



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -
(22) Заявлено 28.11.80 (21) 3229638/23-04
с присоединением заявки № -
(23) Приоритет -
Опубликовано 15.03.83. Бюллетень № 10
Дата опубликования описания 15.03.83

(11) 1004332

(51) М. Кл.³

С 07 С 13/12
С 07 С 1/24

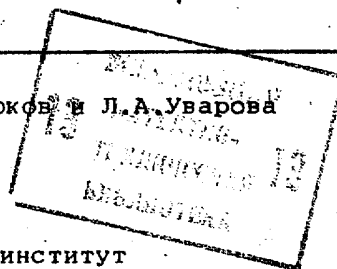
(53) УДК 547.514.1
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

И. В. Дзюба, В. А. Смирнов, С. И. Крюков и Л. А. Уварова

(71) Заявитель

Ярославский политехнический институт



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ ИЗОМЕРОВ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНА

1

Изобретение относится к промышленности основного органического синтеза, а более конкретно к получению изомерных метилциклопентенов, являющихся сырьем для получения метилциклопентадиена, на основе которого получают различные полимеры и сополимеры, отвердители эпоксидных смол, клей, краски.

Известен способ получения метилциклопентенов путем дегидратации циклогексанола над цеолитами. Так, процесс осуществляется с использованием в качестве катализатора клиноптилолита при 350-450°C. При этом при 400°C и объемной скорости подачи циклогексанола 0,5 ч⁻¹ суммарный выход метилциклопентенов составил 24,8%, при 450°C - 60%. С уменьшением скорости подачи циклогексанола до 0,3 ч⁻¹ суммарный выход метилциклопентенов возрос до 83,7%, выход неизомеризованного циклогексена составил 16,6% [1].

Недостатками этого способа являются низкая скорость подачи исходного спирта, что ведет к малой производительности процесса, и невысокая степень его превращения в изомерные метилциклопентены, так как значительные количества неизомеризованного циклогексена направляются в рецикл

2

и увеличивают энергетические затраты на проведение процесса. Недостатком этого способа является также сравнительно малодоступный катализатор.

Известен способ получения смеси изомеров метилциклопентена дегидратацией циклогексанола в присутствии окисных катализаторов, например, окиси алюминия. Процесс проводится при 420-460°C и объемной скорости подачи спирта 0,3-0,4 ч⁻¹. В результате реакции получают углеводородную часть катализата следующего состава [2], %:

3-Метилциклопентен-1	24,3
1-Метилциклопентен-1	58,8
Циклогексен	11,3
Метилциклопентан	5,6

Однако образование метилциклопентана в результате перераспределения водорода в количестве 5-6% значительно снижает селективность процесса, а также является нежелательным вследствие повышенного зауглероживания катализатора и образования высококипящих продуктов.

Целью изобретения является повышение выхода смеси изомеров метилциклопентенов и повышение производительности процесса.

5
10
15
20
25
30

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения смеси изомеров метилциклопентенов дегидратацией циклогексанола, в который предварительно введен четыреххлористый углерод в количестве 0,1-0,3 вес. % в присутствии окиси алюминия предпочтительно при 350-450°C и объемной скорости подачи циклогексанола 0,3-1,6 ч⁻¹.

Во всех опытах наблюдают полное превращение циклогексанола. Суммарный выход метилциклопентенов составляет до 85-91%. Фракция циклогексена может быть возвращена в рецикл для изомеризации в метилциклопентены в тех же условиях, что позволяет добиться наиболее полного превращения циклогексанола в целевые продукты.

Пример 1. В кварцевый реактор внутренним диаметром 20 мм загружают 20 см³ катализатора. Пропускают 12 мл циклогексанола при 350°C, объемной скорости 0,6 ч⁻¹ с добавкой ССl₄ в количестве 0,1% от веса циклогексанола в течение 1 ч.

Результаты опыта представлены в таблице.

Пример 2. Аналогично примеру 1, кроме того, что температура процесса 400°C.

Пример 3. Аналогично примеру 1, кроме того, что температура процесса 450°C.

Пример 4. Аналогично примеру 3, кроме того, что объемная скорость подачи циклогексанола 0,3 ч⁻¹, время опыта 2 ч.

Пример 5. Аналогично примеру 3, кроме того, что пропускают 19 мл циклогексанола с объемной скоростью 0,95 ч⁻¹.

Пример 6. Аналогично примеру 3, кроме того, что пропускают 16 мл циклогексанола с объемной скоростью 1,6 ч⁻¹ в течение 0,5 ч.

Пример 7. Аналогично примеру 1, кроме того, что берут добавку ССl₄ в количестве 0,3% от веса циклогексанола.

Пример 8. Аналогично примеру 7, кроме того, что температура процесса 400°C.

Пример 9. Аналогично примеру 7, кроме того, что температура процесса 450°C.

Пример 10. Аналогично примеру 1, кроме того, что в качестве катализатора используют чистую окись алюминия без введения добавки ССl₄.

Пример 11. Аналогично примеру 10, кроме того, что температура процесса 400°C.

Пример 12. Аналогично примеру 11, кроме того, что температура процесса 450°C.

При- мер, №	Темпера- тура ре- акции, °С	Объемная скорость подачи цикло- гексано- ла, ч ⁻¹	Концентра- ция СС14, % от веса циклогек- санола	Состав углеводородного слоя, мол. %								
				3-Метил- цикло- пентен	1-Метил- цикло- пентен	Суммарный выход ме- тилцикло- пентенов	Цикло- гексен	н-Гексан	Цикло- гексан	Метил- цикло- пентан	Бензол	
1	350	0,6	0,1 ^а	2,3	7,8	10,1	89,2	-	-	-	-	-
2	400	0,6	0,1	13,3	44,5	57,8	42,2	След	-	-	-	-
3	450	0,6	0,1	16,9	67,3	84,2	15,7	0,2	-	-	-	-
4	450	0,3	0,1	18,5	70,1	88,6	10,7	0,3	-	-	0,2	0,2
5	450	0,95	0,1	19,3	62,2	81,5	18,4	0,1	-	-	-	-
6	450	1,6	0,1	16,8	51,8	68,6	31,4	-	-	-	-	-
7	350	0,6	0,3	3,4	13,6	17,0	83,0	-	-	-	-	-
8	400	0,6	0,3	15,3	53,7	69,0	31,0	След	-	-	-	-
9	450	0,6	0,3	22,0	68,9	90,9	8,9	0,2	-	-	-	-
10	350	0,6	-	1,1	3,7	4,8	94,7	0,1	0,4	-	-	-
11	400	0,6	-	6,5	22,6	29,1	70,1	0,3	0,5	-	-	-
12	450	0,6	-	18,0	58,8	76,8	22,0	0,6	0,6	-	-	-
ж	450	0,5	-	17,0	43,0	60,0	40,0	-	-	-	-	-
ж	450	0,3	-	26,5	57,2	83,7	15,6	-	-	-	0,7	-

1004332

ж - данные с использованием в качестве катализатора клинптитиолита.

Формула изобретения

1. Способ получения смеси изомеров метилциклопентена путем дегидратации циклогексанола в присутствии окиси алюминия при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевых продуктов и повышения производительности процесса, последний производят путем ввода в исходный циклогексанол четыреххлористого углерода в количестве 0,1-0,3 вес. %.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят при объемной скорости подачи циклогексанола 0,3 - 1,6 ч⁻¹ и температуре 350-450°С.

5 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 695997, кл. С 07 С 13/12, опублик. 1979.

10 2. Авторское свидетельство СССР № 350775, кл. С 07 С 13/15, опублик. 1972 (прототип).

Редактор А.Химчук Составитель Т.Раевская Техред К.Мышьо Корректор М.Коста

Заказ 1787/28

Тираж 416

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП 'Патент', г.Ужгород, ул.Проектная, 4