

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 953

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,19/01

Zgłoszono: 05.I.1968 (P 124 549)

Pierwszeństwo:

MKP C07c-15/02

Opublikowano: 30.XII.1973

Współtwórcy wynalazku: Ninel Josifovna Yakovich, Khachik Egorovich Khcheyan,
Larisa Borisovna Izrail, Alexei Fedorovich Pavlichev,
Nina Nikolaevna Kondratieva

Właściciel patentu: Nauczno-Issledovatel'sky Institut Sinteticheskikh Spirtov
i Organiczeskich Produktov, Moskwa (Związek Socjalistycznych
Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania dwuwinylobenzenu o wysokim stopniu czystości

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwuwinylobenzenu o wysokim stopniu czystości.

Dwuwinylobenzen stosuje się szeroko w przemyśle jako kopolimer do produkcji wymienników z żywic syntetycznych, dielektryków i półprzewodników. Do produkcji tych ostatnich niezbędne są pojedyncze izomery dwuwinylobenzenu o wysokim stopniu czystości. Przy wytwarzaniu żywicy o wysokiej jakości, stopień czystości dwuwinylobenzenu powinien wynosić co najmniej 45–50%.

Do wytwarzania dwuwinylobenzenu stosuje się w przemyśle metodę polegającą na katalitycznym odwodornieniu dwuetylobenzenu. Katalizat otrzymany tą metodą zawiera 20–25% mieszaniny dwuwinylobenzenu, styren, etylowinylobenzen i inne domieszki. Zateżenie takiej mieszaniny w celu zwiększenia zawartości dwuwinylobenzenu przedstawia jednakże pewne trudności.

Znana jest także metoda trójstopniowego otrzymywania pojedynczych izomerów dwuwinylobenzenu i innych mieszanin o wysokim stopniu czystości.

Według tej metody dwuetylobenzen utlenia się na dwuacetylobenzen, który następnie redukuje się do dwu-(α -hydroksyetylo)-benzenu. Ten ostatni przekształca się przez odwodnienie na dwuwinylobenzen. Metoda ta pozwala otrzymać produkt końcowy o zawartości 96–97% wagowych dwuwinylobenzenu. Proces przebiega jednak w trzech stadiach.

Wynalazek dotyczy jednostadiowego sposobu wytwarzania dwuwinylobenzenu o wysokim stopniu czystości. Sposób ten polega na jednostopniowej reakcji wymiany między dwuacetylobenzenem a pierwszo- lub drugorzędowym alkoholem

2

alifatycznym o 2–4 atomach węgla. Reakcja przebiega w obecności katalizatora składającego się z tlenku magnezowego i siarczanu magnezowego w temperaturze 250–400°C, a zwłaszcza w temperaturze 300–360°C. Katalizator posiada

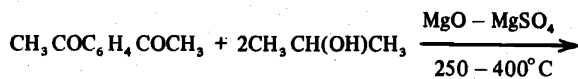
działanie redukujące i zarazem odwadniające. Proces można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod próżnią. Reakcję należy wykonywać w atmosferze gazu obojętnego w stosunku do mieszaniny reakcyjnej, na przykład w obecności azotu lub dwutlenku węgla. Jako alkohol, który w tym przypadku gra rolę środka redukującego, można stosować na przykład alkohol etylowy, izopropylowy lub II-rzęd. butylowy. Najlepsze rezultaty stwierdzono przy zastosowaniu alkoholu izopropylowego. Stosunek molowy alkoholu do dwuacetylobenzenu wynosi od 4 : 1 do 10 : 1, najlepiej jednak od 6 : 1 do 8 : 1.

Katalizator stosowany zgodnie z niniejszym wynalazkiem wytwarza się w następujący sposób.

Roztwór siarczanu magnezowego miesza się z roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego, na przykład wodorotlenku potasowego lub sodowego w takim stosunku, aby co najmniej połowa siarczanu magnezowego przekształciła się na wodorotlenek magnezowy. Reakcja przebiega najkorzystniej przy równoczesnym ogrzewaniu. Wytrącający się osad wodorotlenku magnezowego oddziela się, przemycza wodą i suszy, najlepiej w temperaturze 100–120°C. W celu przekształcenia wodorotlenku magnezowego na tlenek magnezowy, rozdrabnia się otrzymany osad i praży w temperaturze 250–450°C, a najlepiej w temperaturze 300–400°C. Osad korzystnie jest prażyć najpierw w strumieniu powietrza a następnie pod próżnią.

Katalizator otrzymany w ten sposób odznacza się dużą selektywnością i w praktyce nie działa odwadniająco na żaden alkohol stosowany jako środek redukujący. Przy użyciu alkoholu izopropylowego straty jego wynoszą co najwyżej 3–5%.

Reakcja między dwuacetylobenzenem i alkoholem izopropylowym przebiega według następującego równania:



Wydajność dwuwinylobenzenu liczona w stosunku do wyjściowego dwuacetylobenzenu wynosi 80%. Otrzymany dwuwinylobenzen zawiera bez destylacji 96% czystego składnika. Po destylacji próżniowej zawartość czystego składnika wzrasta do 98%. Metoda umożliwia nie tylko oddzielne otrzymanie izomerów, a mianowicie m-dwuinylobenzenu i p-dwuinylobenzenu, lecz również ich mieszanin. W ostatnim przypadku jako surowiec stosuje się mieszaninę izomerów dwuacetylobenzenu.

W ten sposób proponowana metoda pozwala otrzymywać dwuwinylobenzeny o wysokim stopniu czystości, z dużą wydajnością, w jednym stadium produkcyjnym i praktycznie bez strat środka redukującego.

Przykład I. Wytwarzanie m-dwuinylobenzenu.

Katalizator stosowany w niniejszej metodzie wytwarza się w sposób następujący:

Do kolby o pojemności 1 litra, zaopatrzonej w termometr, chłodnicę i mieszađło, ładuje się 240 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 480 ml wody destylowanej, miesza do całkowitego rozpuszczenia i dodaje 120 g 50% ługu sodowego. Następnie miesza się zawartość kolby w temperaturze wrzenia w ciągu trzech godzin, zatęża roztwór przez odparowanie, chłodzi, filtruje przez lejek Büchner'a i przemywa wodą destylowaną. Otrzymany osad suszy się w temperaturze 100–120°C, rozdrabnia na ziarna o średnicy 3–5 mm i praży w temperaturze 300–400°C, najpierw w strumieniu powietrza a następnie pod próżnią.

Do reaktora ładuje się 50 g otrzymanego katalizatora oraz dodaje roztwór 5 g m-dwuacetylobenzenu w 40 g alkoholu izopropylowego (stosunek ilości dwuacetylobenzenu do ilości alkoholu wynosi 1:8). Reaktor utrzymuje się w temperaturze 350°C i pod ciśnieniem absolutnym 50 torów. Po oddestylowaniu alkoholu otrzymuje się z produktu reakcji 3,5 g 95% m-dwuinylobenzenu.

Stwierdzono, że w skład domieszki gotowego produktu wchodzi nieprzereagowany m-dwuacetylobenzen i m-dwukarbinol (około 2,5%). Wydajność m-dwuinylobenzenu wynosi 80% licząc na dwuacetylobenzen.

W wyniku destylacji pod ciśnieniem absolutnym 2 tory otrzymuje się 98% m-dwuinylobenzenu (współczynnik załamania $n_D^{20} = 1,5760$). Według danych literaturowych współczynnik załamania m-dwuinylobenzenu wynosi $n_D^{20} = 1,5764$.

Przykład II. Wytwarzanie p-dwuinylobenzenu.

Do reaktora napełnionego katalizatorem ładuje się ogrzany uprzednio do temperatury 50°C roztwór 5 g p-dwuacetylobenzenu w 50 g alkoholu izopropylowego. Katalizator otrzymuje się w sposób analogiczny jak w przykładzie I. Również warunki prowadzenia reakcji są takie same jak w przykładzie I. W wyniku otrzymuje się 3,6 g produktu zawierającego 96% p-dwuinylobenzenu z wydajnością 86% licząc na dwuacetylobenzen.

Na drodze destylacji próżniowej otrzymuje się 98% p-dwuinylobenzen (współczynnik załamania $n_D^{20} = 1,5805$, według danych literaturowych $n_D^{20} = 1,5820$).

Przykład III. Wytwarzanie m-dwuinylobenzenu.

Roztwór 5 g m-dwuacetylobenzenu w 40 g alkoholu etylowego (stosunek ilości dwuacetylobenzenu do ilości alkoholu wynosi 1:8) wprowadza się do reaktora napełnionego katalizatorem wytworzonym w sposób opisany w przykładzie I. Warunki prowadzenia procesu są takie same jak w przykładzie I. Otrzymuje się 3,8 g produktu, zawierającego 92% m-dwuinylobenzenu, z wydajnością 87,5% licząc na dwuacetylobenzen.

Na drodze destylacji próżniowej otrzymuje się 97,5% m-dwuinylobenzen (współczynnik załamania $n_D^{20} = 1,5757$, według danych literaturowych $n_D^{20} = 1,5764$).

Przykład IV. Wytwarzanie m-dwuinylobenzenu.

Do reaktora napełnionego katalizatorem wytworzonym w sposób opisany w przykładzie I wprowadza się roztwór 5 g m-dwuacetylobenzenu w 40 g II-rzęd. alkoholu butylowego. Warunki prowadzenia procesu są takie same jak w przykładzie I. Otrzymuje się 3,6 g produktu, zawierającego 94% m-dwuinylobenzenu, z wydajnością 84,6% licząc na dwuacetylobenzen.

Na drodze destylacji próżniowej otrzymuje się 98% m-dwuinylobenzenu (współczynnik załamania $n_D^{20} = 1,5760$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwuwinylobenzenu o wysokim stopniu czystości, **znamienny tym**, że dwuacetylobenzen poddaje się jednostopniowej reakcji wymiany z pierwszo- lub drugorzędowym alkoholem alifatycznym o 2–4 atomach węgla, w obecności katalizatora składającego się z tlenku magnezowego i siarczanu magnezowego, w temperaturze 250–400°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 300–360°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod próżnią.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w strumieniu gazu obojętnego w stosunku do mieszaniny reakcyjnej.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol izopropylowy.

6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że stosuje się alkohol i dwuacetylobenzen w stosunku molowym 4:1 do 10:1.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się alkohol i dwuacetylobenzen w stosunku molowym 6:1 do 8:1.

8. Sposób według zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany przez zmieszanie roztworu siarczanu magnezowego z roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego w takim stosunku, aby co najmniej połowa siarczanu magnezowego przekształciła się na wodorotlenek magnezowy i następnie wysuszenie otrzymanego produktu i wyprażenie go w temperaturze 250–450°C.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że katalizator praży się w temperaturze 300–400°C.

10. Sposób według zastrz. 8 i 9, **znamienny tym**, że katalizator praży się najpierw w strumieniu powietrza a następnie pod próżnią.