

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67733

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,19/01

Zgłoszono: 09.IX.1969 (P 135 732)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 5/18

Opublikowano: 16.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Janusz Lindeman, Waldemar Oganowski, Jerzy Rozbicki, Józef Wrzyszc

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Organicznej), Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania mieszaniny związków aryłowinyłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków aryłowinyłowych, a w szczególności pochodnych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową o 1—2 atomach węgla, lub grupę winylową, przy czym R występuje w położeniu orto, meta lub para.

Związki aryłowinyłowe, ze względu na to, że polimeryzują z wytworzeniem szczególnie korzystnego usieciowania, stanowią poszukiwany materiał wyjściowy do otrzymywania niektórych rodzajów tworzyw sztucznych.

Dotychczas znane sposoby otrzymywania związków aryłowinyłowych, polegają na katalitycznym odwodornieniu nasyconych węglowodorów alkiloaromatycznych o wzorze 2, w którym R₁ oznacza wodór lub rodnik alkilowy o 1—2 atomach węgla w wysokiej temperaturze, przy czym powstaje mieszanina węglowodorów aryłowinyłowych z wydzielaniem wodoru. Reakcje te prowadzi się w obecności katalizatorów tlenkowych, najczęściej promotowanych tlenków żelaza, cynku i chromu osadzonych na aktywnych nośnikach, na przykład tlenku glinu, żelzu krzemowym itp. Procesy te mają charakter równowagowy, przy czym wysoka temperatura i obniżone ciśnienie parcjale węglowodoru przesuwają równowagę w kierunku tworzenia się produktów nienasyconych. Najczęściej stosuje się temperaturę około 600°C.

Stosowanie wyższej temperatury, tj. ponad 600°C, co byłoby korzystne z punktu widzenia termodynamiki tej reakcji, uniemożliwiają zachodzące jednocześnie w tak wysokiej temperaturze reakcje uboczne, jak kraking, de-

2

alkilacja itp. W celu obniżenia ciśnienia parcjalego dodaje się duże ilości pary wodnej, 10—20 moli H₂O na 1 mol węglowodoru wyjściowego, co stwarza istotną komplikację. Osiągane w tych warunkach wydajności wynoszą jednakże 10—50% węglowodorów aryłowinyłowych i w związku z czym konieczne jest rozdzielanie produktów reakcji i zawracanie nieprzereagowanego surowca do reaktora. W ten sposób obecnie otrzymuje się na skalę przemysłową styren z etylobenzenu, etylostyreny i dwuwinylobenzeny z dwuetylobenzenów.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania mieszaniny związków aryłowinyłowych odpowiadających wzorowi ogólnemu 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, przy czym sposób ten ma umożliwiać uniknięcie dotychczasowych niedogodności, takich jak konieczność obniżenia ciśnienia parcjalego, konieczność stosowania kosztownej aparatury odpornej na korozję, jednocześnie zapewniając łatwość przebiegu reakcji oraz wyższe wydajności w wyższej temperaturze.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli pary mieszaniny węglowodorów aromatycznych o wzorze 2, w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, kontaktuje się w temperaturze 350—520°C z powietrzem lub gazami zawierającymi tlen w stosunku molowym większym niż 1 mol na każde powstające powójne wiązanie, w obecności katalizatora zawierającego tlenki bizmutu i molibdeny w stosunku atomowym 1:3 — 3:1, korzystnie 1:1 lub tlenki cyny i antymonu w stosunku atomowym 1:2 do 1:5. Proces według wynalazku przebiega według schematu 1, przy czym, w odróżnieniu od zna-

nych procesów odwodornienia równowagowego, jest termodynamicznie nieodwracalny.

W sposobie według wynalazku nie wydziela się wodoru lecz następuje odłączenie wodoru i reakcja przebiega według innego mechanizmu z bezpośrednim wytworzeniem wody. W związku z tym nie zachodzi konieczność obniżania ciśnienia parcjalego węglowodoru i można już w znacznie niższej temperaturze uzyskać większą przemianę. Stosowane w dotychczasowych sposobach katalizatory, jak na przykład tlenki żelaza czy chromu osadzone na nośnikach w miarę upływu czasu pracy pokrywają się osadami typu koksu, które należy okresowo usuwać przez wypalanie.

Katalizatory stosowane w sposobie według wynalazku nie ulegają zakoksoванию, gdyż obecność tlenu w atmosferze reakcyjnej powoduje ich ciągłe samoczyszczanie co upraszcza schemat technologiczny. Należy również podkreślić, że w znanych sposobach reakcja jest endotermiczna, a więc wymagająca doprowadzenia ciepła, a ponadto ogrzewania dużych ilości pary wodnej, co wymaga specjalnych pieców i mediów ogrzewczych. W sposobie według wynalazku uzyskane przemiany w jednym przejściu sięgają powyżej 50% z selektywnością blisko 70%.

Wynalazek jest zilustrowany następującymi przykładami nie ograniczającymi jednakże zakresu jego wykorzystania zarówno odnośnie stosowania innych substratów i katalizatorów, jak i warunków prowadzenia reakcji.

Przykład I. Mieszaninę par dwuetylobenzenu odmiany orto — w ilości 5%, odmiany meta — 6% i odmiany para — 27% z powietrzem w stosunku 2 mole tlenu na 1 mol dwuetylobenzenu, przepuszcza się przez rurę kwarcową nagrzaną do temperatury 430°C z umieszczonym wewnątrz katalizatorem w ilości 10 g w postaci ziaren o średnicy 2—3 mm, zmieszany z tłuczką kwarcową o tym samym wymiarze ziaren, w stosunku objętościowym 1:1. Katalizator otrzymuje się przez zmieszanie $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ z $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ z dodatkiem roztworu NH_4OH tak, aby pH końcowe wynosiło 5,5.

Otrzymany osad suszy się w temperaturze 120°C i kalcynuje w temperaturze 500°C. Stosunek Bi do Mo w katalizatorze wynosi 1:1. Łączenie, w ciągu 13 godzin wprowadza się 132 g dwuetylobenzenu i 213 l powietrza. Produkty reakcji wykrapla się w chłodnicy z lodem a fazę olejową oddziela się od wody i osusza. Otrzymuje się 110 g fazy olejowej, którą analizuje się metodą chromatografii gazowej. Skład fazy olejowej w % wagowych przedstawia się następująco: dwuwinylobenzen — 25,0, dwuetylobenzen — 42,0, etylstyreny — 18,0, inne związki nienasycone — 4,2, inne związki nasycone — 9,0, straty — 1,8. Przemiana surowca obejmuje 58% wagowych, wydajność produktów pożądanых wynosi 35,8% wagowych, selektywność: 60,0%.

Przykład II. Do rury kwarcowej wypełnionej jak w przykładzie I wprowadza się w temperaturze 440°C w ciągu 13 godzin 132 g dwuetylobenzenu (mieszanina izomerów orto — 5%, meta — 68%, para — 27%) i powietrza w stosunku molowym 1 mol tlenu na 1 mol węglowodoru oraz parę wodną w ilości 1,4 mola na 1 mol węglowodoru. Fazę olejową otrzymuje się o na-

stępującym składzie w % wagowych: dwuwinylobenzen — 24,2, dwuetylobenzen — 43,1, etylobenzen — 17,1, inne związki nienasycone — 4,8, inne związki nasycone — 8,8, straty zaś wynoszą — 2,0. Przemiana surowca wynosi 54,2% wagowych, wydajność produktów pożądanых jest równa 37,3% wagowych a selektywność 68,0%.

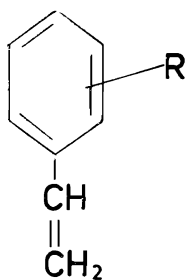
Przykład III. Do rury kwarcowej wypełnionej katalizatorem składającym się z mieszaniny SnO_2 i Sb_2O_4 o stosunku atomowym cyny do antymonu 1:3 wprowadza się w temperaturze 480°C w ciągu 13 godzin, 132 g p-metyloetylobenzenu, powietrza w ilości odpowiadającej stosunkowi 1 mol tlenu na 1 mol węglowodoru, oraz azot w ilości 3,2 mola na 1 mol węglowodoru. Katalizator otrzymuje się przez rozpuszczenie tych metali w stężonym kwasie azotowym, odparowanie nadmiaru kwasu i kalcynację pozostałości w powietrzu w temperaturze 740°C w ciągu 16 godzin. Otrzymuje się fazę olejową o następującym składzie w % wagowych: p-metylostyren 47,0, p-metyloetylobenzen — 45,8, styren — 1,3, inne związki nienasycone — 4,0, straty zaś wynoszą — 1,9. Przemiana surowca obejmuje 54,2% wagowych, wydajność produktów pożądanых wynosi 37,3% wagowych, selektywność 68,0%.

Przykład IV. Do rury kwarcowej wypełnionej jak w przykładzie III wprowadza się w temperaturze 490°C w ciągu 13 godzin 132 g p-metyloetylobenzenu, powietrza w ilości odpowiadającej stosunkowi 1 mol tlenu na 1 mol węglowodoru oraz wodoru w ilości 2,3 mola na 1 mol węglowodoru. Fazę olejową otrzymuje się o następującym składzie w % wagowych: p-metylostyren — 45,5, p-metyloetylobenzen — 47,2, styren — 1,0, inne związki nasycone — 4,4, straty wynoszą — 1,9. Przemiana surowca obejmuje 52,8% wagowych, wydajność produktów pożądanых wynosi 35,9% wagowych, selektywność zaś 68,0%. Wodór w warunkach prowadzenia procesu nie ulega reakcji.

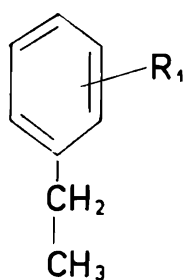
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszaniny związków arylo-winyłowych o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową o 1—2 atomach węgla lub grupę winylową z mieszaniny węglowodorów aromatycznych o wzorze 2, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową o 1—2 atomach węgla przez katalityczne odwodornienie tej mieszaniny w postaci pary w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że pary mieszaniny węglowodorów kontaktuje się w temperaturze 350—520°C z powietrzem lub gazami zawierającymi tlen w stosunku molowym większym niż 1 mol tlenu na każde powstające podwójne wiązanie, w obecności katalizatora zawierającego tlenki bizmutu i molibdenu w stosunku atomowym 1:3 — 3:1, korzystnie 1:1 lub tlenki cyny i antymonu w stosunku atomowym 1:2 do 1:5.

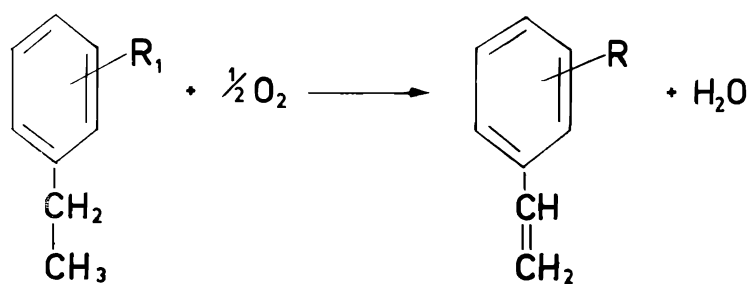
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazy zawierające tlen stosuje się mieszaninę pary wodnej z tlenem, mieszaninę azotu z tlenem lub mieszaninę wodoru z tlenem.



wzór 1



wzór 2



schemat 1