



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218784
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 17 10 80
(21) (PV 7021-80)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 31/12
C 07 C 5/03

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

DUBEN JOSEF ing., ČESKÁ LÍPA, ČÁSENSKÝ BOHUSLAV ing. CSc.,
PRAHA

(54) Způsob přípravy katalyzátoru pro nízkotlakou hydrogenaci olefinů

1

2

Vynález spadá do oboru organické technologie — zpracování uhlovodíků, a konkrétně se týká způsobu přípravy homogenního katalyzátoru na bázi bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu pro nízkotlakou hydrogenaci olefinů v prostředí aromatického uhlovodíku. Podstata vynálezu spočívá v tom, že bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitý komplex se v reakční směsi hydrogenovaného olefinu redukuje seskvi-(2-methoxyethoxy)alanem v molárním poměru k bis(cyklopentadienyl)dichlortitaničitému komplexu 7 až 9 : 1.

Vynález se týká způsobu přípravy katalyzátoru na bázi bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu pro nízkotlakou hydrogenaci olefinů.

Dosavadní průmyslově využívaný způsob hydrogenace nenasyčených uhlovodíků probíhá jako heterogenně katalyzovaná reakce s vodíkem při teplotě 400 až 700 K a tlaku 10 až 20 MPa. Tento postup zahrnuje řadu energeticky náročných operací (zahřívání a ochlazování, komprese a expanze reaktantů) a jako katalyzátorů se nejčastěji užívají sloučeniny drahých kovů. Není-li během reakce použito čistých reakčních složek, dochází k deaktivaci a i k celkové otravě katalyzátorů. Výtěžky heterogenní hydrogenace nedosahují 100 % a při delší reakci vznikají zadaných tlakových a teplotních podmínek vedlejší produkty.

Podstatně větších výtěžků při hydrogenaci nenasyčených uhlovodíků se dosáhne při použití homogenního katalyzátoru. Při hydrogenaci 1-hexenu podle čs. aut. osv. číslo 190.174 byl dosažen výtěžek 97 % při použití katalytického systému dichloro-bis(tributylfosfin) nikelnatý komplex — tetrahydroborát lithný v prostředí tetrahydrofuranu. Vysoká cena redukčního činidla, obtížné dělení vzniklého hexanu od tetrahydrofuranu a to, že metoda vyžadovala použití čerstvě destilovaného tetrahydrofuranu bez obsahu vody, bránilo rozšíření tohoto katalytického systému.

Uvedené nedostatky se odstraní postupem podle vynálezu, kterým je způsob přípravy katalyzátoru na bázi bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu pro nízkotlakou hydrogenaci olefinů v prostředí aromatického uhlovodíku. Podstata vynálezu spočívá v tom, že bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitý komplex v reakční směsi hydrogenovaného olefinu se redukuje seskvi(2-methoxyethoxy)alanem v molárním poměru k bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitému komplexu 7 až 9 : 1.

Využitím homogenního katalyzátoru připraveného postupem podle předloženého vynálezu lze připravit ve vysokém výtěžku nasycený uhlovodík nízkotlakou hydrogenací nenasyčeného uhlovodíku, při čemž se použije snadno dostupného a bezpečného redukčního činidla. Roztok seskvi(2-methoxyethoxy)alanu lze připravit v různých aromatických uhlovodících, a to umožňuje zvolit vhodné rozpouštědlo pro snazší dělení reakční směsi. Lze jej rovněž připravit přímo v reakční směsi z dihydro-bis(2-methoxyethoxy)hlinitanu sodného v molárním poměru 3 : 1 až 3 : 1,1. Vzhledem k nízké reakční teplotě a tlaku vodíku jsou náklady na hydrogenační zařízení nízké. S menším množstvím katalytického systému probíhá hydrogenace při vyšší teplotě a tlaku. Při

použití předsušeného vodíku a olefinu nedochází ke kontaminaci vodou a tedy ani k úbytku katalyzátoru, a postup lze převést na kontinuální. Poměr (bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu k hydrogenovanému uhlovodíku se volí 140 až 160 : 1 (mol).

Dále je uvedeno několik příkladů provedení vynálezu.

Příklad 1

Do 100 ml baňky opatřené teflonovým magnetickým míchadlem bylo předloženo 20 ml toluenu, 0,25 ml 1-hexenu, 0,10 ml 30%ního toluenového roztoku seskvi(2-methoxyethoxy)alanu a 2,5 ml toluenového roztoku bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu o koncentraci $5,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Takto vzniklá reakční směs byla míchána při teplotě 298 K a probubláváním vodíkem byl nad ní po dobu 6 hodin udržován tlak vodíku 101,3 kPa. Po skončení reakce byla reakční směs analyzována pomocí plynové chromatografie. Výtěžek hexanu byl 97 %.

Příklad 2

Do 250 ml baňky opatřené teflonovým magnetickým míchadlem bylo předloženo 30 ml toluenu a 0,108 g 60%ního toluenového roztoku dihydro-bis(2-methoxyethoxy)hlinitanu sodného a během 10 minut byla přidána suspenze připravená z 0,014 g chloridu hlinitého, 6 ml toluenu a 0,1 ml diethyletheru. Přikapávacíka byla dvakrát promyta 2 ml toluenu a pak bylo po 10 minutách přidáno 0,5 ml 1-hexenu a 5 ml toluenového roztoku bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu o koncentraci $5,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Vzniklá reakční směs byla míchána při teplotě 298 K a probubláváním vodíkem byl nad ní po dobu 6 hodin udržován tlak vodíku 101,3 kPa. Po skončení reakce byla reakční směs analyzována pomocí plynové chromatografie. Výtěžek hexanu byl 94 %.

Příklad 3

Do 100 ml baňky opatřené teflonovým magnetickým míchadlem bylo předloženo 20 mililitrů toluenu, 0,1 ml 30%ního toluenového roztoku seskvi(2-methoxyethoxy)alanu, 2,5 ml toluenového roztoku bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu o koncentraci $5,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l a 0,2 — 0,3 mililitrů olefinu. Takto vzniklá reakční směs byla míchána při teplotě 298 K a připouštěním vodíku ke dnu byl nad ní udržován tlak vodíku 101,3 kPa. Po skončení reakce byla reakční směs analyzována pomocí plynové chromatografie. Výtěžky jsou uvedeny v tabulce.

olefin	získaný uhlovodík	výtěžek (%)
2-penten	pentan	96
cyklohexen	cyklohexan	95
1-hepten	heptan	96
1-okten	oktan	92

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy katalyzátoru na bázi bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitého komplexu pro nízkotlakou hydrogenaci olefinů v prostředí aromatického uhlovodíku, vyznačený tím, že bis(cyklopentadienyl)di-

chlortitaničitý komplex v reakční směsi hydrogenovaného olefinu se redukuje seskví(2-methoxyethoxy)alanem v molárním poměru k bis(cyklopentadienyl)dichlorotitaničitému komplexu 7 až 9 : 1.