



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OŠVĚDČENÍ

268 883

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 236/20

(21) PV 4867-87.P

(22) Přihlášeno

26 09 86

(40) Zveřejněno

12 09 89

(45) Vydáno

31 10 90

(75)
Autor vynálezu

ČERMÁK JAN ing. CSc., VŠETATY,
CHVALOVSKÝ VÁCLAV dr. ing. DrSc., člen
korespondent ČSAV, PRAHA,
KVÍČALOVÁ MAGDALENA ing., OSTROV NAD OHŘÍ

(54)

Způsob výroby vysoce nenasycených cyklických
uhlovodíků

(57) Způsob výroby vysoce nenasycených cyklických uhlovodíků sumárního vzorce (C_nH_n) (n), kde n je 3 až 10, katalyzovanou koologomerací propadienu a propinu v organickém rozpouštědle s výjimkou aminů a rozpouštědel obsahujících aktivní vodík při teplotě 20 až 150 °C, za tlaku 0,1 až 20 MPa, při molárním poměru množství katalyzátoru k celkovému množství monoméru 0,001 až 1,0 při vyloučení přítomnosti většího než ekvimolárního množství kyslíku a vody k niklu za katalyzy sloučeninou nilu zvolenou ze souboru obsahujícího sloučeniny niklu se slabými kyselinami majícími disociační konstantu nižší než $9 \cdot 10^{-10}$ a dále karbonylfosfitové či karbonylfosfinové komplexy niklu obecného vzorce $Ni(CO)_m(PA_n)_m$ (4 - m), kde A je alkyl nebo aryl, nebo alkoxy nebo arosyl a m nabývá hodnot 1, 2 nebo 3, spočívající v tom, že ke koologomeraci se použijí propadien a propin obsažené ve zbytkové pyrolýzní C_3 frakci tak, že dojde k jejich selektivním vyreagování z této směsi. Směs vysoce nenasycených cyklických uhlovodíků sumárního vzorce (C_nH_n) (n), kde n je 3 až 10, připravená popsáním způsobem je vhodná jako výchozí surovina pro výrobu náhražek vysychavých olejů.

Vynález se týká způsobu výroby oligomerních vysoce nenasyčených cyklických uhlovodíků sumárního vzorce $(C_3H_4)_n$, kde n je 3 až 10, katalyzovanou kooligomerací propadienu a propinu obsažených ve zbytkové pyrolýzní C_3 frakci.

Je známo, že čisté uhlovodíky propadien a propin je možno spolu kooligomerovat na vysoce nenasyčené cyklické uhlovodíky sumárních vzorků $(C_3H_4)_3$ a $(C_3H_4)_4$ (J. Amer. Chem. Soc. 81, 4250 (1959) za katalýzy sloučeninami niklu se slabými kyselinami, majícími disociační konstantu menší než $9 \cdot 10^{-10}$ (Brit. pat. 802,350) nebo karbonylfosfitovými komplexy niklu obecného vzorce $Ni(CO)_m P(OR)_4-m$, kde R je alkyl nebo aryl a m nabývá hodnot 1, 2 nebo 3 (USA pat. 2,943,116).

Dosavadní postup přípravy oligomerních vysoce nenasyčených cyklických uhlovodíků sumárního vzorce $(C_3H_4)_n$, kde n je 3 až 10, kooligomerací propadienu s propinem vychází ze směsi čistých monomerů. Tato skutečnost je nevýhodou, protože izolace čistého propadienu a propinu, popřípadě jejich směsi značně zvyšuje výrobní náklady.

Tuto nevýhodu odstraňuje způsob podle vynálezu, který umožňuje použít jako surovinu přímo propadien a propin obsažené ve zbytkové pyrolýzní C_3 frakci, a to tak, že tyto monomery selektivně vyreagují.

Zbytkovou pyrolýzní C_3 frakci se přitom ve smyslu vynálezu rozumí směs uhlovodíků, obsahujících tři atomy uhlíku v molekule, která se získává jako destilační zbytek po izolaci propenu při jeho výrobě pyrolýzou ropy. Tato zbytková pyrolýzní C_3 frakce obvykle obsahuje jako hlavní složky propan (25 až 50 %), propen (5 až 25 %), propadien (10 až 20 %), propin (10 až 40 %) a malé množství butenů a butanu. Z této směsi uhlovodíků zreagují pouze propadien a propin, u ostatních složek nebylo zjištěno zapojení do reakce.

Bylo nalezeno, že přípravu oligomerních vysoce nenasyčených uhlovodíků sumárního vzorce $(C_3H_4)_n$, kde n je 3 až 10, katalyzovanou kooligomerací propadienu a propinu obsažených ve zbytkové pyrolýzní C_3 frakci lze provést selektivně ve vhodném rozpouštědle, kterým je organické rozpouštědlo s výjimkou terciárních aminů a rozpouštědel obsahujících aktivní vodík, s výhodou v aromatickém rozpouštědle nebo cyklickém eteru, zvláště s výhodou v surové směsi produktů.

Je možné použít vsádkového nebo průtočného uspořádání, s výhodou míchaného izotermního reaktoru probublávaného zbytkovou pyrolýzní C_3 frakcí.

Přípravu vysoce nenasyčených cyklických uhlovodíků sumárního vzorce $(C_3H_4)_n$, kde n je 3 až 10, katalyzovanou kooligomerací propadienu a propinu obsažených ve zbytkové pyrolýzní C_3 frakci lze uskutečnit za tlaku 0,1 až 20 MPa, s výhodou za autogenního tlaku u vsádkového uspořádání nebo atmosférického tlaku při použití míchaného izotermního reaktoru probublávaného zbytkovou pyrolýzní C_3 frakcí. Reakci lze uskutečnit při teplotách 20 až 150 °C, s výhodou při 40 až 110 °C.

Dále bylo nalezeno, že reakce probíhá při molárních poměrech množství katalyzátoru k celkovému množství monomerů od 0,001 do 1,0, s výhodou od 0,001 do 0,05, přičemž podstatnou podmínkou je nepřítomnost většího než ekvimolárního množství kyslíku a vody k niklu během přípravy.

Jako katalyzátoru je možno použít sloučeniny niklu zvolené ze souboru obsahujícího sloučeniny niklu se slabými kyselinami, majícími disociační konstantu menší než $9 \cdot 10^{-10}$ a dále obsahujícího karbonylfosfitové nebo karbonylfosfinové komplexy niklu obecného vzorce $Ni(CO)_m P(A)_4-m$, kde A je alkyl nebo aryl nebo alkoxy nebo aroxy a m nabývá hodnot 1, 2 nebo 3.

Směs vysoce nenasyčených cyklických uhlovodíků připravená způsobem podle předmětu vynálezu je vhodná jako výchozí surovina pro výrobu náhražek vysychavých olejů.

Dále uvedené příklady blíže popisují způsob provedení podle vynálezu, aniž by omezovaly rozsah jeho platnosti.

Příklad 1

Do autoklávy bylo pod dusíkem naváženo 7,7 g dikarbonylbis-(trifenylfosfit)niklu

a přidáno 50 ml suchého toluenu. Potom bylo za ochlazení směsí pevného oxidu uhličitýho s acetonem přideštilováno 185 g zbytkové pyrolýzní C_3 frakce o složení 32 % propadienu, 15 % propinu a 53 % propanu a propenu. Obsah autoklávu byl ponechán reagovat za míchání 5 h při 100 °C. Po oddestilování toluenu bylo získáno 47 g směsi uhlovodíků sumárního vzorce $(C_3H_4)_n$, kde n je 3 až 10.

Příklad 2

Do reakční nádoby bylo pod dusíkem naváženo 8,2 g bis(2,4-pentandionato)nikelnatého komplexu a přidáno 250 ml suchého toluenu. Potom byla do vzniklého roztoku za míchání rychlostí 2 l/min uváděna zbytková pyrolýzní C_3 frakce o složení stejném jako v příkladě 1. Během 20 minut byla teplota reakční směsi zvýšena na 110 °C a v uvádění C_3 frakce za této teploty bylo pokračováno ještě 20 h. Po oddestilování toluenu bylo získáno 456 g směsi uhlovodíků sumárního vzorce $(C_3H_4)_n$, kde n je 3 až 10.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby vysoce nenasycených cyklických uhlovodíků sumárního vzorce $(C_3H_4)_n$, kde n je 3 až 10, katalyzovanou koologomerací propadienu a propinu v roztoku v organickém rozpouštědle s výjimkou terciárních aminů a rozpouštědel obsahujících aktivní vodík s výhodou v aromatickém rozpouštědle nebo cyklickém eteru, zvláště s výhodou v surové směsi produktů ve vsádkovém nebo průtočném uspořádání při teplotě 20 až 150 °C, výhodně při 40 až 110 °C, za tlaku 0,1 až 20 MPa, výhodně za atmosférického tlaku při průtočném uspořádání, při molárním poměru množství katalyzátoru k celkovému množství monomerů 0,001 až 1,0, výhodně 0,001 až 0,05, při vyloučení přítomnosti většího než ekvimolárního množství kyslíku a vody k niklu a za katalýzy sloučenin niklu zvolenou ze souboru obsahujícího sloučeniny niklu se slabými kyselinami majícími disociační konstantu nižší než $9 \cdot 10^{-10}$ a dále karbonylfosfitové nebo karbonylfosfinové komplexy niklu obecného vzorce $Ni(CO)_m(PA_3)_{4-m}$, kde A je alkyl nebo aryl nebo alkoxy nebo aroxy a m nabývá hodnot 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že ke koologomeraci se použijí propadien a propin obsažené ve zbytkové pyrolýzní C_3 frakci obsahující 25 až 50 % propanu, 5 až 25 % propenu, 10 až 20 % propadienu a 10 až 40 % propinu tak, že dojde k jejich selektivnímu vyreagování z této směsi.