

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 132 873

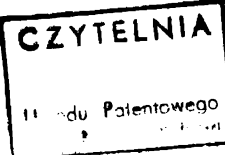
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 10 17 /P. 227349/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 04 26

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 30



Int. Cl.³ C07B 1/00
C07C 5/10

Twórcy wynalazku: Florian Paweł Pruchnik, Grażyna Kluczeńska-Patrzałek,
Alina Litewka-Kobyłka, Katarzyna Wajda-Hermanowicz,
Marek Zuber

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Wrocławski im. B. Bieruta,
Wrocław /Polska/

SPOSÓB UWODORNIANIA ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH I WĘGLA KAMIENNEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób uwodorniania związków aromatycznych i węgla kamiennego do odpowiednich związków nasyconych. Sposób według wynalazku może znaleźć zastosowanie do otrzymywania wielu węglowodorów nasyconych, które wchodzi w skład benzyny oraz innych związków stanowiących cenne surowce przemysłu chemicznego.

Dotychczas znane są katalizatory redukcji węglowodorów aromatycznych, aktywne w podwyższonych temperaturach /320-500K/ i przy zwiększonych ciśnieniach rzędu kilku do kilkunastu MPa /M. Freifelder, Practical Catalytic Hydrogenation, Wiley, New York, 1972; Hata, Urushibara Catalysts, University of Tokyo Press 1971/. Homogeniczne katalizatory kobaltowe $\text{CO/C}_2\text{H}_5/[\text{P/OR}/_3]_3$ katalizują wodorowanie benzenu w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu atmosferycznym, jednak na skutek reakcji ubocznych ulegają szybko dożytkowacji /Rakowsky Inorg.Chem. 15/1976, 2379/.

Pentametylocyklopentadienylowe kompleksy rodu są aktywne przy dość wysokich ciśnieniach wodoru, wynoszących około 5 MPa i temperaturze 323 K /Maithis, Acc.Chem.Res., 11/1978, 301/. Kompleksy rodu z aminokwasami takimi jak kwas antranilowy, N-fenyloantranilowy i L-tyrozyna pracujące w temperaturze pokojowej, przy ciśnieniu wodoru 1-20 atmosfer aktywne są w procesach wodorowania związków heterocyklicznych, co podaje opis patentowy PRL 112 621. Redukcja związków heterocyklicznych katalizowana jest również za pomocą rodu metalicznego na nośnikach, bądź rodu typu Raneya /o czym wspomniano w części dotyczącej znanego stanu techniki w opisie patentowym PRL nr 104 070/.

Znane są również aktywne katalizatory redukcji węglowodorów nienasyconych otrzymywane z pewnych kompleksów rodu w połączeniu z ligandami fosfinowymi, siarczkowymi i aminowymi /opis patentowy PRL 99 111/. Rod typu Raneya jest aktywny w reakcjach wodorowania węglowodorów aromatycznych pod ciśnieniami 21,5-43 atmosfer /opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 3 070 640/. Węglowodory z szeregu benzenu ulegają również redukcji w obecności rodu metalicznego na nośnikach takich jak na przykład krzemiany, tlenek glinu itp. /RPN DAS nr 1 443 888/.

W opisie patentowym PRL nr 114 594 podano przykład katalizatorów rodowych aktywnych w procesie redukcji węglowodorów aromatycznych w łagodnych warunkach. Katalizatory te są naniesione na silnie zasadową żywicę jonowymienną Amberlyt A-27.

Węglowodory aromatyczne mogą być również uwodorniane w obecności super kwasów, takich jak HF, HF-TaF₅, HF-BF₃ w warunkach bezwodnych. Katalizatorami tej reakcji są Pd/C, Pt/C, Ir/C. Inne kwasy jak HCl, HBr, HCl-AlCl₃, H₂SO₄ w kombinacji z wyżej wymienionymi metalami szlachetnymi a także Rh/C, Ru/C, Ni/C, PdCl₂ czy Pd/PPh₃/4 w kombinacji z HF, HF-TaF₅ i HF-BF₃ są w reakcjach nieaktywne /J. Wristers, J. Chem.Soc.Chem. Comm. 1977/. Wodne roztwory silnych kwasów /np. H₂SO₄/ stosowane są w przypadkach wodorowania związków aromatycznych /np. fenoli/ w reakcjach elektrokatalitycznych /L.L. Miller and L. Christensen, J. Org.Chem. 43,10, 1978/.

Celem wynalazku jest umożliwienie uwodorniania związków aromatycznych i węgla kamiennego, z zastosowaniem katalizatorów aktywnych w niskich temperaturach i przy niskich ciśnieniach. Cel ten osiągnięto w wyniku zastosowania sposobu wg wynalazku, w którym reakcje uwodorniania prowadzi się w wodnych roztworach kwasu siarkowego lub fosforowego a katalizatorami są związki kompleksowe rodzaju z fosfinami, takimi jak: RhCl /PPh₃/₃, RhCl CO [P/2-C₅H₄N/3]₂, lub związki kompleksowe rodzaju z aminami heterocyklicznymi, takimi jak: Rh₂/HCOO/2 /dipirydył/2 Cl₂, Rh₂ /HCOO/2 /fenantrolina/2 Cl₂, oraz katalizatory powstające "in situ" z RhCl₂ [CH₂ C/CH₃/CH₂] z fosfinami takimi jak: 1,2 - bis /difenylfosfinoetán/, tris - /2-pirydylofosfina/ oraz metaliczny rod powstający "in situ" z Rh Cl₃ · 3H₂O, w wodnych roztworach wyżej wymienionych kwasów. Zastosowane katalizatory są również aktywne w temperaturze pokojowej, przy ciśnieniu atmosferycznym. W większości przypadków roztwór katalizatora przechowywany w obecności powietrza może być użyty ponownie, przy czym aktywność jego nie ulega obniżeniu.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady:

P r z y k ł a d I. W reaktorze umieszczono 2·10⁻⁵ mola RhCl₂ [CH₂C/CH₃]CH₂ i 2·10⁻⁵ mola /C₆H₅/₂PCH₂CH₂P/C₆H₅/2, następnie napełniono go wodorem, po czym dodano 5·10⁻² mola benzenu oraz 10 cm³ 1,5 molowego kwasu siarkowego. Reakcję wodorowania benzenu prowadzono w temperaturze 303 K i przy ciśnieniu całkowitym równym ciśnieniu atmosferycznemu. W wyniku reakcji powstaje cykloheksan. Szybkość wodorowania wynosiła 16 moli H₂/mol Rh·h

P r z y k ł a d II. W reaktorze wypełnionym wodorem umieszczono 1,1·10⁻³ mola Rh₂/HCOO/2/ fenantrolina/2Cl₂, a następnie dodano 10 cm³ 1,5 molowego kwasu siarkowego i 5 cm³ benzenu. Reakcję wodorowania benzenu przy intensywnym mieszaniu prowadzono w 303 K i przy ciśnieniu atmosferycznym. Szybkość wodorowania wynosiła 12 moli H₂/mol Rh·h. Otrzymano cykloheksan.

P r z y k ł a d III. Do reaktora wypełnionego wodorem dodano 2·10⁻⁵ mola RhCl₂CH₂C/CH₃/CH₂ i 4·10⁻⁵ mola tris/2-pirydylo/fosfiny, 10 cm³ 1,5 molowego roztworu wodnego kwasu siarkowego oraz 5 cm³ benzenu. Reakcję prowadzono w temperaturze 303 K i przy ciśnieniu wodoru równym 0,1 MPa. Szybkość reakcji wynosi 13 moli H₂/mol Rh·h. Otrzymano cykloheksan.

P r z y k ł a d IV. W reaktorze umieszczono 2·10⁻⁵ mola RhCl₂CH₂C/CH₃/CH₂ i 4·10⁻⁵ mola tris /2-pirydylo/fosfiny. Po napełnieniu reaktora wodorem, dodano doń 10 cm³ 1,5 molowego kwasu siarkowego i 5·10⁻² mola toluenu, który wodorowano w temperaturze 303 K. Początkowe ciśnienie wodoru wynosiło 0,1 MPa. Otrzymano metylocykloheksan, szybkość wodorowania wynosiła 15,0 moli N₂/mol Rh·h.

P r z y k ł a d V. W reaktorze umieszczono 2·10⁻⁵ mola RhCl₃·3H₂O i 8·10⁻⁴ mola cynku. Napełniono reaktor wodorem, następnie dodano 10 cm³ 1,5 molowego kwasu siarkowego. Po zredukowaniu RhCl₃ do metalicznego rodu, do reaktora wiano 5 cm³ benzenu. Reakcję wodorowania prowadzono w warunkach identycznych jak poprzednie. Produktem reakcji był cykloheksan. Szybkość wodorowania była równa 127 moli H₂/mol Rh·h.

P r z y k ł a d VI. Do reaktora wprowadzono kolejno: $\text{RhCl}_2/\text{CH}_2\text{C}/\text{CH}_3/\text{CH}_2/ 2 \cdot 10^{-5}$ mola, tris-/2-pirydylo/fosfinę $4 \cdot 10^{-5}$ mola, 3 g węgla, wodór i 10 cm^3 kwasu siarkowego. Wodorowanie prowadzono w temperaturze 303 K i przy początkowym ciśnieniu wodoru 0,1 MPa. Otrzymano stały produkt zawierający większą ilość wodoru niż wzięty do reakcji węgiel. Ilość pochłoniętego wodoru wynosiła $2 \cdot 10^{-3}$ mola.

P r z y k ł a d VII. Reakcję wodorowania benzenu prowadzono w sposób analogiczny jak w przykładzie III, jednak zamiast kwasu siarkowego użyto 10 cm^3 1-molowego kwasu fosforowego. Szybkość reakcji wodorowania wynosiła 6,0 moli H_2 /mol $\text{Rh} \cdot \text{h}$. Otrzymano cykloheksan.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób uwodorniania węglowodorów aromatycznych i węgla kamiennego polegający na tym, że reakcje uwodorniania prowadzi się w wodnych roztworach kwasu siarkowego lub fosforowego, z n a m i e n n y t y m, że uwodornienie prowadzi się w obecności katalizatorów uwodorniania w postaci związków kompleksowych rodu z fosfinami, takich jak: $\text{RhCl}/\text{PPh}_3/3$, $\text{RhClCO} [\text{P}/2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}/3]_2$ lub związków kompleksowych rodu z aminami heterocyklicznymi takimi jak: $\text{Rh}_2/\text{HCOO}/2/\text{dipirydyl}/2\text{Cl}_2$, $\text{Rh}_2/\text{HCOO}/2/\text{fenantrolina}/2\text{Cl}_2$ oraz katalizatorów powstających "in situ" z $\text{RhCl}_2 [\text{CH}_2\text{C}/\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ z fosfinami a zwłaszcza z 1,2 - bis /difenylfosfinętanem/ i tris-/2-pirydylofosfiną/, a także metaliczny rod powstający "in situ" z $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.