji wodorowania alkenów-1 wykazują związki takie jak: $Ru H Cl[P/C_6H_5/3]_3$ i $Ir Cl[P/C_6H_5/3]_2$.

Wszystkie powyższe związki zostały otrzymane w stanie czystym i były stosowane w roztworach w rozpuszczalnikach organicznych jak węglowodory aromatyczne, alkohole, ketony. Wyjątek stanowi $Ir Cl[P/C_6H_5/3]_2$ oraz $Rh Cl[P/C_6H_5/3]_2$, które otrzymano in situ w benzenie w wyniku reakcji fosfiny z $Ir_2Cl_2/C_8H_{14}/4$ oraz $Rh_2Cl_2/C_8H_{14}/4$ odpowiednio.

Znacznie mniej poznane są katalizatory zawierające ligandy siarczkowe i aminowe.

Nie uzyskano katalizatorów wodorowania w wyniku reakcji $Ir_2Cl_2/C_8H_{14}/4$ lub $Rh_2Cl_2/C_8H_{14}/4$ z tioterami R_2S oraz zetylenodwuaminą lub aminami

2

trzeciorzędowymi R_3N gdzie $R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ itp. Związek $Rh Cl_3[S/C_2H_5/2]_3$ katalizuje wodorowanie bezwodnika maleinowego lub podobnych związków lecz w dość wysokiej temperaturze i ponadto

uwodornienie przebiega stosunkowo wolno.

Ze związku $Ru Cl_3[S/C_2H_5/2]_3$ otrzymano także katalizatory wodorowania, lecz w wyniku redukcji tego związku za pomocą $LiAlH_4$ w podwyższonych temperaturach.

Istota wynalazku polega na otrzymywaniu katalizatorów uwodorniania węglowodorów nienasyconych w wyniku reakcji dwuchloro/2-metyloallilo/rodu/III z fosfinami np. z 1,2-bis/dwufenylofosfino/etanem, 1,3-bis/dwufenylofosfino/propanem, trójfenylofosfiną, trój/p-metoksyfenylo/fosfiną, z siarczkami organicznymi np. z siarczkiem dwumetylowym, siarczkiem dwuetylowym, siarczkiem dwupropylowym, siarczkiem dwubutylowym, z aminami np. z etylenodwuaminą, 1,8-dwuaminonaftelem. Katalizatory o największej aktywności uzyskano w roztworach alkoholowych.

Katalizatory uwodorniania otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują bardzo dużą aktywność, katalizują uwodornianie olefin i acetylenów przy ciśnieniu wodoru pH_2 1 atm i temperaturze pokojowej lub niższych. Ponadto nie są one wrażliwe na działanie utleniające powietrza.

Przykład I. Katalizator uwodorniania otrzymano w wyniku reakcji 1,2-bis/dwufenolofosfino/etanu z dwuchloro/2-metyloallilo/rodem/III/ w

absolutnym alkoholu etylowym w atmosferze wodoru w temperaturze pokojowej i pod normalnym ciśnieniem przy stosunku molowym 1:1 i stężeniu katalizatora 10^{-3} kmol/m³.

Przykład II. W reaktorze wypełnionym wodorem umieszczono dwuchloro/2-metyloallilo/rod/III/ i siarczek dwubutyłowy w stosunku molowym 1:2. Następnie dodano etanol i roztwór mieszało w temperaturze 303°K w atmosferze wodoru 1 godzinę, po czym dodano hepten-1, który ulegał uwodornieniu do heptanu. Stężenie katalizatora wynosiło 10^{-3} kmol/m³.

Przykład III. Katalizator otrzymano w wyniku reakcji dwuchloro/2-metyloallilo/rodu/III/ z 1,8-dwuamininaftalenem w atmosferze wodoru w alkoholu izopropylowym w temperaturze 303°K. Stosunek Rh:amina był równy 1:1. Po upływie 1 godz. do roztworu dodano hepten-3, który uległ uwodornieniu do heptanu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów do uwodorniania związków chemicznych o podwójnym i potrójnym wiązaniu pomiędzy atomami węgla, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji dwuchloro/2-metyloallilo/rod/III/ z fosfinami w rozpuszczalnikach organicznych, korzystnie w alkoholach.

2. Sposób wytwarzania katalizatorów do uwodorniania związków chemicznych o podwójnym i potrójnym wiązaniu pomiędzy atomami węgla, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji dwuchloro/2-metyloallilo/rod/III/ z siarczkami organicznymi w rozpuszczalnikach organicznych, korzystnie w alkoholach.

3. Sposób wytwarzania katalizatorów do uwodorniania związków chemicznych o podwójnym i potrójnym wiązaniu pomiędzy atomami węgla, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji dwuchloro/2-metyloallilo/rod III z aminami w rozpuszczalnikach organicznych korzystnie w alkoholach.