

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

79184

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,25

Zgłoszono: 15.12.1972 (P. 159552)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 13/02

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Miejsce: _____

Twórcy wynalazku: Stanisław Gieżyński, Roman Gieżyński, Stanisław Pasynkiewicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania cyklododekatrienu-1,5,9

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cyklododekatrienu-1,5,9, który ma zastosowanie jako surowiec do produkcji laurolakamu, nylonu 12, kwasów $\alpha\omega$ -dwukarboksylowych, plastyfikatorów itp.

Istnieje szereg sposobów otrzymywania cyklododekatrienu-1,5,9. Najczęściej związek ten otrzymuje się na drodze cyklotrimeryzacji butadienu w rozpuszczalnikach organicznych w obecności katalizatorów, do wytwarzania których stosuje się związki tytanu jako składniki aktywne, oraz reduktory którymi są związki glinoorganiczne o wzorze $AlR_{3-n}X_n$, w którym R oznacza rodnik organiczny, X oznacza atom wodoru lub chlorowec, a n oznacza liczbę całkowitą 0–3. Do przygotowania tych katalizatorów są stosowane również związki trójalkiloglinowe i metyloglinowe, jednakże tak otrzymane katalizatory są mało aktywne i nie wykazują selektywności w wystarczającym stopniu. Katalizatory te zawierają znaczny nadmiar reduktora w stosunku do związku tytanu, aż do 300 molowo. Stanowi to dodatkową wadę gdyż reduktor ten jest stosunkowo drogi i trudno dostępny.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu cyklotrimeryzowania butadienu, aby reakcja biegła szybko i systematycznie w łagodnych warunkach, a jednocześnie aby stosowany w tej reakcji katalizator składał się z łatwo dostępnych i tanich związków.

Stwierdzono, że dla wytworzenia tytanowych katalizatorów tego rodzaju użycie osobno związków metyloglinowych nie zapewni dużej aktywności i selektywności katalizatora, natomiast użycie mieszaniny związków etyloglinowych i metyloglinowych daje wysoce aktywny i selektywny katalizator.

Sposób według wynalazku polega na tym, że butadien ciekły lub rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym poddaje się reakcji w temperaturze 10–100°C w obecności katalizatora otrzymanego w wyniku reakcji czterochlorku tytanu lub trójtlenku tytanu i mieszaniny związku etyloglinowego o wzorze ogólnym $Al(C_2H_5)_{3-n}X_n$, i metyloglinowego o wzorze ogólnym $Al(CH_3)_{3-n}X_n$, w których X oznacza chlorowec a n oznacza liczbę całkowitą 0–2. Stosunek molowy grup metylowych do etylowych w katalizatorze stosowanym w sposobie według wynalazku wynosi 0–2, korzystnie 0,8–1,2 a stosunek molowy glinu do tytanu wynosi 2–200. Szczególnie aktywny katalizator otrzymuje się poddając redukcji czterochlorek tytanu w obecności

butadienu i wprowadzając najpierw związek etylowy, a następnie metylowy. Jako rozpuszczalnik katalizatora korzystnie stosuje się produkt reakcji tj. cyklododekatrien-1,5,9.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się użyciem prostych i łatwo dostępnych substancji wyjściowych, zapewniających jednak dużą szybkość cyklotrimeryzacji butadienu i selektywny przebieg tej reakcji.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony bliżej na przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu stosowania wynalazku.

P r z y k ł a d I. Do reaktora szklanego o pojemności 1 l zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszałko, doprowadzenie butadienu i azotu oraz rtęciowy zawór bezpieczeństwa wprowadza się w atmosferze azotu 150 cm³ suchego i odtlenionego benzenu. Do benzenu w temperaturze pokojowej wkrapla się 33 milimoli trójetyloglinu i 66 milimoli chlorku seskwimetyloglinowego i roztwór miesza się przez 5 minut. Następnie stopniowo wprowadza się 10 milimoli czterochlorku tytanu. W trakcie dodawania TiCl₄ roztwór zmienia barwę z pomarańczowej do ciemnobrązowej i pojawia się delikatna zawiesina. Zawartość reaktora ogrzewa się do 40°C i miesza przez godzinę, po czym doprowadza się w ciągu godziny 121 g butadienu. Po pięciominutowym okresie indukcji temperatura wewnątrz reaktora podnosi się samorzutnie powyżej 40° i dla utrzymania tej temperatury reaktor trzeba chłodzić. W trakcie wprowadzania butadienu mieszanina reakcyjna stale się homofazowa. Po zaprzestaniu wprowadzania butadienu roztwór miesza się jeszcze przez godzinę utrzymując temperaturę 40°C. Katalizator rozkłada się przez dodanie 20 cm³ metanolu. Produkt rozdestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje 84,5% cyklododekatrienu-1,5,9 (98,5% ctt 1,5% tt), 14,9% polimeru oraz niewielkie ilości dimerów butadienu. Konwersja butadienu wynosi 98%.

W sposób analogiczny jak w przykładzie I prowadzi się cyklotrimeryzację butadienu w przykładach II–VI, gdzie stosuje się inne układy katalityczne, co przedstawiono na tablicy 1.

Tablica 1

Przykład	Katalizator	Stosunek molowy Ti : Al	Konwersja BD %	Skład produktu	
				CDT %	polimer %
II	TiCl ₄ + Et ₃ Al	1 : 10	100	ślady	100
III	TiCl ₄ + SM	1 : 10	100	ślady	100
IV	TiCl ₄ + MeAlCl ₂	1 : 10	100	—	100
V	TiCl ₃ + (Et ₃ Al + SM)	1 : (1+9)	94,5	34,9	65,1
VI	TiCl ₄ + (Et ₃ Al + SM)	1 : (5+5)	98,0	92,0	8,0

SM chlorek seskwimetylochloglinowy
Et (we wzorach) grupa etylowa C₂H₅
Me (we wzorach) grupa metylowa CH₃
CDT cyklododekatrien-1,5,9.

P r z y k ł a d VII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I wprowadzając do 250 cm³ benzenu 3,63 milimola trójetyloglinu Et₃Al 10,89 milimola metyldwuchloroglinu MeAlCl₂ i 0,11 milimola czterochlorku tytanu TiCl₄. (TiCl₄ : Et₃Al : MeAlCl₂ = 1 : 33 : 99). W czasie 3 godzin reakcji uległo pochłonięciu 170 g butadienu. Uzyskany produkt zawiera 87,2% CDT, 12,6% polimeru oraz ślady dimerów, konwersja butadienu wynosi 76,2%.

W kolejnych przykładach VIII–XIII cyklotrimeryzację butadienu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie VII w obecności innych układów katalitycznych, co ujęto w tablicy 2.

P r z y k ł a d XIV. Reakcję cyklotrimeryzacji butadienu prowadzi się w temperaturze 60° w systemie ciągłym w reaktorze metalowym. Roztwór katalizatora i butadien gazowy wprowadza się jako dwa niezależne strumienie. Katalizator przygotowuje się przez wprowadzenie do benzenowego roztworu butadienu mieszaniny chlorków seskwietylo- i seskwimetyloglinowych i czterochlorku tytanu tak, aby stosunek molowy Al/Ti wynosił 85, stosunek molowy grup metylowych do etylowych równał się 1,13, a stężenie tytanu w katalizatorze było równe 1,24 milimole/l. Stosując szybkość dozowania roztworu katalizatora 0,435 l/godz. uzyskuje się 6 kg cyklododekatrienu na dobę.

Tablica 2

Przyk- ład	Katalizator	Stos. molowy Ti : Al	Kolejność wprowadzania reagentów	Temp. prowa- dzenia reakcji	Skład produktu		Kon- wersja BD %
					CDT %	polimer %	
VIII	TiCl ₄ + SM	1 : 100	SM + TiCl ₄	40°	ślady	100	91,0
IX	TiCl ₄ + (SM + SE)	1 : (55 + 50)	SM + SE + TiCl ₄	40°	79,8	21,2	93,5
X	TiCl ₃ + (SM + SE)	1 : (55 + 50)	TiCl ₃ + SE + SM	40°	82,9	17,1	92,5
XI	TiCl ₄ + (SM + SE)	1 : (55 + 50)	SE + TiCl ₄ + SM	40°	89,3	10,7	
XII	TiCl ₄ + (SM + SE)	1 : (55 + 50)	SE + TiCl ₄ + SM	40°	79,2	20,8	93,0
	rozpuszczalnik CDT						
XIII	TiCl ₄ + (SM + SE)	1 : (45 + 40)	BD+SE+TiCl ₄ +SM	60°	93,0	7,0	94,3

SM — seskwimetylochloglin (CH₃)_{1,5}AlCl_{1,5}

SE — seskwietylochloglin (C₂H₅)_{1,5}AlCl_{1,5}

CDT — cyklododekatrien-1,5,9

BD — butadien

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cyklododekatrienu-1,5,9 z butadienu polegający na tym, że butadien ciekły lub rozpuszczony w rozpuszczalnikach organicznych, szczególnie w węglowodorach aromatycznych, poddaje się cyklotrimeryzacji w temperaturze 10–100°C w obecności katalizatora, znamienny tym, że reakcja ta przebiega w obecności katalizatora, który otrzymuje się w wyniku reakcji czterochlorku lub tróchlorku tytanu i mieszaniny związku etyloglinowego o wzorze ogólnym Al(C₂H₅)_{3-n}X_n i metyloglinowego o wzorze ogólnym Al(CH₃)_{3-n}X_n, w których X oznacza chlorowec, a n oznacza liczbę całkowitą 0–2 przy czym stosunek molowy grup metylowych do etylowych w gotowym katalizatorze wynosi 0–2, korzystnie 0,8–1,2, a stosunek molowy glinu do tytanu wynosi 2–200.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że celem przygotowania katalizatora, do roztworu lub zawiesiny związku tytanu wprowadza się najpierw związek etyloglinowy, a następnie związek metyloglinowy.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że katalizator przygotowuje się w obecności butadienu.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że katalizator przygotowuje się i prowadzi reakcję cyklotrimeryzacji w rozpuszczalniku, którym są produkty reakcji, zwłaszcza cyklododekatrienu-1,5,9.

