



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 869552

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 26.10.77 (21) 2535555/23-04

(23) Приоритет - (32) 27.10.76

(31) 735865 (33) США

(51) М. Кл.³

С 07 С 15/52

Опубликовано 30.09.81. Бюллетень № 36

Дата опубликования описания 30.09.81

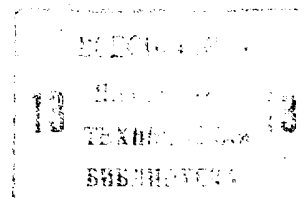
(53) УДК 547.
.538.141
(088.8)

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Тао Пинг Ли
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Монсанто Компани"
(США)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТИЛЬБЕНА
ИЛИ ЕГО АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ

1

Изобретение относится к способу получения 1,2-дифенилэтилена (стильбена) и его алкилпроизводных.

За счет своего ненасыщенного характера стильбен очень реакционно-способен и может найти применение в целом ряде органических реакций. Он полезен при получении продуктов, которые можно применять при изготовлении красителей, красок и смол, а также ценен как компонент в оптических отбеливателях, фармацевтических препаратах и в качестве органического промежуточного соединения.

Известен способ получения стильбена или его алкилпроизводных паровозной окислительной дегидродимеризацией толуола или его алкилпроизводных при повышенной температуре в присутствии разбавителя - водяного пара и катализатора на основе окиси свинца. По известному способу процесс проводят при 500-650°C в присутствии окислов свинца, кадмия, висмута, возможно на носителе [1].

2

Выход целевого продукта 18-27%.

Цель изобретения - увеличение выхода целевых продуктов.

Поставленная цель достигается способом получения стильбена или его алкилпроизводных паровозной окислительной дегидродимеризацией толуола или его алкилпроизводных в присутствии катализатора - смеси окислов свинца и сурьмы или свинца, сурьмы и висмута при атомном соотношении Pb:Sb или Pb:Sb:Bi, равном соответственно 0,2-5:1 или 0,2-5:1:0,25-5 при 500-600°C.

Способ можно проводить в одном реакторе или же в целом ряде реакторов с применением либо в неподвижном, либо псевдоожиженном, либо движущемся слое катализатора с целью достижения соприкосновения реактива или реактивов с окислителем или катализатором. Реактив - толуол или его производное - обычно нагревают и вводят в реактор в виде пара. Однако реактив можно вводить в реактор и

в жидком виде с последующим испарением.

Температурный диапазон, в котором проводится реакция, находится в пределах 500-650°C, предпочтительно 540-600°C. Давление критическим не является, так что работать можно при пониженном, атмосферном или повышенном давлении.

Время контактирования углеводорода с окислителем или катализатором в реакторе колеблется в зависимости от температуры реакции и объема превращения толуола. При более высоких температурах и малом объеме превращения толуола требуется более короткий срок контакта. Как правило, время контактирования колеблется в пределах 0,5-5 с. Для оптимальной конверсии и селективности в предпочтительном температурном диапазоне предпочтительным является время контактирования примерно 2-4 с.

Дополнительно к толуолу и/или его производным в реакторе могут присутствовать и иные инертные вещества, как-то: азот, гелий и т.п. Инертные вещества такого рода могут быть введены в реакцию отдельно или же их можно смешивать с другими веществами при подаче в реактор. В реакционную зону можно ввести воду или пар, предпочтительно, во время загрузки реактора с целью улучшения селективности относительно желаемых продуктов и, в частности, подавления полного окисления в CO_2 . Пригодным является соотношение пара к углеводороду в пределах 0,5-10 или более; при этом верхний предел определяется практическими финансовыми соображениями. Соотношения в пределах от 1 до 3 являются предпочтительными.

Реакцию можно вести в присутствии или без добавляемого свободного кислорода. Если кислород подается не вместе с углеводородом, необходимый для реакции взаимодействия кислород образуется за счет восстановления в течение реакции катализатора. Это обстоятельство делает необходимым регенерацию или переокисление, которое легко осуществимо путем нагрева в воздухе или кислороде при температурах порядка 500-650°C в течение 30-60 мин. При полунепрерывном способе работы регенерацию можно вести периодическим прерыванием хода реакции

для переокисления катализатора, т.е., периоды реакции ведутся в цикле с периодами регенерации. Однако можно работать и совершенно без перерывов; при этом часть катализатора можно непрерывно или с перерывами удалять и переокислять, а переокисленный продукт затем непрерывным способом или с перерывами обратно вводить в реакционную систему. Последний из вышеперечисленных методов может быть применен, когда катализатор подается в виде псевдооживленного или движущегося слоя.

В случае применения в качестве реактива кислорода, его используют в количестве, достаточном для достижения молярного отношения углеводорода и кислорода порядка 1-8, предпочтительно 2-6. Кислород может подаваться лишь в виде свободного элемента, либо в виде кислородсодержащего газа, например воздуха.

Пригодные катализаторы могут быть получены различными способами. Наиболее простой способ включает добавление окисей металлов в воду с перемешиванием, нагревом смеси с целью выпаривания воды, высушиванием и кальцинированием. Согласно другому методу получения порошковые окиси металлов могут быть первоначально перемешаны тщательным образом с последующим получением массы путем добавления воды и повторным перемешиванием этой массы. Массу можно распылять и сушить на воздухе с последующим кальцинированием на воздухе. Кальцинированный продукт затем дробят и просеивают с достижением желаемого размера зерен. Альтернативно окиси металлов смешивают с материалом, содействующим образованию таблеток, кальцинируемых перед применением.

Катализатор можно применять в чистом виде или же на носителе (например, глинозем, кремнезем, алюмосиликат, алюминаты металлов, как алюминат магния, и т.п. носители).

Температуры, применяемые для кальцинирования, колеблются в пределах диапазона 400-1200°C. Температуры, начиная от 900-1100°C, обуславливают повышенную селективность при одновременном легком спаде активности. Поэтому предпочтительными температурами кальцинирования являются 700-1000°C. Продолжительность процесса

кальцинирования колеблется в пределах 1-6 ч, предпочтительно 2-4 ч, при повышенных температурах. Поверхность катализатора не является критической и может колебаться в пределах 0,1-5,0 м²/г.

П р и м е р 1. Катализатор получают путем добавления к 250 мл воды 58,3 г трехоксида сурьмы и 134 г PbO с перемешиванием. Эту смесь нагревают с целью выпарки воды, полученный твердый продукт сушат в печи при 110°C в течение ночи. Порцию твердого продукта кальцинируют при 400°C в течение 1 ч, затем при 600°C 4 ч и, наконец, 3 ч при 950°C. Полученный продукт имеет атомное соотношение Sb/Pb 1:1,5.

В качестве реактора для конверсии толуола применяют трубку из нержавеющей стали. Она оснащена на верхнем конце впускным приспособлением

для ввода реактива, а на нижнем конце - выпускным приспособлением для сбора эфлюента или же для его подачи в устройство для газовой хроматографии с целью проведения анализа.

В реакторе находится 25 г катализатора. В реактор, в котором выдерживается давление 745 мм рт.ст. и температура 560°C, пар и толуол в молярном соотношении 1:1 подаются с такой скоростью, чтобы продолжительность нахождения толуола в реакторе составляла 4 с, а длительность реакции около 1 мин. Между отдельными проходами катализатор регенерирует путем пропускания через него воздуха при 560°C примерно в течение 30-60 мин. Результаты отдельных проходов по превращению толуола и количества превращенного в стильбен толуола (селективность по отношению к стильбену) сведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Показатели	Опыт			
	1	2	3	4
Конверсия, %	53,1	41,0	37,0	36,9
Селективность, %				
цис-стильбен	6,8	6,8	6,8	6,8
транс-стильбен	58,9	58,3	58,5	57,9
бибензил	5,0	7,3	7,7	8,4
бензол	17,5	16,3	16,1	16,1
CO ₂	1,7	1,5	1,3	1,5
Выход, %	34,9	26,7	24,2	23,9

П р и м е р 2. Серия катализаторов, имеющих атомное отношение Sb:Pb 1:5, приготавливаются по методике приготовления катализаторов в процессе дегидроциклизации толуола при получении стильбена.

Порошкообразные окись свинца и окись сурьмы тщательно перемешивают, добавляют дистиллированную воду и готовят пасту смешением. Пасту продавливают через сито с отверстиями 4 мм и сушат на воздухе при 150°C. Затем катализатор кальцинируется при 600°C. Полученный продукт дробят и просеивают через сито с отверстиями 4-

30 мин. Проводят серию опытов, в которых дегидроциклизацию проводят при 560°C, молярном отношении пар:толуол, равном 2, и времени контакта 4,23 с с применением различных катализаторов, полученных предлагаемым способом. Применяют реактор в основном не отличающийся от такового в примере 1 за исключением того, что он содержит концентрическую термopару. В реакторе содержится около 18 мл (примерно 25 г) катализатора. Тoluол и пар дозируют через впускную систему с применением испарителя равновесного типа и шприцев-насосов, пропуская через катализатор в реакторе около

3 мин. Эфлюент от реакции проводят в устройство для газовой хроматографии с целью проведения анализа. Ре-

зультаты сведены в табл. 2. Все они являются средними значениями двойных проходов.

Т а б л и ц а 2

Показатели	Опыт						
	1	2	3	4	5	6	7
Соотношение Sb/Pb	0	1:1	1:1,25	1:1,5	1:2	1:2,5	1:5
Поверхность, м ² /г	0,13	0,37	0,60	-	0,25	0,21	0,39
Превращение, %	22,5	17,6	50,3	70,8	71,0	79,0	51,1
Селективность, %							
цис-стильбен	7,1	2,3	3,8	3,8	3,7	2,5	2,5
транс-стильбен	61,1	19,3	32,6	32,3	28,5	21,7	48,3
бибензил	7,6	23,9	8,2	2,2	3,0	1,7	5,8
бензол	16,1	34,7	33	44,6	44,0	48,5	17,7
CO ₂	1	9,7	8,5	5,4	9,6	14,9	12,5

П р и м е р 3. Катализатор с атомным соотношением Sb/Pb 1:2 и поверхностью 0,37 м²/г получают аналогично примеру 2 и затем 3 ч перекальцинируют при 900°C. Этот катализатор загружают в реактор, аналогичный таковому в примере 2, затем проводят

ряд опытов, где пар и толуол (2:1) контактируют в реакторе с катализатором в течение 3 мин, после чего эфлюент от реакции анализируют газовой хроматографией. Условия и результаты реакции сведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Показатели	Опыт								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура, °C	570	590	560	570	580	580	580	590	600
Время контактирования, с	1,28	1,28	1,98	2,68	1,98	3,40	0,74	2,68	1,98
Конверсия, %	15,7	15,43	26,9	26,5	26,6	42,8	12,5	39	28
Селективность, %									
цис-стильбен									
транс-стильбен	57,1	52,4	65,2	65,5	59,7	59,7	44,5	60	53,9
бибензил	27,4	8,3	8,6	9,4	9,9	15,2	6,5	13,6	13,1
бензол	6,4	8,3	8,6	9,4	9,9	14,2	6,5	13,6	13,1
CO ₂	2,1	3,6	3,4	3,7	3,6	6,9	3,7	5,9	6,6

* Среднее значение из трех опытов

П р и м е р 4. Аналогично примеру 2 получают катализатор, который перекальцинируют 2 ч при 800°C и при 900°C 3 ч. Соотношение атомное Sb/Pb этого состава 1:2. Его применяют в аналогичном примерам 2 и 3 реакторе, реакцию дегидросочетания

толуола ведут описанным в предыдущих примерах способом с применением разных соотношений пара к толуолу. Температура реакции 560°C, время контакта около 4,23 с.

Условия проведения и результаты анализа сведены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели	Опыт											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Пар/толуол	2,0	2,0	2,0	2,00	0,48	0,48	0,48	0,48	0	0	0	0
Время реакции, мин	1	3	5	7	1	3	5	7	1	3	5	7
Превращение, %	65,3	40,8	30,5	20,9	53,3	29,2	17,3	11,8	41,7	16,5	9,4	7,9
Селективность, %												
цис-стильбен	6,3	7,0	6,8	5,9	5,2	5	3,00	2,00	5	1,2	0,9	0,6
транс-стильбен	54,3	60,4	58,7	50,7	44,4	42,7	25,8	17,2	42,9	15,9	7,4	5,9
бибензил	3,8	8,3	11,6	17,7	6,9	20,1	30,4	30,8	15,1	31,9	23,4	17
бензол	21,6	13,8	13,6	15,4	22,1	15,4	20,4	25,9	18,7	21	30,3	34
CO ₂	3,5	2,0	3,9	9,0	7,6	12,8	16,9	8,9	28,9	22,9	32,8	37

869552

10

Пример 5. Проводят еще один ряд опытов с дегидросочетанием толуола в том же устройстве и согласно тому же способу, что и в примерах 2-4. Способом, описанным в примере 2, получают катализатор, с соотношением атомов Sb/Pb 1:2, после чего пробы этой смеси перекальцинируют при различных температурах за разные отрезки времени. Затем пробы оценивают на пригодность применения в качестве

катализатора при дегидросочетании толуола в том же устройстве и согласно тому же способу, что и в примерах 2-4. Температура реакции 560°C, время контакта 4,2 с, соотношение пара к толуолу при подаче в реактор 2,0, а продолжительность реакции 3 мин. Полученные при разных температурах кальцинирования за разные периоды времени результаты сведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Показатели	Опыт									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура кальцинирования, °C	600	700	800	800	900	900	900	1000	1000	1100
Время кальцинирования, ч	2,0	3,0	2,0	4,0	1,0	3,0	5,0	2,0	4,0	3,0
Поверхность, м ² /г	0,37	0,32	0,25	0,26	0,28	0,22	0,22	0,21	0,15	0,26
Превращение, %	80,2	79,4	62,9	63,2	57	51,2	45,7	24,1	16,3	15,7
Селективность, %										
цис-стильбен										
транс-стильбен	40,2	37,9	52,6	53,5	58,6	65,9	68,5	49,2	35,8	31,8
бибензил	1,9	1,8	3,5	3,3	4,7	4,1	6,7	29,5	36,4	43,5
бензол	34,9	38,1	24,9	24,8	19,7	15,6	12,8	8,5	12,7	8,8
CO ₂	11,4	11,2	7	7	6,5	5,2	3,9	4,6	6,7	7,7

* Среднее значение 3-х опытов.

Пример 6. Получают катализатор, добавляя к 250 мл воды подряд 58,3 г окиси сурьмы, 134 г окиси свинца и 23,3 г трехокси висмута с перемешиванием. Полученную жидкую массу нагревают, перемешивая, с целью выпарки воды. Полученный твердый продукт сушат в печи при 110°C в течение ночи и затем кальцинируют при 900°C 2 ч. Целевой окислитель имеет

соотношение атомов Sb/Pb/Bi 1:1.5:0.25.

Полученный выше катализатор применяют в ряде опытов контактирования толуола и пара при молярном соотношении 1:2 в различных условиях с катализатором, содержащемся в реакторе, описанном в примере 2. Реакционные условия и полученные результаты приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Показатели	Проход						
	1	2	3	4	5	6	7
Температура, °C	560	560	580	580	580	580	580
Время контактирования, с	4,24	4,23	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
Время реакции, мин	1	3	1	3	5	7	0,17

Продолжение табл. 6

Показатели	Проход						
	1	2	3	4	5	6	7
Превращение, %	74,5	53,2	47,3	23,2	14	9,7	42,6
Селективность, %							
цис-стильбен	6,6	7,7	7,6	6,3	4,6	3,5	5,5
транс-стильбен	56,5	65,9	62,2	51,8	37,5	29	44,6
Бибензил	3,2	6,7	11,4	30,2	47,5	55	22,6
бензол	21,3	10,4	9,9	5,3	4,3	5,7	15,1
CO ₂	3,2	1,5	1,2	0,7	0,7	1,4	4,5

Пример 7. Металл- и кислородсодержащий состав, полученный аналогично примеру 5 и отличающийся соотношением атомов Sb/Pb/Bi 1:1,5:0,2, применяют в качестве катализатора при дегидросочетании толуола с получением стильбена. Следуя тому же способу, что и в предыдущих примерах, кислород подают в виде воздуха со скоростью 80 мл/мин, пропуская над 18 мл (25 г) катализатора одновременно с паром и углеводородом (в молярном соотношении 2:1) в отдельных проходах при 580°C и продолжительности контакта 0,85 с. Полученные в этих условиях результаты отдельных периодов контактирования приведены в табл. 7.

Таблица 7

Показатели	Проход		
	1	2	3
Время реакции, мин	3	40	70
Превращение, %	35,5	28	30

Продолжение табл. 7

Показатели	Проход		
	1	2	3
Селективность, %			
цис-стильбен	3,4	2,69	2,9
транс-стильбен	28,2	22	23,6
Бибензил	30,2	30,6	31,1
Бензол	15,7	19,4	18,1
CO ₂	15,7	2,4	18,6

В табл. 8 приведены результаты опытов по дегидродимеризации толуола с использованием различных по составу катализаторов.

Таблица 8

Катализатор	Степень превращения, %	Содержание основных продуктов, вес. %			Температура, °C	Время контакта, с
		Бензол	Бибензил	Стильбен		
Pb _{3,6} Sb ₄ Bi _{0,7}	14,7	9,2	39,8	46,9	560	1
Pb ₂ SbBi ₄	26,8	13,3	22,1	55,4	590	2
Pb _{0,5} Sb	4,6	16,8	68,5	10,6	560	1
Pb ₄ SbBi ₂	23,6	9,1	34,7	44,2	59	2
PbSbBi	39,2	11,1	7,6	74,6	560	2
PbBi ₂	52,5	26,1	7,2	50,6	590	2

Продолжение табл. 8

Катализатор	Степень превращения, %	Содержание основных продуктов, вес. %			Температура, °C	Время контакта, с
		Бензол	Бибензил	Стильбен		
$Pb_{0,5} SbBi_2$	21,4	13,8	26,2	52,4	580	2
$Pb_5 SbBi$	21,6	9,0	31,8	48,6	580	2
$Pb_{0,5} SbBi_{0,25}$	31,6	8,1	20,4	60,7	560	1
$Pb_{0,4} SbBi_{0,2}$	15,8	30,9	27,0	23,3	590	2
$Pb_{2,5} SbBi_0$	46,4	9,8	10,9	63,7	560	1
$Pb_{3,2} SbBi_{0,36}$	28,5	9,1	19,4	58,8	560	1
$Pb_{1,5} SbBi_{0,25}$	24,1	8,0	24,4	61,7	560	1

Формула изобретения

Способ получения стильбена или его алкилпроизводных парофазной окислительной дегидродимеризацией толуола или его алкилпроизводных при 500-600°C в присутствии разбавителя - водяного пара и катализатора на основе окиси свинца, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, ис-

20 пользуют катализатор, дополнительно содержащий окись сурьмы или смесь окислов сурьмы и висмута при атомном соотношении Pb:Sb или Pb:Sb:Bi, равном соответственно 0,2-5,1 или 0,2-5:1:0,25-5.

25 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Патент США № 3965206, кл. 260-669, опублик. 22.06.76 (прототип).

Составитель Т. Раевская

Редактор Е. Лушникова

Техред З. Фанта

Корректор Г. Решетник

Заказ 12554

Тираж 446

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