

P0202904

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

54102

A2

Eljárás cikloalkadiének előállítására

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás cikloalkadiének $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú hordozós katalizátorok segítségével történő előállítására, valamint az előállított cikloalkadiének alkalmazása. Az eljárásra jellemző, hogy olyan katalizátor-alaktesteket alkalmaznak, amelyek számított fajlagos külső felülete $\geq 3,5 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$. A találmány szerinti katalizátor továbbá előnyösen óntetraalkilt, céziumot és/vagy foszfort tartalmaz. A találmány szerinti katalizátorral előállított cikloalkadiéneket az illatiparban alkalmazzák illatanyagként.

2003. 01. 10.

Ds.

Jell. a. 10

Poz 2904

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**
Eljárás cikloalkadiének előállítására

54 103

A2

A találmány tárgya eljárás cikloalkadiének $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú hordozós katalizátorok segítségével történő előállítására, valamint az előállított cikloalkadiének alkalmazása.

Cikloalkének, különösen a 12-18 szénatomos gyűrűt képező cikloalkadiének egyebek között oxigéntartalmú makrociklusos vegyületek előállítására alkalmazzák, például makrociklusos ketonok, laktonok és epoxidok szintézisében, amelyek az illat-szeriparban pézsma illatú anyagként igen keresettek.

Az EP-A 182 333 európai szabadalmi bejelentésből ismert, hogy az $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnR}_4$ katalizátorrendszer (a képletben R jelentése alkilcsoport) alkalmazásával nagyon hígított cikloolefin-oldatok metatézis-reakciójával állíthatók elő folyékony fázisban a megfelelő cikloalkadiének.

Cikloalkadiének folyékony fázisban, $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú hordozós katalizátor jelenlétében ≥ 3 polimerizációs fokú ciklooktenilének és/vagy cikloalkamonoének metatézis-reakciójával végzett előállítását EP-A 343 437 írja le.

A Chemiker-Zeitung (1983, 107, 115) leírja cikloalkadiének $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátorral történő előállítását. A katalizátor hordozóanyaga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CK-300}$ volt (gyártja: Akzo cég).

EP-B 991 467 bóroxidtartalmú, extrudált rud alakú $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorokat ismertet.

Tekintettel arra, hogy a metatézis-reakcióhoz a cikloolefin-oldatot nagyon kell hígítani, az időegység alatt kinyerhető cikloalkadién mennyisége gazdaságossági, műszaki és ipari szempontból nem kielégítő.

Igény volt tehát olyan hordozós katalizátor és eljárás iránt, amelyek segítségével időegység alatt nagyobb mennyiségű cikloalkadién nyerhető. Nagyon

előnyös, ha a metatézis-eljárásban növelni lehetne a termelékenységet és a tér-idő-teljesítményt.

Meglepő módon azt találtuk, hogy nagy fajlagos külső felülettel rendelkező hordozós katalizátorok az $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -katalizátorok aktivitását és termelékenységet észrevehetően növelhetik. Ez különösen nagyobb tér-idő-sebességek esetén nyilvánul meg, így az időegység alatt nyerhető cikloalkadién mennyisége határozottan növelhető. Azt találtuk továbbá, hogy a hordozós katalizátor egy ciklusa alatt több metatézis-termék és cikloalkadién termelhető.

A találmány tárgya tehát eljárás cikloalkadiének előállítására cikloalkamonoénekből, ciklopoliénekből, aciklusos poliénekből vagy azok elegyeiből folyékony fázisban $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú katalizátor jelenlétében végzett metatézis-reakció útján. Az eljárásra jellemző, hogy a hordozós katalizátor alaktest számított külső felülete $\geq 3,5 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$.

A találmány további tárgya a találmány szerinti eljárással előállított cikloalkadiének alkalmazása illatanyagok, különösen makrociklusos illatanyagok előállítására.

Metatézis-oldaton a találmány értelmében a kiindulási oldatot értjük, amely oldószert és a cikloalkamonomének, ciklopoliének és aciklusos poliének közül legalább egy szénhidrogént tartalmaz.

Az 1. ábrán a találmány szerinti hordozós katalizátorok (Kat. 2, Kat. 3 és Kat. 4) jelenlétében végzett metatézis-reakciónak a ciklookténre vonatkoztatott konverzióját (%-ban, y-tengely) tüntettük fel a tér-idő-sebesség (térfogatsebesség), ($\text{ml/g} \cdot \text{óra}$, x-tengely) függvényében, összehasonlításként egy, a kereskedelmi forgalomban kapható hordozós katalizátor (Kat. 1) eredményét is.

A találmány szerinti katalizátorok határozottan nagyobb aktivitást mutatnak, amellyel nagyobb tér-idő-teljesítmény, cikloalkadién vonatkozásában nagyobb

termelékenység érhető el. A hordozós katalizátorokat az 1. példában és a 2. táblázatban, a kísérleti körülményeket a 2. példában részletesebben ismertetjük.

A fajlagos számított külső felületen a hordozós katalizátor formatest számított geometriai külső felületének és számított külső térfogatának arányát értjük.

Alkalmas hordozós katalizátorok fajlagos külső felülete $\geq 3,5 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$, előnyösen $\geq 4,0 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$, különösen előnyösen $\geq 5,0 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$.

A hordozós katalizátorok mindenféle alakú formatestként kerülnek alkalmazásra. A forma lehet például üreges rud, extrudált test, préselt rud, gömb, üreges henger, henger, kocka, kúp stb. Különösen előnyösek a gömbök, örvényrudak (WS) és hengerek.

A hordozós katalizátorok ömlesztett tömege jellemzően 400-900 g/l.

A találmány szerinti hordozós katalizátorok BET (Brunauer, Emmett és Teller) szerint meghatározott fajlagos felülete jellemzően $100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$.

A fajlagos külső felület meghatározásának néhány nem korlátozó példát az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat: a fajlagos külső felület számítása

	Gömb	Gömb	Henger	Üreges henger
$\varnothing_{\text{külső}} [\text{mm}]$	1,0	1,5	0,8	3,5
$\varnothing_{\text{belső}} [\text{mm}]$				2
Hossz [mm]			6	4
Térfogat [mm^3]	0,52	1,77	3,02	38,5
Felület [mm^2]	3,14	7,07	16,09	82,1
Fajlagos felület [mm^2/mm^3]	6,00	4,00	5,33	2,13

Az eljárást előnyösen folyamatos eljárásként valósítjuk meg, a katalizátort előnyösen függőlegesen, fix ágyban rendezzük el, és a metatézis-oldatot előnyösen lentől felfelé áramoltatjuk a katalizátorágyon keresztül.

A hordozós katalizátor Re_2O_7 -tartalma előnyösen 1-12 tömeg%, különösen előnyösen 2-8 tömeg%, a legelőnyösebben 3-6 tömeg%, a katalizátor tömegére vonatkoztatva. A hordozós katalizátorok előállítása szakember számára ismert módon történik. A réniomot általában úgy visszük fel, hogy a hordozóanyagot egy vagy több réniom-vegyület vizes oldatával impregnáljuk vagy átitatjuk és utána hőkezelésnek vetjük alá, aminek során Re_2O_7 keletkezik. Alkalmas réniom-vegyületek a perrenátok, például ammónium-perrenát, de a perréniumsav vagy maga az Re_2O_7 is alkalmazható. A hordozós katalizátor hőkezelését 200 °C és 600 °C közötti hőmérsékleten végezzük; a hőmérséklet felső határát (a 600 °C-ot) be kell tartani.

Különösen előnyös, ha a hordozós katalizátor 0,5-40 tömeg%, előnyösen 1-20 tömeg%, különösen előnyösen 1-10 tömeg% óntetraalkilt vagy óndioxidot vagy ezeknek az ónvegyületeknek az elegyét tartalmazza. Előnyös óntetraalkilként az óntetrametilt, óntetraetilt, óntetra-n-butilt, óntetra-n-oktilt nevezzük meg, különösen előnyös az óntetrametil. Különösen előnyös, ha a metatézis-reakció előtt a hordozós katalizátort óntetraalkilt vagy azok elegyét tartalmazó oldattal érintkeztetjük. Az óndioxidot például az óntetraalkil-tartalmú hordozós katalizátor regenerálásakor vihetjük fel, de úgy is járhatunk el, hogy a hordozós katalizátort vízben oldódó ónvegyülettel impregnáljuk vagy átitatjuk, majd oxigént tartalmazó légkörben 500-600 °C-on hőkezeljük, aminek során ón-dioxid keletkezik.

Előnyös továbbá, ha a metatézis-reakció óntetraalkil jelenlétében megy végbe. Általában az óntetraalkilt a metatézis-reakció előtt a metatézis-oldathoz adjuk és az így kapott elegyet tárolótartályból a hordozós katalizátor ágya felett elvezetjük. Az óntetraalkilt általában 0,1-8 tömeg%, előnyösen 0,1-5 tömeg%, különösen előnyösen 0,1-2,5 tömeg% mennyiségben adjuk a metatézis-oldathoz, a hordozós

katalizátor tömegére vonatkoztatva. Előnyös óntetraalkilek az óntetrametil, óntetraetil, óntetra-n-butil és óntetra-n-oktil, különösen előnyös az óntetrametil.

Előnyös továbbá, ha a hordozós katalizátort egy vagy több ásványi savval kezeljük. A kezelés a rénius felvitele előtt vagy után történhet. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -hordozót vagy a réniusot már tartalmazó katalizátort előnyösen vizes HCl-oldattal kezeljük.

Előnyös az is, ha a hordozós katalizátor 0,2-3 tömeg% céziumot tartalmaz. A katalizátort egy vagy több cézium-vegyülettel a rénius felvitele előtt vagy után kezelhetjük. Előnyös a kezelést cézium-nitrát vizes oldatával végezni.

Előnyös továbbá, ha a hordozós katalizátor 0,3-3 tömeg% foszfort tartalmaz. Az egy vagy több foszforvegyülettel végzett kezelés a rénius felvitele előtt vagy után történhet. Különösen előnyös, ha a kezelést ammónium-foszfát, különösen előnyösen diammónium-hidrogén-foszfát vizes oldatával végezzük.

Az említett dotálások és kezelések főleg impregnálással vagy átitatással történnek, de a hordozós katalizátort digerálással is előállíthatjuk.

A folyékony fázis a cikloalkamonoéneket, ciklopoliéneket, aciklusos poliéneket vagy azok elegyét jellemzően 0,5-10 g/l, előnyösen 1,0-5,5 g/l, különösen előnyösen 2,0-4,0 g/l mennyiségben tartalmazza.

A kiindulási anyagokat metatézissel szemben közömbös oldószerekben alkalmazzuk. Alkalmas oldószerek például szénhidrogének és halogénezett szénhidrogének, előnyösen bután, pentán, hexán, heptán, oktán, ciklopentán, ciklohexán, ciklooktán, diklór-metán és triklór-etán. Előnyös az n-pentán, n-hexán, n-heptán, n-oktán, ciklopentán és ciklohexán, különösen előnyös az n-pentán és n-hexán alkalmazása. Szénhidrogének elegyét is alkalmazhatjuk, például petrolétert.

Az előnyös cikloalkamonoének a gyűrűben 4-12 szénatomot tartalmaznak. A ciklopentént, ciklohexént, cikloheptént, ciklooktént, ciklononént, ciklodecént és

ciklododecént részesítjük előnyben, különösen előnyösen cikloheptént és ciklooktént alkalmazunk.

Különösen jól alkalmazható ciklopoliének vagy aciklusos poliének olyanok, amelyek a fent említett cikloalkamonoénekből előállíthatók. A ciklopoliének vagy aciklusos poliének például metatézises dimerizálás melléktermékeként, gyűrűnyitásos metatézis útján vagy polimerizálással állíthatók elő. A ciklopoliének és aciklusos poliének polimerizálási foka általában 3 és 50 közötti, előnyösen 3 és 20 közötti. A polimerizálási fokon az azonos vagy különböző monomer-egységek számát értjük, amelyekből a polién felépül.

A találmány értelmében előnyös ciklopoliének az említett cikloalkamonoének polimerjei ill. kopolimerjei, amelyek polimerizálási foka ≥ 3 , előnyösen 3 és 50, különösen előnyösen 3 és 20 közötti. Előnyösen a cikloheptén és a ciklooktén ciklopoliénjeit vagy azok kopolimerjeit alkalmazzuk.

Különösen előnyös ciklopoliének az (I) általános képletnek megfelelő ciklopolioktenilének, amelyek képletében m értéke legalább 3, előnyösen 3-50, különösen előnyösen 3-20.

A metatézis-oldatok a cikloalkamonoéneket, ciklopoliéneket, aciklusos poliéneket tetszőleges összetételben és keverési arányban tartalmazhatják. Ha olefin vegyületként kizárólag cikloalkamonoéneket tartalmazó metatézis-oldatból indulunk ki, akkor cikloheptént, ciklooktént vagy azok elegyét részesítjük előnyben. Előnyösek cikloalkamonoének és ciklopoliének elegyei, ezen belül különösen cikloheptént és/vagy ciklooktént és ciklopolihepténilént, ciklopolioktenilént, cikloheptén és ciklooktén kopolimerjét vagy azok elegyeit tartalmazó elegyek is.

Ha cikloalkamonoének és ciklopoliének elegyéből indulunk ki az előnyös tömegarány (0,1-2) : 1, különösen előnyösen (0,2-1) : 1.

Különösen előnyös ciklooktén és ciklopolioktenilén elegye, amelyben a ciklooktén és ciklopolioktenilének tömegaránya (0,25-0,5) : 1

Ha a metatézis-reakció során cikloalkamonoénekből vagy cikloalkamonoéneket tartalmazó elegyből indulunk ki, a cikloalkamonoének részarányára vonatkoztatott konverziót célszerűen 40-99 %-ra, előnyösen 50-95 %-ra, különösen előnyösen 60-85 %-ra állíthatjuk be.

A metatézis-oldat csekély mennyiségű cikloalkadiént, különösen az előállítani szándékozott cikloalkadiént, azaz a termék cikloalkadiént tartalmazhatja. Ez csekély mennyiségben a kiindulási anyagként alkalmazott cikloalkamonoénekből, ciklopoliénekből és aciklusos poliénekből lehet jelen és például desztillációs lépésekből származhat.

A találmány szerinti eljárással előállítható cikloalkadiének közül előnyösek a 12-18 szénatomot tartalmazó cikloalkadiének. Különösen előnyösek az alábbiak: 1,8-ciklotetradekadién, 1,8-ciklopentadekadién és 1,9-ciklohexadekadién. Különösen előnyös az 1,9-ciklohexadekadién.

A metatézis-reakció 0-100 °C-on végezhető el. Előnyös a 25 °C és 80 °C közötti, különösen előnyös a 35 °C és 60 °C közötti hőmérséklet.

Ha olyan oldószert alkalmazunk, amelynek forráspontja a reakcióhőmérséklet alatt van, nyomás alatt is végezhetjük a reagáltatást. Általában a metatézis-reakció $(1-10) \times 10^5$ Pa abszolút nyomáson megy végbe.

A metatézis-reakcióban alkalmazott katalizátort regenerálhatjuk és újból alkalmazhatjuk a metatézis-reakcióban. Az EP-B1-991 467 sz. leírásban közöltek szerint a katalizátort például eltávolítjuk a metatézis-reaktorból, egy, metatézissel szemben közömbös oldószerezrel mossuk, majd szárítjuk. Regenerálás közben a hordozós katalizátort 200-600 °C-on hőkezeljük, maximális hőmérsékletként a 600 °C-ot be kell tartani. A hőkezelést oxigént tartalmazó légkörben végezzük, például

levegőben, amelyhez adott esetben járulékosan közömbös gázt, így nitrogént vagy argont keverjük.

Példák

Az alábbi példákkal a találmányt ismertetjük.

1. példa

A γ -alumíniumoxidból álló hordozóanyagot a kereskedelmi forgalomban szereztük be (például Condea vagy KataLeuna cég terméke). Szükség esetén bizonyos szemcsefrakciókat szitálással állítottuk elő.

A γ -alumíniumoxidból (240 g) álló mindenkori formatesteket 16,5 g ammónium-perrenát 240 ml desztillált vízzel készített oldatával átitatjuk, majd szárítjuk. A katalizátort 500-580 °C-on két órán át levegőáramban, majd ugyanezen a hőmérsékleten 2 órán át nitrogénáramban hőkezeljük, utána szobahőmérsékletre hűtjük. A katalizátorok fizikai paramétereit a 2. táblázatban adjuk meg.

2. táblázat: Re_2O_7 -tartalmú hordozós katalizátorok

	Kat 1	Kat 2	Kat 3	Kat 4
Alak	Henger	Gömb	Gömb	Henger
Átmérő $\varnothing$ [mm]	1,7	1,5	1,0	0,8
Hossz [mm]	10	-	-	8
Fajlagos felület [mm^2/mm^3]	2,55	4,00	6,00	5,25
BET-felület [m^2/g]	208	216	163	199

A táblázatban szereplő katalizátorok Re_2O_7 -tartalma 3,6-3,7 tömeg%, γ - Al_2O_3 -tartalma 95,8-96,0 tömeg% volt.

A 2. táblázat szerinti katalizátorokat a 2. példában részletezett körülmények között megvizsgáltuk és egy, a kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorral (Kat 1, extrudált hengerek, hordozóanyag: γ - Al_2O_3 -CK-300, gyártja: Akzo) hasonlítottuk össze (lásd 1. ábra).

2. példa

Függőlegesen elrendezett, 50 cm magasságú, 1,5 cm átmérőjű csőreaktorokba a 2. táblázatban szereplő hordozós katalizátorok (Kat 2, Kat 3, Kat 4), valamint a hagyományos katalizátor (Kat 1) 50-50 g-ját töltjük argon védőgáz légkör alatt. Szivattyú segítségével 2,5 tömeg% (a katalizátor tömegére vonatkoztatva) óntetrametilt tartalmazó n-hexános oldatot cirkuláltatunk a hordozós katalizátor fix ágyán keresztül 30 °C-on három órán át lentről felfelé. Utána légköri nyomáson és 45 °C-on 2,4 g/l ciklooktént és 0,3 tömeg% óntetrametilt (a hordozós katalizátor tömegére vonatkoztatva) n-hexános oldatot áramoltatunk folyamatosan a katalizátorágyon keresztül lentről felfelé.

Az időegységben a katalizátorágyon átáramló metatézis-oldat mennyiségét, azaz a térfogatsebességet a szivattyú teljesítményén keresztül szabályozzuk.

Az egész konvertálási tartományban a szelektivitás 1,9-ciklohexadekadiénre 36-38 % volt. Az 1,9-ciklohexadekadiénre és ciklopolioktenilénre való szelektivitás 99 % volt.

Az elért konvertálások az 1. ábra mutatja a térfogatsebesség függvényében. Az 1. ábrában a ciklooktén konvertálását (százalékban, y-tengely) ábrázoltuk a térfogatsebesség (ml/g · óra, x-tengely) függvényében, ahol a metatézis-reakciót egyrészt a találmány szerinti katalizátorokkal (Kat 2, Kat 3, Kat 4), másrészt a hagyományos hordozós katalizátorral (Kat 1) katalizáltuk. A találmány szerinti hordozós katalizátorok határozottan nagyobb aktivitást mutatnak, így nagyobb térfogatsebesség és cikloalkadiének nagyobb termelékenysége érhető el.

3. példa

Az 1 mm átmérőjű gömb alakú γ -alumíniumoxidot (240 g, gyártja: Condea cég) 9 g rénius-oxid 120 ml desztillált vízzel készített oldatával átitatjuk, majd szárítjuk. A katalizátort 500-580 °C-on két órán át levegőáramban, majd ugyanezen a

hőmérsékleten 2 órán át nitrogénáramban hőkezeljük, majd szobahőmérsékletre hűtjük. Ezt követően a katalizátort 1,8 g cézium-nitrát 125 ml desztillált vízzel készített oldatával itatjuk, 120 °C-on két órán át szárítjuk, két órán át 500 °C-on levegőáramban hőkezeljük, majd nitrogénáramban hűtjük. Így 1,0 mm átmérőjű gömbökből álló hordozós katalizátort kapunk, amely 3,7 tömeg% rénium-oxidot (Re_2O_7) és 0,5 tömeg% céziumot tartalmaz.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás cikloalkadiének folyékony fázisban történő előállítására cikloalka-monoénekből, ciklopoliénekből, aciklusos poliénekből vagy azok elegyéből $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bázisú hordozós katalizátor-alaktestek jelenlétében végzett metatézis-reakció útján, *azzal jellemezve*, hogy a hordozós katalizátor-alaktestek számított fajlagos külső felülete $\geq 3,5 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hordozós katalizátor-alaktestek számított fajlagos külső felülete $\geq 4,0 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alaktestként gömböket, hengereket vagy örvényrudakat alkalmazunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hordozós katalizátor Re_2O_7 -tartalma 1-12 tömeg%.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerint előállított cikloalkadiének alkalmazása illatanyagok előállítására.

2023.01.08. Ds

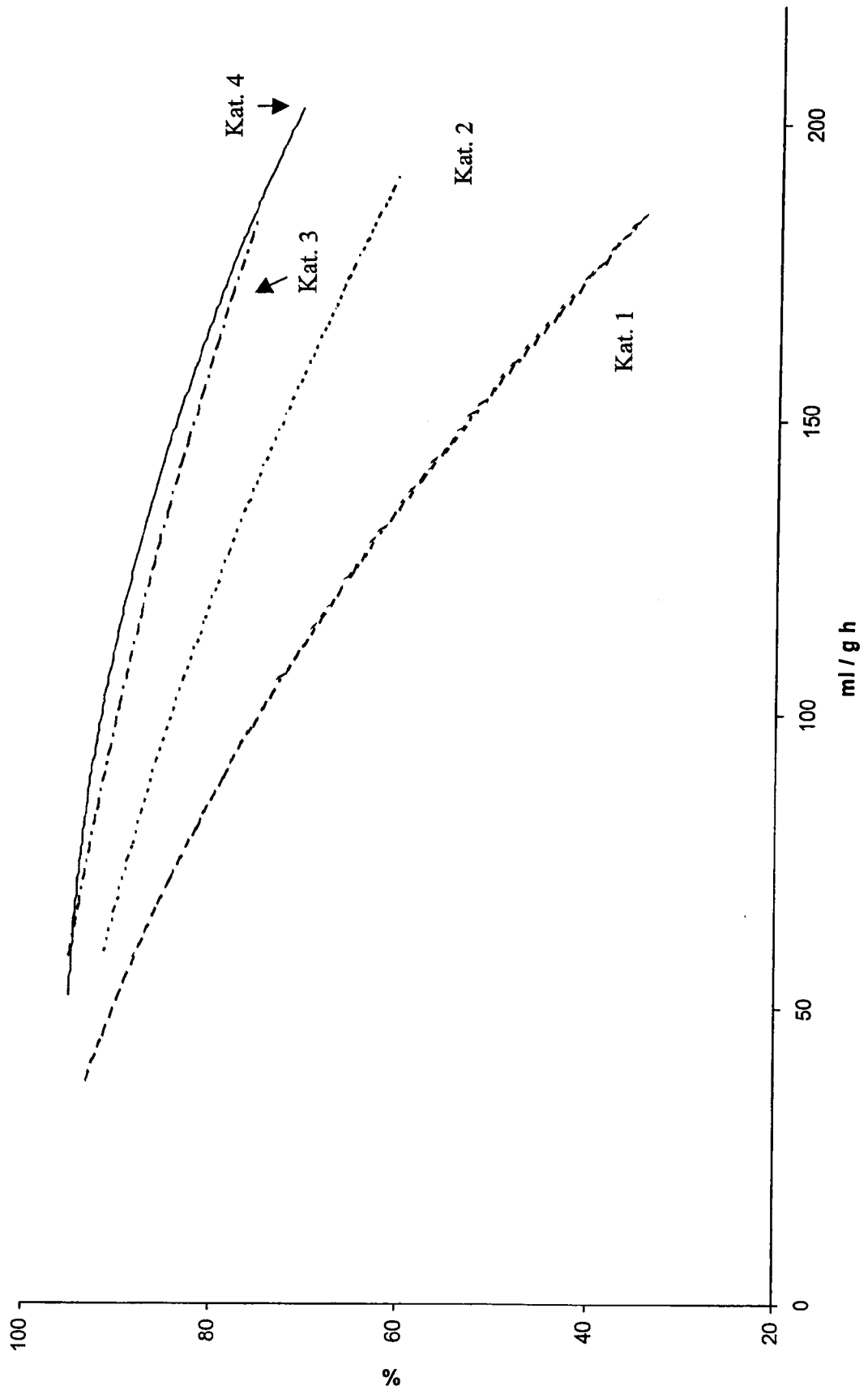
A meghatalmazott:



KÖZZETÉTELI
PÉLDÁNY

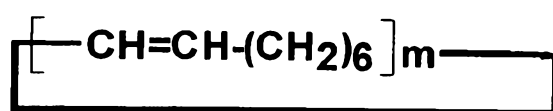
K2

1. ábra



2003. 01. 08.

DS.



(I)