



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223431
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 5/13

(22) Prihlášené 17 12 81
(21) [PV 9429-81]

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL inž., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby alkylcyklopentánov

1

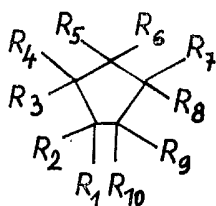
2

Vynález spadá do odboru petrochemických výrob. Rieši spôsob prípravy alkylcyklopentánov katalytickou hydroizomerizáciou cyklohexánu a jeho alkylderivátov. Postupuje sa tým spôsobom, že cyklohexán a/alebo alkylcyklohexán sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1:1 až 12, s výhodou v molárnom pomere 1:1,5 až 10 a hydroizomerizuje sa na katalyzátore, ktorý sa skladá z 96 až 99,6 % hmot. kryštalického aluminosilikátu s molárnym pomerom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému 3,5 až 100:1, s výhodou v molárnom pomere 25 až 75:1, 0,1 až 2 % hmot. prvku alebo zmesi prvkov VIII. skupiny periodickej sústavy a 0,005 až 2 % hmot. prvkov vzácnych zemín. Pracuje sa pri celkovom tlaku 0,1 až 5 MPa, s výhodou 1 až 2 MPa, teplota 100 až 350 °C, s výhodou 180 až 250 °C a objemovej rýchlosti 0,5 až 10, s výhodou 1 až 5, počítané na kvapalnú vstupujúcu uhľovodíky.

Vynález sa týká spôsobu prípravy alkylcyklopentánov katalytickou hydroizomerizáciou cyklohexánu a jeho alkylderivátov.

Hydroizomerizácia popísaná vo francúzskom patente číslo 1 510 998 chráni spôsob hydroizomerizácie cyklánov a alkánov na paládiovom katalyzátore nanesenom na syntetickom nosiči. Izomerizácia alkánov, cykloalkánov a alylbenzénov na katalyzátore obsahujúcom nikel, molybdén a platínu na zeolitovom nosiči je popísaná v USA patente 4 202 996.

Spôsob výroby alkylcyklopentánov podľa tohoto vynálezu umožňuje prípravu alkylcyklopentánov všeobecného vzorca I



(I)

kde R₁ až R₁₀ sú substituenty, z ktorých je aspoň jeden alkyl s počtom 1 až 12 uhlíkov a ostatné sú alkyly s počtom uhlíkov jeden až 12 alebo vodíky, ktorých je v molekule aspoň 5, alebo ich zmesí katalytickou hydroizomerizáciou cyklohexánu a/alebo alkylcyklohexánov, ktorého podstatou je, že cyklohexán a/alebo alkylcyklohexány sa zmiešajú s vodíkom v molárnom pomere 1 : 1 až 12 na katalyzátore, ktorý sa skladá z 96 až 99,9 % hmotnostných kryštalického aluminosilikátu, v ktorom molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému je 3,5 až 100 : 1 a ďalej obsahuje 0,1 až 2 % hmotnostných prvkov alebo zmesi prvkov VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov a 0,005 až 2 % hmotnostných prvkov vzácnych zemín, pričom reakcia hydroizomerizácie prebieha pri celkovom tlaku 0,1 až 5 MPa pri teplote 100 až 350 °C a objemovej rýchlosti 0,5 až 10, počítané na kvapalnú vstupujúcu uhľovodíky. Spôsob výroby alkylcyklopentánov sa môže uskutočniť tak, že sa alkylcyklopentán zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1 : 1,5 až 10, molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému je 25 až 75 : 1, tlak je 1 až 2 MPa, teplota je 180 až 250 °C a objemová rýchlosť 0,5 až 10.

Ako východzie látky pre postup podľa tohoto vynálezu je možné použiť cyklohexán a jeho rôzne alkylované deriváty, ako napríklad metylcyklohexán, dimethylcyklohexán, trimethylcyklohexány a podobné látky. Alkylcyklány sú pohodlne dostupné napríklad hydrogenáciou zodpovedajúcich alkylaromatických uhľovodíkov, z ktorých vyššie alkylované deriváty nemajú výrazné uplatnenie a sú odpadom pri príprave nižšie alkylovaných arómatov. Hydroizomeri-

záciou za podmienok uvedených v tomto vynáleze dochádza k premene cyklohexánového kruhu na cyklopentánový kruh, pričom zvyšný uhlík prechádza do alkylu, ktorým je cyklopentánový kruh substituovaný. Hlavnou možnosťou využitia tejto reakcie je príprava metylcyklopentánov, respektíve zmesí alkylcyklopentánov na špecifickom katalyzátore ako monomérov pre elastoméry a iné petrochemikálie, ako sú dikarboxylové kyseliny získané oxidáciou alkylcyklopentánov. Spravidla pritom uhlíkatý skelet iných alkylových substituentov zostáva nezmenený. V prípade, že východiskovou surovinou je zmes alkylcyklohexánových uhľovodíkov, reaguje každý z nich tak, ako by bol v reakčnom systéme sám. V malej miere však dochádza v závislosti od povahy východiskovej suroviny a podmienok premeny k deštrukcii pôvodného uhľovodíkového skeletu za vzniku produktov s menším počtom uhlíkových atómov v molekule.

Izomerizačná katalytická sústava sa vyznačuje vysokou aktivitou v dôsledku prítomnosti malého množstva prvkov vzácnych zemín, vylepšujúcich vlastnosti katalyticky aktívnych kovov VIII. skupiny periodickej sústavy, ako sú Ru, Rh, Pr, Os, Ir a Pt. Prvky vzácnych zemín je výhodné použiť vo forme koncentrátov, použiť čisté prvky v dôsledku ich obtiažneho delenia a dočisťovania je nevýhodné. Ich zabudovanie do katalytickej sústavy je možné uskutočniť vo forme oxidov, chloridov, karbonylov, hydroxidov, komplexných zlúčenín a podobne, pričom príprava katalytickej sústavy sa môže uskutočniť nanosením uvedených prvkov alebo ich zlúčenín na aluminosilikát alebo postupovať metódou ionovej výmeny.

Pri hydroizomerizácii v prítomnosti vodíka sa vzrastom molárneho prebytku vodíka k východiskovému uhľovodíku, prípadne zmesi uhľovodíkov a so vzrastom tlaku rastie mierne selektivita hydroizomerizačnej reakcie a so zvyšujúcou teplotou klesá.

Dolnou teplotou, pri ktorej izomerizačné reakcie ešte prebiehajú, je 150 °C, všeobecne teplota potrebná k izomerizácii klesá so vzrastom molekulovej hmotnosti uhľovodíka. Dolná hranica tlaku v lôžku katalyzátora je 0,15 MPa, pričom pre cyklohexán a metylcyklohexán je výhodné používať tlak okolo 1,0 MPa a u vyšších alkylcyklohexánov je výhodné používať vyššie tlaky.

Katalytická sústava špecifikovaná podľa tohoto vynálezu je schopná urýchľovať izomerizáciu vtedy, keď sa na jeden jej objem prevedie 1 až 40 objemov kvapalnej východiskovej suroviny.

Relatívne nízka konverzia súvisí s rovnováhou, ktorá je pri nižších teplotách posunutá na stranu cyklohexánového kruhu a pri vyšších teplotách na stranu cyklopentánového kruhu. Závislosť rovnovážnej konštanty reakcie izomerizácie cyklohexánu na metylcyklopentán

$$\log k = \frac{-991,326}{T} - 2,4041,$$

pričom tento príklad tvorí asi 70%-nú rovnováhu. Delenie produktov izomerizácie, na príklad metylcyklohexánu, je možné uskutočniť na rektifikačnej kolóne s počtom cca 40 etáží a pri refluxe 10:1 je možné dosiahnuť prakticky 100%-né oddelenie prvých štyroch nižšie vriacich dimetylcyklopentánov od suroviny a etylcyklopentánu. Pri uvedených konverziách je vysoká selektivita reakcie, so zvyšovaním hydroizomerizačnej účinnosti táto začne prudko klesať.

Výhodou postupu podľa vynálezu je práca pri relatívne nízkych tlakoch za vysokej selektivity izomerizačnej reakcie. V ďalšom sú uvedené niekoľké príklady, ktoré bližšie ilustrujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Metylcyklohexán čistoty 99,2 % hmotnostných sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1:10, zohreje sa na teplotu 200 °C a dávkuje do reaktora s katalyzátorom sústavou obsahujúcou 90 % hmotnostných mordenitu, s molárnym pomerom oxidu kremičitého ku oxidu hlinitému 30, 8,5 % hmotnostných pojidla vo forme aluminy, 0,2 % hmotnostných paládia, 0,2 % hmotnostných platiny, 0,3 % hmotnostných india a 0,8 % hmotnostných prvkov vzácnych zemín v zložení 45 % hmotnostných lantánu, 45 % hmotnostných céru a 10 % hmotnostných zmesi ostatných prvkov vzácnych zemín.

Do reaktora sa dávkujú 2 objemy kvapalného metylcyklohexánu na objem katalyzátorovej sústavy za hodinu. Celkový tlak v reaktore sa udržiava na hodnote 1,5 MPa.

Plynovo-chromatografickou analýzou sa zistilo, že produkt izomerizácie má toto zloženie:

- 0,4 % hmotnostných 1,1-dimetylcyklopentánu,
- 3,5 % hmotnostných cis-1,2-dimetylcyklopentánu,
- 2,8 % hmotnostných trans-1,2-dimetylcyklopentánu,
- 3,5 % hmotnostných cis-1,3-dimetylcyklopentánu,
- 1,8 % hmotnostných etylcyklopentánu,
- 0,3 % hmotnostných produktov vedľajších reakcií, a to n-bután, 2-metylpropán, n-pentán, 2-metylbután, n-hexán, 1,3-dimetylbután, 2,2-dimetylbután, 2-metypentán, 3-metypentán, metylcyklopentán, cyklohexán, cykloheptán a

87,7 % hmotnostných metylcyklohexánu.

Konverzia metylcyklohexánu je 11,5 % hmotnosti.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že mólový pomer metylcyklohexánu ku vodíku bol 1:5, teplota 245 °C, dávkovalo sa 1,5 objemu kvapalného metylcyklopentánu na objem katalyzátorovej sústavy za hodinu a celkový tlak v reaktore sa udržiaval na hodnote 1 MPa.

Plynovo-chromatografickou analýzou sa zistilo toto zloženie produktu hydroizomerizácie:

- 6,07 % hmotnostných 1,1-dimetylcyklopentánu,
- 3,46 % hmotnostných cis-1,2-dimetylcyklopentánu,
- 11,89 % hmotnostných trans-1,2-dimetylcyklopentánu,
- 10,55 % hmotnostných cis-1,3-dimetylcyklopentánu,
- 9,27 % hmotnostných trans-1,3-dimetylcyklopentánu,
- 4,67 % hmotnostných etylcyklopentánu,
- 0,61 % hmotnostných produktov vedľajších reakcií a
- 53,48 % hmotnostných metylcyklohexánu.

Konverzia metylcyklohexánu je 45,72 % hmotnostných.

Príklad 3

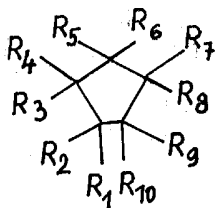
Cyklohexán čistoty 99,7 % hmotnostných sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1:5, zohreje na teplotu 245 °C a dávkuje do reaktora s katalyzátorovou sústavou obsahujúcou 78,5 % hmotnostných mordenitu, zloženie ako v príklade 1, 20 % hmotnostných halloyzidu, 1 % hmotnostné paládia, 0,5 % hmotnostných prvkov vzácnych zemín zloženia ako je uvedené v príklade 1.

Do reaktora sa dávkujú 2 objemy kvapalného cyklohexánu na objem katalyzátorovej sústavy za hodinu. Celkový tlak v reaktore sa udržiava na hodnote 1,1 MPa.

Plynovo-chromatografickou analýzou sa zistilo zloženie produktov hydroizomerizácie, podľa ktorého konverzia cyklohexánu je rovná 71,2 % hmotnosti a selektivita jeho premeny na metylcyklopentán je rovná 99,7 percenta. Produkty vedľajších reakcií sa skladali z alkánov C₃ až C₆, metán a etán neboli zistené.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy alkylcyklopentánov všeobecného vzorca I



(I)

kde R₁ až R₁₀ sú substituenty, z ktorých aspoň jeden je alkyl s počtom 1 až 12 uhlíkov a ostatné sú alkyly s počtom 1 až 12 uhlíkov alebo vodíky, ktorých je v molekule aspoň 5, alebo ich zmesí katalytickou hydroizomerizáciou cyklohexánu a/alebo alkylcyklohexánov vyznačený tým, že cyklohexán a/alebo alkylcyklohexán sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1 : 1 až 12 a hydroizomerizuje na katalyzátore, ktorý sa skladá z 96 až 99,9 % hmotnostných kryštalického aluminosilikátu s molárnym po-

merom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému 3,5 až 100 : 1, ďalej z 0,1 až 2 % hmotnostných prvkov alebo zmesi prvkov VIII. skupiny periodickej sústavy a 0,005 až 2 % hmotnostných prvkov vzácnych zemín, pri celkovom tlaku 0,1 až 5 MPa, teplote 100 až 350 °C a objemovej rýchlosti 0,5 až 10, počítané na kvapalné vstupujúce uhľovodíky.

2. Spôsob výroby alkylcyklopentánov podľa bodu 1 vyznačený tým, že alkylcyklopentán sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1 : 1,5 až 10.

3. Spôsob výroby alkylcyklopentánov podľa bodu 1 vyznačený tým, že molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému je 25 až 75 : 1.

4. Spôsob výroby alkylcyklopentánov podľa bodu 1 vyznačený tým, že reakcia sa uskutočňuje pri tlaku 1 až 2 MPa.

5. Spôsob výroby alkylcyklopentánov podľa bodu 1 vyznačený tým, že reakcia sa uskutočňuje pri teplote 180 až 250 °C.

6. Spôsob výroby alkylcyklopentánov podľa bodu 1 vyznačený tým, že objemová rýchlosť je 0,5 až 10.