



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 05.05.79 (P. 215379)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 15.12.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983

Int. Cl.<sup>3</sup> C07C 5/03

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Wincenty Skupiński, Stanisław Malinowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

## Sposób wytwarzania węglowodorów nasyconych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węglowodorów nasyconych przez reakcję uwodornienia olefin.

Znane są sposoby wytwarzania węglowodorów nasyconych poprzez uwodornienie olefin, w obecności katalizatorów Zieglera-Natty. Sposoby te jednak są trudne do przeprowadzenia, z powodu trudności przy oddzielaniu a następnie oczyszczaniu produktów od katalizatora. Heterogenne uwodornienie wiązań podwójnych C=C w warunkach normalnych ciśnienia i temperatury prowadzi się głównie w obecności katalizatorów zawierających metale szlachetne, takie jak platyna, iryd lub rod.

Innymi tańszymi katalizatorami stosowanymi do takich reakcji są układy katalityczne zawierające tytan. Jednakże otrzymywanie takich katalizatorów jest związane ze stosowaniem drogich nośników polimerycznych lub skomplikowanym i wieloetapowym sposobem ich wytwarzania, który polega na wytworzeniu dodatkowych ligandów organicznych na powierzchni żeli, z którymi kompleksuje się związek tytanu.

Opisanych powyżej niedogodności pozbawiony jest sposób wytwarzania węglowodorów nasyconych przez uwodornienie olefin, w obecności heterogenizowanych katalizatorów, w których aktywne związki metalu przejściowego tytanu są trwale związane z powierzchnią żeli nieorganicznych.

Sposób według wynalazku polega na reakcji uwodornienia olefin w obecności stałego kataliza-

2

tora stanowiącego kompleks związku tytanu z powierzchnią żelu nieorganicznego, zawierający na swojej powierzchni związek tytanu o wzorze

( $\text{---M---O}$ )<sub>n</sub>-TiM<sub>4-n</sub>Cp, w którym M oznacza metal powierzchni nieorganicznego żelu, Cp oznacza grupę cyklopentadienylową, X oznacza atom chloru, bromu lub jodu a n ma wartość 1,2 lub 3, aktywowany związkami metaloorganicznymi z podstawnikami alkilowymi takimi jak związki zawierające metal alkaliczny, glin, cynk lub magnez.

Proces uwodornienia przebiega w fazie gazowej i ciekłej, pod ciśnieniem 0—200 kPa, w temperaturze -50° -150°C. Jako związki metaloorganiczne zawierające grupy alkilowe stosuje się np. związki metylo i etyloglinowe, cynkowe, litowe lub związki Grignarda.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku otrzymuje się przez bezpośrednią reakcję kompleksów tytanu o wzorze CpTiX<sub>3</sub> z grupami CH lub OM' (M' oznacza metal alkaliczny) powierzchni żeli nieorganicznych. W zależności od stechiometrii reakcji, kompleks CpTiX<sub>3</sub> może reagować z jedną, dwiema lub trzema grupami OH tworząc odpowiednie powierzchniowe kompleksy. W ten sposób można otrzymywać kompleksy tytanu trwale związane z powierzchnią nośnika, bez potrzeby modyfikowania tej powierzchni, stosując jako nośnik łatwodostępny nośnik nieorganiczny.

Przedmiot wynalazku ilustrują przykłady wykonania nie ograniczając jego zakresu.

**Przykład I.** W reaktorze o pojemności 150 ml umieszczono 0,1 g katalizatora otrzymanego w wyniku reakcji związku o wzorze  $\text{CpTiCl}_3$  z grupami wodorotlenowymi żeluz glinowego (do 5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wyprażonego w 973°K zawierającego 0,14 mmola grup OH/g żeluz dodano 0,7 mmola  $\text{CpTiCl}_3$  w benzenie), który następnie aktywowano nadmiarem butylolitu w benzenie. Reaktor wypełniono mieszaniną wodoru i propylenu w stosunku 8:1. Reakcję prowadzono w temperaturze 293°K, pod ciśnieniem atmosferycznym. Po upływie około 3 godzin otrzymano około 90% propanu.

**Przykład II.** W reaktorze o pojemności 150 ml umieszczono 0,1 g katalizatora, otrzymanego jak w przykładzie I. Reaktor wypełniono mieszaniną wodoru i izobutyleny w stosunku 8:1. Reakcję uwodornienia prowadzono w temperaturze 70°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Po upływie 3 godzin otrzymano 60% izobutanu.

**Przykład III.** W reaktorze o pojemności 150 ml umieszczono 0,1 g katalizatora, otrzymanego jak w przykładzie I. Reaktor wypełniono wodorem

i dodano 0,2 ml heksenu-1 (około 0,0014 mola). Reakcję uwodornienia prowadzono w warunkach normalnych ciśnienia i temperatury. Po upływie 3 godzin otrzymano 85% heksanu.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania węglowodorów nasyconych przez uwodornienie olefin w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że reakcję uwodornienia prowadzi się w obecności katalizatora stanowiącego kompleks związku tytanu z powierzchnią żeluz nieorganicznego zawierającego powierzchniowy związek tytanu o wzorze  $(-\overset{|}{\text{M}}-\text{O})_n-\text{TiX}_{4-n}\text{Cp}$ , w którym M oznacza metal nieorganicznego żeluz, Cp oznacza grupę cyklopentadienylową, X oznacza atom chloru, bromu lub jodu a n ma wartość 1 lub 2, aktywowany związkami metaloorganicznymi zawierającymi podstawniki alkiłowe takimi jak związki zawierające metal alkaliczny, glin, cynk lub magnez w środowisku rozpuszczalnika organicznego lub bez użycia rozpuszczalnika, w temperaturze -50° -150°C, pod ciśnieniem 0—200 kPa.