



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

220269
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 5/333

(22) Prihlášené 17 08 81
(21) (PV 6144-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL ing., SKALÁK PAVOL ing., BRATISLAVA

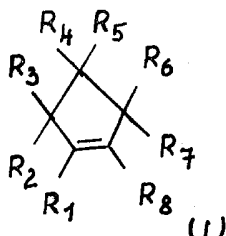
(54) Spôsob výroby metylcyklopenténov

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy metylcyklopenténov katalytickou dehydrogenáciou zodpovedajúcich metylcyklopentánov, obsahujúcich maximálne 13 uhlíkových atómov v molekule.

Autorské osvedčenie ČSSR 171 939 chráni spôsob dehydrogenácie alkánov a cyklánov na alkény a cyklény za použitia katalyzátora obsahujúceho kombináciu kovov alebo oxidov — platiny a tória s oxidom alebo zmesou oxidov berýlia, horčíka, hliníka, bária, stroncia a vápnika.

Podľa tohoto vynálezu je možné pripraviť metylcyklopentény všeobecného vzorca:



kde

R₁ až R₈ sú substituenty, z ktorých je minimálne jeden metyl a ostatné sú buď metyly alebo vodíky alebo ich zmesi; katalytickou dehydrogenáciou zodpovedajúcich

2

metylcyklopentánov s vodíkom v molárnom pomere 1:3 až 1:5, v prietochom systéme v prítomnosti katalyzátora zloženého zo 70 až 99 hmot. dielov žiaruvzdorných látok obsahujúcich najmenej jednu zlúčeninu prvkov II. skupiny periodickej sústavy, a to Be, Mg, Ca, Sr, Ba; 0,15 až 5,9 hmot. dielov prvkov alebo zlúčenín vo forme sulfidov, uhličitánov, hydridov alebo oxidov prvkov VIII. skupiny periodickej sústavy, a to Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; 0,05 až 25 hmot. dielov prvkov ako je B, Al, Ga, Tl a/alebo prvkov a zlúčenín vzácnych zemín, ako je La, Cr, Pr, Nd, objemovou rýchlosťou 1 až 40 objemov kvapalných metylcyklopentánov na 1 objem katalyzátora za hodinu, pri teplote 320 až 600 °C, s výhodou 320 až 500 °C a tlaku v systéme 0,0015 až 0,8 MPa, s výhodou 0,1 až 0,18 MPa.

Konverzia metylcyklopentánov je 1 až 30 % hmot. a selektivita tvorby metylcyklopenténov všeobecného vzorca I dosahuje až 99 %, vznik derivátov metylcyklopentadienu možno potlačiť až na 0,005 % hmot. v produkte.

V súlade s vynálezom sa pre prípravu jednotlivých alebo zmesných metylcyklopenténov všeobecného vzorca I používa ako východisková surovina metylcyklopentán;

1,1-, 1,2-, 1,3-dimetylcyklopentán;
 1,1,2-, 1,1,3-, 1,2,3- 1,2,4-trimetylcyklopentán;
 1,1,2,2-, 1,1,3,3-, 1,1,2,3-, 1,1,2,4-, 1,2,3,4-tetrametylcyklopentán;
 1,1,2,2,3-, 1,1,2,2,4-, 1,1,2,3,3-, 1,1,2,3,4-,
 1,1,2,3,5-pentanmetylcyklopentán;
 1,1,2,2,3,3-, 1,1,2,3,4-, 1,1,2,2,3,4-, 1,1,2,3,5-,
 1,1,2,3,4,5-tetrametylcyklopentán;
 1,1,2,2,3,3,4-, 1,1,2,2,3,4,5-, 1,1,2,3,3,4,5-heptametylcyklopentán a
 1,1,2,2,3,3,4,5-oktametylcyklopentán.

Prínosom vynálezu je zabudovanie prvkov III. a podskupiny periodickej sústavy a/alebo prvkov vzácných zemín do katalyzátorovej sústavy vo forme jednotlivých oxidov, sulfidov, halogenidov, uhličitanov a síranov, alebo ich zmesí, tiež vo forme kovu; zmesí alebo zliatín kovov.

Prvky vzácných zemín a to zvlášť tie, ktoré majú len čiastočne zaplnené 4 f orbitály a prvky podskupiny skandia (Sc, Y, La) patriace k polovodičom s elektrónovým typom vodivosti ovplyvňujú pozitívne aktivitu a selektivitu katalytickej sústavy.

Prvky alebo zlúčeniny VIII. skupiny periodickej sústavy (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru) vytvárajú aktívnu katalyzátorovú sústavu buď ako chemické jedince alebo ich zmesí vo forme kovov, zliatín kovov, oxidov, chloridov, karboxylov, hydridov a komplexných zlúčenín v množstve 0,15 až 5,9 hmot. dielov prvku počítané na 100 hmot. dielov katalyzátora.

Nosičom katalyzátorovej sústavy sú žiaruvzdorné materiály pozostávajúce zo zlúčenín prvkov II. skupiny periodickej sústavy, pričom nie je na záväzu ich znečistenie alebo kombinácie so zlúčeninami hliníka, titánu, tória a alkalických kovov.

Katalyzátorovú sústavu urýchľujúcu dehydrogenáciu metylcyklopentánov na metylcyklopentény všeobecného vzorca I možno pripraviť buď zmiešaním komponent a následným formovaním, zrážaním všetkých troch komponent alebo napojením vyžihane žiaruvzdorného nosiča roztokmi zlúčenín ostatných komponent.

Dehydrogenácia metylcyklopentánov prebieha v prítomnosti vodíka ako zriedovacieho plynu. Molárny pomer metylcyklopentánov k vodíku je v rozmedzí 1:1 až 1:10, s výhodou 1:3 až 1:5. So vzrastom molárneho prebytku vodíka ku metylcyklopentánu rastie selektivita dehydrogenačnej reakcie.

Experimentálne bola zistená závislosť, že za podmienky zachovania vysokej selektivity dehydrogenačnej reakcie je optimálna reakčná teplota nepriamo úmerná pomernej molekulovej hmotnosti reagujúcich metylcyklopentánov v relatívne širokom rozmedzí teplôt, a to od 320 do 600 °C.

Celkový tlak v katalyzátorovom lôžku môže kolísať v rozmedzí 0,0015 až 0,8 MPa. Pri pomerne nízkych tlakoch do 0,1 MPa prebiehajú na katalyzátore vedľajšie reakcie

majúce za následok deaktiváciu katalyzátora vplyvom vznikajúcich uhlíkových usadov a tým potreba častej oxidačnej regenerácie katalyzátora. Pri vyšších tlakoch od 0,2 MPa dochádza k spomaľovaniu vlastnej dehydrogenačnej reakcie.

Katalyzátorová sústava je schopná urýchľovať dehydrogenačnú reakciu, keď sa jej jeden objem privedie do styku s 1 až 40 objemami kvapalných metylcyklopentánov za hodinu.

Výhodou spôsobu prípravy metylcyklopenténov všeobecného vzorca I podľa tohoto vynálezu je vysoká selektivita, dosahujúca až hodnôt 99 %; podmienené nízkou tvorbou derivátov cyklopentadienu a štiepných produktov.

Katalyzátorová sústava neobsahuje radioaktívne prvky.

V ďalšom sa uvádzajú príklady, ktoré však neobmedzujú použiteľnosť vynálezu.

Príklad 1

Všetky experimenty sa konali na zariadení, ktoré predstavoval rúrkový reaktor typu OL-105-02 systému NAKI, MER.

Metylcyklopentán o čistote 99,5 % hmot. sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1:1, zohreje na 500 °C a dávkuje do reaktora v množstve 4 objemy kvapalného metylcyklopentánu na 1 objem katalyzátorovej sústavy za hodinu pri celkovom tlaku 0,3 MPa.

Katalyzátor sa skladal zo 70 hmot. dielov oxidu horečnatého; 28 hmot. dielov oxidu hlinitého; 1,5 hmot. dielu platiny a 0,5 hmot. dielu zmesí prvkov vzácných zemín obsahujúcej 95 hmot. dielov lantánu, 4 hmot. diely céru a 1 hmot. diel tvorí zmes ostatných prvkov vzácných zemín.

Analýzou produktu dehydrogenácie metódou CLC sa stanovila konverzia metylcyklopentánu na metylcyklopentény 16,3 % hmot. a selektivita tvorby metylcyklopenténov 92,1 %.

Príklad 2

Zmes izomérnych dimetylcyklopentánov obsahujúca 1,1-dimetylcyklopentán, 1,2-dimetylcyklopentán a 1,3-dimetylcyklopentán sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1:8, zohreje na 490 °C a dávkuje do reaktora v množstve 8 objemov kvapalných izomerov dimetylcyklopentánu na 1 objem katalyzátorovej sústavy za hodinu, pri celkovom tlaku 0,3 MPa.

Katalyzátor sa skladal z 80 hmot. dielov oxidu horečnatého, 18 hmot. dielov oxidu hlinitého a 1,2 hmot. dielu zmesí prvkov vzácných zemín, skladajúcej sa z 96 % hmot. céru, 3,5 % hmot. lantánu a zvyšok tvorí zmes ostatných prvkov vzácných zemín a podskupiny skandia.

Analýzou produktu dehydrogenácie metó-

dou plynovej chromatografie sa stanovila konverzia izomérnych dimetylcyklopentánov na izomérne dimetylcyklopentény 12,5 % hmot. a selektivita tvorby izomérnych dimetylcyklopenténov 94,7 %.

Príklad 3

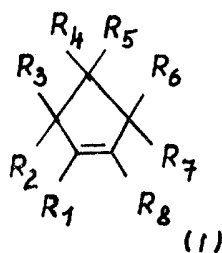
Zmes izomérnych trimetylcyklopentánov obsahujúca 1,2,3-trimetylcyklopentán, 1,2,4-trimetylcyklopentán, 1,1,2-trimetylcyklopentán a 1,1,3-trimetylcyklopentán sa zmieša s vodíkom v molárnom pomere 1:1, zohreje na 380 °C a dávkuje do reaktora v množstve 20 objemov kvapalných izomérov trimetylcyklopentánu na 1 objem katalyzátorevej sústavy za hodinu pri celkovom tlaku 0,25 MPa.

Katalyzátor sa skladá z 90 hmot. dielov žiaruvzdornéj látky obsahujúcej 80 % hmot. dielov oxidu horečnatého, 19 % hmot. oxidu vápenatého a 1% hmot. oxidu strontnatého, 5 hmot. dielov oxidu hlinitého, 2,5 hmot. dielov irídia a 2,5 hmot. dielov prvkov vzácnych zemín a prvkov podskupiny skandia, pričom v prvkoch vzácnych zemín prevládajú céry a lantány, tvoriace 98% hmot., pomer céry k lantánu je 1:1 atomárne a zvyšok tvoria ostatné prvky vzácnych zemín a podskupiny skandia.

Analýzou produktu dehydrogenácie metódou plynovej chromatografie sa stanovila konverzia izomérnych trimetylcyklopentánov na izomérne trimetylcyklopentény 12,5 percenta hmot. a selektivita tvorby izomérnych trimetylcyklopenténov 94,0 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy metylcyklopenténov všeobecného vzorca



kde

R₁ až R₈ sú substituenty, z ktorých je minimálne jeden metyl a ostatné sú buď metyly, alebo vodíky, alebo ich zmesi, katalytickou dehydrogenáciou zodpovedajúcich metylcyklopentánov vyznačený tým, že me-

tylcyklopentány s vodíkom v molárnom pomere 1:1 až 1:10, s výhodou v molárnom pomere 1:3 až 1:5 sa prietočne dehydrogenujú v prítomnosti katalyzátora zloženého zo 70 až 99 hmot. dielov žiaruvzdorných látok obsahujúcich najmenej jednu zlúčeninu prvkov II. skupiny periodickej sústavy, a to Be, Mg, Ca, Sr, Ba; 0,15 až 5,9 hmot. dielov prvkov alebo zlúčenín vo forme sulfidov, uhličitanov, hydridov alebo oxidov prvkov VIII. skupiny periodickej sústavy, a to Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; 0,05 až 25 hmot. dielov prvkov, ako je B, Al, Ga, Tl a/alebo prvkov a zlúčenín vzácnych zemín, a to La, Ce, Pr, Nd, objemovou rýchlosťou 1 až 40 objemov kvapalných metylcyklopentánov na 1 objem katalyzátora za hodinu, pri teplote 320 až 600 °C s výhodou 380 až 500 °C a tlaku v systéme 0,0015 až 0,8 MPa s výhodou 0,1 až 0,18 MPa.