ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1007192A5

NUMERO DE DEPOT : 09400460

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 18 Avril 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 04 Mai 1994 à 15H10 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION
Old Ridgebury Road 39, DANBURY, CONNECTICUT(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN - K.O.B. S.A., Rue Colonel Bourg 108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : CONVERSION DU VINYLCYCLOHEXÈNE EN ETHYLBENZENE.

INVENTEUR(S) : Clark Steven Davis, 6075 Grelot Road #81, Mobile, Alabama (US)

PRIORITE(S) 05.05.93 US USA 057320

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 18 Avril 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Conversion du vinylcyclohexène en éthylbenzène

Domaine de l'invention

La présente invention concerne la déshydrogénation de composés diéniques cycliques. De manière plus spécifique, la présente invention concerne la production de l'éthylbenzène à partir du vinylcyclohexène.

Arrière-plan de l'invention

On produit l'éthylbenzène à l'échelle industrielle par l'alkylation du benzène à l'aide d'éthylène. En raison des manques périodiques et de la nature dangereuse du benzène, on a déjà tenté de produire l'éthylbenzène par des procédés autres que l'alkylation du benzène à l'aide de l'éthylène.

Le brevet des E.U.A. n° 2,745,887 décrit un procédé de traitement par des métaux alcalins d'hydrocarbures cycliques dont le cycle comporte 6 atomes de carbone et qui contiennent au moins deux doubles liaisons, l'une au moins de celles-ci se situant dans le cycle. Cependant, ce procédé n'est pas réalisable à des fins industrielles, étant donné que des périodes d'induction de 12 à 15 heures sont nécessaires avant l'amorce de la réaction, sauf si l'on ajoute des activateurs tels que, par exemple, le o-chlorotoluène, qui ramènent la période d'induction à 4-5 heures, ou à moins que le procédé ne soit entrepris en présence d'hydrure de sodium extrêmement coûteux et dangereux. Cependant, même dans ces cas, on ne parvient qu'à des degrés s'élevant seulement jusqu'à 71%. En outre, on a découvert que ce procédé ne donnait pas de résultats intéressants lorsqu'on le mettait en oeuvre avec le vinylcyclohexène.

En outre, par le brevet des E.U.A. n° 3,903,185, il

est connu que des cycloolefines comportant 8 atomes de carbone peuvent être converties sur des catalyseurs des sous-groupes VI à VIII, y compris le groupe du platine, du tableau périodique des éléments, à des températures de 350 à 450°C, sous des pressions de 2,5 à 30 atmosphères absolues et en présence de 0,2 à 20 m^3 d'hydrogène par kilogramme de cycloolefine en C_8, afin d'obtenir l'éthylbenzène avec des rendements satisfaisants. Cependant, ce procédé est industriellement très coûteux parce qu'il doit être entrepris à des températures élevées, sous pression et en présence d'hydrogène.

Le brevet des E.U.A. n° 4,048,243 décrit l'hydrogénation de cycloolefines en faisant passer les cycloolefines sur des catalyseurs qui contiennent un métal alcalin sur un support d'oxyde d'aluminium. Ce procédé s'entreprend à des températures d'environ 20 à 150°C et une pression qui varie de 0,8 à 2 atmosphères. Le procédé en question exige la fabrication d'un catalyseur supporté hétérogène au cours d'une étape séparée, ce qui exige la mise en oeuvre du catalyseur du produit au cours d'une étape ultérieure.

Malgré les découvertes de la technique antérieure, il existe toujours un besoin d'un procédé de production de l'éthylbenzène qui fournit l'éthylbenzène avec des rendements élevés et d'une manière peu onéreuse.

Résumé de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de conversion du vinylcyclohexène en éthylbenzène et hydrogène par la mise en contact du vinylcyclohexène avec un métal alcalin, un amorceur et de l'ammoniac liquide.

Description détaillée de l'invention

Les cyclohexènes isomériques sont des composés

aisément disponibles dans le commerce, produits par la dimérisation du butadiène, la production commerciale du 1,5,9-cyclododécatriène et l'utilisation de la fraction en C_4, comme cela se trouvé décrit dans le brevet des E.U.A. n° 3,897,508.

Conformément au procédé selon la présente invention, on met le vinylcyclohexène en contact avec un métal alcalin, un amorceur et de l'ammoniac liquide, pendant une durée qui suffit à produire un amidure de métal alcalin. Sans souhaiter se lier à une quelconque théorie, on suppose que l'amidure de métal alcalin qui en résulte sert d'entité catalytique pour la réaction de formation de l'éthylbenzène. Les amidures de métaux alcalins convenables sont, mais sans pour autant s'y limiter, $LiNH_2$, $NaNH_2$, KNH_2 et leurs mélanges. Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de la présente invention, le catalyseur du type amidure se prépare au départ d'un mélange eutectique de sodium et de potassium. Le mélange contient généralement d'environ 50 à 95% en poids de potassium, typiquement 60 à 90% en poids et, de préférence, 70 à 80% en poids, de potassium. La concentration du mélange eutectique de sodium et de potassium n'est pas critique, bien que des concentrations du mélange de sodium et de potassium au-delà de la limite de solubilité des amidures résultants n'offrent aucun avantage. Généralement, le mélange eutectique varie d'environ 0,01 à environ 0,70% en poids, de manière typique d'environ 0,10 à environ 0,60% en poids et, des plus avantageusement, d'environ 0,25 à environ 0,55% en poids, sur base du poids du vinylcyclohexène dans le système. Des mélanges eutectiques de sodium et de potassium sont mis sur le marché par la société Calley Chemical Company, Pittsburgh, PA, E.U.A.

On fournit également un amorceur au vinylcyclohexène, à l'ammoniac et aux réactifs à base de métaux

alcalins. Des amorceurs illustratifs comprennent le ferrocène, l'acier au carbone, Fe_2O_3, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, ainsi que d'autres oxydes et sels de métaux de transition, parmi lesquels on préfère le ferrocène. La proportion d'amorceur utilisée n'est pas critique et, en général, de très faibles quantités d'amorceur sont nécessaires. De manière typique, le taux d'amorceur utilisé varie approximativement d'environ 2 à environ 30% en poids et, de préférence, d'environ 4 à environ 10% en poids, de la quantité de métal alcalin utilisée.

La pression réactionnelle dans le réacteur doit être maintenue de manière à s'assurer que l'ammoniac demeure en phase liquide. L'ammoniac liquide est nécessaire pour garantir un contact adéquat entre le métal alcalin et l'ammoniac. Par conséquent, la pression réactionnelle doit excéder la tension de vapeur de l'ammoniac à la température réactionnelle. La pression réactionnelle peut varier entre de larges limites d'environ 1,03 bar en valeur absolue (ce qui se situe légèrement au-dessus de la tension de vapeur de l'ammoniac à 25°C) jusqu'à 68,95 bars.

La température réactionnelle peut varier d'environ 25°C à environ 400°C, généralement d'environ 50°C à environ 300°C et, de préférence, d'environ 75°C à environ 150°C. On suppose que les températures élevées sont avantageuses pour la mise en oeuvre de la réaction, cependant, les températures préférées sont utilisées pour des raisons de sécurité impliquant la maîtrise de la réaction et d'une surpression possible dans le réacteur.

Le procédé conformément auquel le métal alcalin et l'amorceur sont fournis au réacteur n'est pas critique. De préférence, on préfère un réacteur discontinu, bien que l'on puisse également faire appel à des réacteurs à écoulement tamponné et à réservoir agité. Les spécialis-

tes de la technique comprendront aisément que la présente invention peut être entreprise par mise en oeuvre de procédés continus, discontinus et semi-discontinus.

La présente invention fait avantageusement appel à un système catalytique constitué de métal alcalin dans l'ammoniac pour former un système homogène qui n'exige pas d'étape des préparation séparée du catalyseur, étant donné que le catalyseur est formé dans le réacteur. Par conséquent, la présente invention n'exige pas l'emploi d'un second réactif comme on en a besoin d'un pour la mise en oeuvre de réactions à transfert d'hydrogène décrites dans la technique antérieure.

Grâce au procédé de la présente invention, l'éthylbenzène est produit avec des rendements élevés, supérieurs à 95% en poids et typiquement supérieurs à 98% en poids. Ces rendements élevés sont obtenus sans recours à l'emploi de métaux coûteux ou à des systèmes onéreux de préparation de catalyseurs séparés, comme cela se trouve décrit dans la technique antérieure, par exemple le brevet des E.U.A. n° 4,375,571.

Un autre avantage de la présente invention réside dans le fait que n'importe quel isomère du vinylcyclohexène est converti en éthylbenzène. Contrairement aux divulgations de la technique antérieure, les divers isomères sont tous convertis en éthylbenzène. La présente invention n'exige pas l'isolement d'un isomère spécifique à titre de réactif avant de procéder à la réaction de transformation en éthylbenzène. Ceci représente de notables économies de coût de la matière première et peut également donner un taux de conversion supérieur en éthylbenzène, étant donné que tous les isomères sont convertis en éthylbenzène, plutôt qu'en divers sous-produits.

La présente invention sera illustrée par les exemples qui suivent. Les exemples ne sont donnés qu'à seule

fin illustrative et ne doivent pas être considérés comme limitant la portée de l'invention, sauf en ce qui concerne celle définie par les revendications qui suivent. Dans ces exemples, toutes les parties et les pourcentages apparaissent en poids, sauf indication contraire.

Description de l'équipement

L'équipement expérimental à l'aide duquel on a réalisé les exemples était constitué d'un réacteur résistant à la pression, en acier inoxydable, agité et d'une contenance de 300 millilitres. On a chauffé le réacteur à l'aide d'une source de chauffage électrique externe (1,2 kilowatt). On a maintenu la pression réactionnelle constante par l'emploi d'un serpentin de refroidissement interne. On a fait fonctionner une valve à solénoïde lorsque la température réactionnelle excédait le point de température imposé permettant à de l'eau de refroidissement de pénétrer dans le serpentin. Lorsque la température réactionnelle fut atteinte, la valve à solénoïde se ferma, coupant ainsi l'arrivée d'eau de refroidissement dans le serpentin. On a fixé un tube plongeur au réacteur de manière à ce que le catalyseur pût être fourni au réacteur.

Exemple 1

On a ajouté un mélange de sodium et de potassium (0,86 g) à une solution contenant 38 g d'ammoniac, 113 g de vinylcyclohexène et 86 mg de ferrocène. On a maintenu la température réactionnelle (110°C) et la pression (62,05 bars manométriques) pendant 40 minutes.

Une analyse par chromatographie en phase gazeuse du produit ainsi obtenu révéla la présence de 98,9% d'éthylbenzène et l'absence de vinylcyclohexène non entré en réaction.

Exemple 2

On a répété le mode opératoire de l'exemple 1 quant aux conditions et aux quantités de réactifs, sauf que l'on a utilisé 0,42 g du mélange eutectique de sodium et de potassium. Après une période réactionnelle de 40 minutes, réalisée à 110°C et à la pression manométrique du gaz de 62,05 bars, la chromatographie en phase gazeuse effectuée sur le produit révéla la présence de 98,9% en poids d'éthylbenzène sans proportion décelable de vinylcyclohexène.

Exemple 3

On a ajouté un catalyseur à base de sodium et de potassium (0,42 g) à une solution contenant 25 g d'ammoniac, 138 g de vinylcyclohexène et 46 mg de ferrocène. Après une période réactionnelle de 40 minutes à 110°C et une pression manométrique de 62,05 bars, la chromatographie en phase gazeuse a indiqué que le produit obtenu contenait 89,6% d'éthylbenzène sans traces décelables de vinylcyclohexène.

Exemple 4

On a ajouté un catalyseur de sodium et de potassium (0,69 g) à une solution contenant 83 g de vinylcyclohexène, 56 g d'ammoniac et 45 mg de ferrocène. Après avoir procédé à la réaction pendant 20 minutes à 110°C et à la pression manométrique de 62,05 bars, on a constaté que le produit contenait 98,6% d'éthylbenzène sans traces décelables de vinylcyclohexène.

Exemple 5

On a ajouté un catalyseur formé de sodium et de potassium (0,82 g) à une solution contenant 37 g d'ammoniac, 111 g de vinylcyclohexène et 46 mg de ferrocène. On a laissé réagir le contenu du réacteur à 34°C et sous

62,05 bars manométriques pendant 5 heures. L'analyse du produit ainsi obtenu révéla l'existence de 91,9% d'éthylbenzène et de 2,2% de vinylcyclohexène.

Revendications

1. Procédé de conversion du vinylcyclohexène en éthylbenzène, caractérisé en ce que l'on met le vinylcyclohexène en contact avec au moins environ 15% en poids d'ammoniac, sur base du poids du vinylcyclohexène et de l'ammoniac, en présence d'un métal alcalin et d'un amorceur choisi dans le groupe formé par le ferrocène, l'acier au carbone, Fe_2O_3, $FeCl_3$ et $Fe(NO_3)_3$ à une température d'environ 25 à environ 400°C et sous une pression absolue d'environ 1,03 bar à environ 68,95 bars.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le rendement en éthylbenzène est supérieur à environ 95% en poids.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on procède à la mise en contact en présence d'un mélange de sodium et de potassium.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange comprend d'environ 50 à 95% en poids de potassium.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange est présent en une proportion d'environ 0,01 à 0,70% en poids sur base du poids du vinylcyclohexène.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'amorceur est présent en une proportion qui varie d'environ 2 à environ 30% en poids de la quantité du métal alcalin.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en ammoniac varie d'environ 15 à environ 40% en poids, sur base du poids du vinylcyclohexène et de l'ammoniac.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la concentration en ammoniac fluctue d'environ 25 à 40% en poids, sur base du poids du vinylcyclohexène

et de l'ammoniac.

Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BO 5084
BE 9400460

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 522 839 (UNION CAMP CORPORATION) ---		C07C15/073 C07C5/367
A,D	US-A-4 375 571 (HART ET AL) -----		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)

C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
12 Octobre 1994	Van Geyt, J

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 5084
BE 9400460

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-10-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0522839	13-01-93	AUCUN	
US-A-4375571	01-03-83	AUCUN	