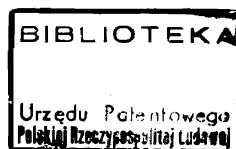


Cofc 15/10

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19146.

Kl. 12 o, 19/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania styrenu.

Zgłoszono 10 września 1930 r.

Udzielono 4 października 1933 r.

Pierwszeństwo: 25 lutego 1930 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Stwierdzono, iż styren ($C_6H_5-CH=CH_2$) oraz jego homologi można otrzymać z dużą wydajnością, traktując alkylowane połączenia aromatyczne, zawierające w alifatycznym łańcuchu bocznym przynajmniej 2 atomy węgla, w postaci par przy podwyższonej temperaturze odpowiednimi katalizatorami. Jako katalizatory nadają się trudno redukujące się tlenki metali lub ich połączenia, jak fosforan chromu, glinian wapnia, węgiel aktywny, żel krzemowy, skorupy gliniane albo mieszaniny tych materiałów. Również siarczki, odpowiadające przytoczonym połączeniom metali, nadają się świetnie jako katalizatory. Niewielkie dodatki połączeń metali,

zdolnych do redukcji w warunkach reakcji, na przykład tlenek cynku, podwyższają często aktywność katalizatorów. Można stosować katalizatory również z korzyścią na nośnikach, jak węgiel aktywny, żel krzemowy. Jako katalizatory można przytoczyć dla przykładu tlenki wapnia, litu, strontu, magnezu, berylu, cyrkonu, wolframu, molibdenu, uranu, albo połączenia metali, jak fosforan chromu, glinian wapnia, chromian magnezu, uranian wapnia. Szczególnie czynnymi są przytoczone katalizatory, jeśli się je uprzednio traktuje w wyższej temperaturze gazami lub parami węglowodorów lub środkami gazowymi wolnymi od węgla. Przy zastosowaniu katalizatorów uprzednio

obrobionych można prowadzić przemianę przy niższych temperaturach, uzyskując przytem lepsze wydajności przy równoczesnem zahamowaniu dzięki niskiej temperaturze reakcyjnej tworzenia się niepożądanych produktów kondensacyjnych. Postępuje się przytem najkorzystniej w ten sposób, iż katalizator ogrzewa się powoli do temperatury reakcji w obecności pary wodnej, azotu lub innego ciała gazowego podobnego. Zwłaszcza korzystnie jest traktować katalizatory, zawierające tlenki, które mogą dawać niższe stopnie utleniania, gazami redukującymi, na przykład wodorem. Korzystnie pracuje się w temperaturach od 500°—700°C, dodając gazu obojętnego, najlepiej dwutlenku węgla albo pary wodnej, poza tem azotu, metanu lub t. p. Reakcję prowadzi się najlepiej w urządzeniach z takiego materiału, który, podobnie jak porcelana albo stop z miedzi i manganu, powstrzymuje wydzielanie się węgla i zapobiega ustaleniu się równowagi gazu wodnego. Przerabiając produkt reakcji, można otrzymać styren najpierw w postaci produktu spolimeryzowanego, z którego uzyskuje się styren lub jego homologi działaniem termicznym. Nieprzerobiony materiał wyjściowy dodaje się ponownie do procesu.

Znany jest sposób Berthelota zamiany etylobenzolu w styren, jednakowoż posługiwano się przytem sposobem wyłącznie termicznym. Sposób taki opisano w patencie niemieckim Nr 476270, według którego przemianę cieplną prowadzi się z określoną szybkością strumienia. Zastosowanie katalizatorów daje zwiększenie wydajności styrenu. Według powyższego patentu wynosi, na przykład, wydajność styrenu 32% w odniesieniu do przerobionego etylobenzolu. Przeliczając w sposób powyższy wydajność styrenu w przedłożonym przypadku, otrzymuje się w przykładzie I, opisanym poniżej, wydajność 69% styrenu, w przykładzie IV nawet 100%-wą wydaj-

ność. Używanie katalizatorów daje przeto przy wytwarzaniu styrenu z alkiylowanych węglowodorów aromatycznych bardzo znaczne korzyści techniczne.

Przykład I. 10 części etylobenzolu i 20 części wody prowadzi się w rurze ze stopu miedzi i manganu w temperaturze 650°C ponad katalizatorem, składającym się z 90% tlenku wapnia i 10% tlenku magnezu, który potraktowano uprzednio etylenem w temperaturze 700°C. Otrzymuje się przy 97% wydajności lekko fluoryzujący brunatny olej, z którego 90% wrze w granicach 125°—160°C, zawierając 33% styrenu. Pozostałe 67% stanowi niezmieniony etylobenzol. Gaz, utworzony w toku reakcji, składa się w przeważnej części z wodoru obok małych ilości metanu.

Przykład II. Izopropylobenzol prowadzi się z dwutlenkiem węgla przy temperaturze 630°—650°C przez rurę porcelanową, wypełnioną kawałkami mieszaniny fosforanu glinowego i tlenku magnezu. Katalizator traktuje się uprzednio parami benzyny przy temperaturze 700°C. Produkt, otrzymany z wydajnością 90%, destyluje w 90% między 130°—170°C i zawiera około 35% styrenu. Pozostałość składa się z niezmienionego izopropylobenzolu obok niewielkiej ilości etylobenzolu. Gaz, utworzony w toku reakcji, składa się w przeważnej swej części z metanu, obok małych ilości wodoru i etylenu.

Przykład III. Olej otrzymany działaniem propylenu na benzol, wrzący między 170°—220°C, traktuje się jak w przykładzie I. Jako katalizator służy żel krzemowy traktowany uprzednio przy 650°C mieszaniną acetylenu i etylenu. Otrzymuje się przy 90% wydajności olej fluoryzujący, wrzący między 140°—240°C. Produkt przeprowadza się drogą polimeryzacji prawie ilościowo w masę podobną do kauczuku.

Przykład IV. Etylobenzol zmieszany z azotem prowadzi się w temperaturze 600°C przez rurę, zawierającą katalizator, otrzy-

many przez redukcję kwasu molibdenowego przy 500°C. Wydajność jest ilościowa, a produkt otrzymany, przezroczysty jak woda, zawiera przeszło 30% styrenu. Pozostałe 70% stanowi niezmienny etylobenzol.

Przykład V. 1000 części dwuetylobenzenu prowadzi się zmieszane z 1000 częściami wody przy 600°C ponad bauksystem. Otrzymuje się z wydajnością 30—40% homologi styrenu, które przez ogrzanie do 150°C łatwo polimeryzują. 90% niespolimeryzowanego kondensatu składa się z niezmiennego dwuetylobenzenu.

Przykład VI. Ponad katalizatorem, składającym się z 50% wagowych tlenku cynkowego, 40% wagowych wodorotlenku glinowego i 10% wagowych tlenku wapniowego, znajdującym się w emaljowanym naczyniu reakcyjnym, prowadzi się przy 620°C mieszaninę par, złożoną z równych części wagowych etylobenzenu i wody, z taką szybkością, że w ciągu 24 godzin przemienia się na 1 l katalizatora 20 kg mieszaniny par. Otrzymuje się przy 98% wydajności produkt przejrzysty, składający się w 50% ze styrenu, podczas gdy pozostałość składa się z niezmiennego etylobenzenu i około 1% produktów kondensacyjnych.

Przykład VII. Ponad katalizatorem, który składa się z 10 części tlenku cynkowego, 1 części tlenku wapnia i 10 części ziemi z Florydy, jako nośnika, prowadzi się w 600°C mieszaninę z równych części izopropylbenzenu i wody z taką szybkością, iż w ciągu 24 godzin przemienia się na 1 litr 12 kg mieszaniny. Otrzymuje się z wydajnością 96—97% produkt, zawierający obok 5% styrenu i 30% α -metylostyrenu 65% niezmiennego izopropylbenzenu oraz małą ilość produktów kondensacyjnych. Gazy odchodzące składają się z wodoru, metanu i dwutlenku węgla.

Przykład VIII. Ponad katalizatorem, składającym się z 2 części wodorotlenku

glinowego, 2 części tlenku cynku i 1 części tlenku chromu, ogrzewanym powoli w strumieniu azotu do temperatury 580°C, prowadzi się mieszaninę par etylobenzenu i wody w stosunku 2 : 1, do której dodano nieco azotu jako gazu prowadzącego. Otrzymuje się przy wydajności 97% produkt zawierający 70% styrenu, pozostałość składa się z niezmiennego etylobenzenu, obok 2—3% produktów skondensowanych.

Gaz końcowy zawiera obok azotu 30% wodoru i 1% metanu. Zamiast etylobenzenu można stosować również jego homologi; z etylonaftalenu otrzymuje się winylonaftalen.

Przykład IX. Ponad tlenkiem molibdenu, jako katalizatorem, rozpostartym na pumeksie, który traktowano wstępnie w ciągu 24 godzin przez ogrzanie w strumieniu wodoru od 250°—600°C, prowadzi się przy 580°C mieszaninę etylobenzenu i azotu; działanie jest praktycznie takie same, jak w przykładzie VIII.

Przykład X. Ponad katalizatorem z tlenku cynku, który wstępnie traktowano parą wodną, prowadzi się w temperaturze 550°—600°C mieszaninę par, złożoną z 1000 g etylotoluenu i 1000 g wody. Działanie jest praktycznie takie same, jak w przykładzie VIII. Produkcja styrenu wynosi około 1½ objętości masy kontaktowej na dobę.

Przykład XI. Ponad katalizatorem, składającym się z węgla aktywnego, napojonego 5% wodorotlenku litu, który ogrzewano w strumieniu azotu, prowadzi się mieszaninę par etylobenzenu i wody. Otrzymuje się przy dobrym wyzyskaniu miejsca i czasu styren obok niezmiennego etylobenzenu.

Przykład XII. Ponad katalizatorem z wydzielonego wodorotlenku glinowego i tlenku cynkowego, który traktowano wstępnie, jak w przykładzie VIII, prowadzi się parę etylonaftalenu. Otrzymuje się winylonaftalen obok niezmiennego materiału wyjściowego.

Przykład XIII. Ponad bauksytem, który traktowano wstępnie parą wodną przy 500°C, prowadzi się przy 550°—600°C mieszaninę etylobenzenu i pary wodnej w stosunku 1 : 1. Otrzymuje się z wydajnością 95% produkt, który zawiera do 70% styrenu obok niezmiennionego etylobenzenu i około 2—3% wyżej skondensowanych węglowodorów.

Przykład XIV. Ponad katalizatorem z węgla aktywnego, aktywowanego kwasem fosforowym i traktowanym wstępnie parą wodną przy 500°—600°C, prowadzi się przy 530°—600°C mieszaninę etylobenzenu i parę wodną w stosunku 2 : 1. Otrzymuje się z wydajnością około 95% produkt, zawierający 50% styrenu, obok niezmiennionego etylobenzenu i mniejszej ilości wyżej wrzających produktów kondensacyjnych.

Przykład XV. Mieszaninę par, złożoną z 2 części wagowych etylobenzenu i 1 części wagowej wody, prowadzi się przy 600°C ponad katalizatorem, składającym się z równych części tlenku wolframu, tlenku cynku i tlenku glinu i ziemi z Florydy, który przed użyciem ogrzewano powoli w strumieniu pary wodnej do 580°—620°C z taką szybkością, że w ciągu 20 godzin na 1 l katalizatora przemienia się 3 kg wspomnianej mieszaniny. Obok niezmiennionego etylobenzenu otrzymuje się styren w takiej samej wydajności, jak w przykładzie VIII. Katalizator zachowuje swoją aktywność dłuższy czas i może być działaniem pary wodnej lub dwutlenku węgla przy temperaturach powyżej 300° z łatwością regenerowany.

Przykład XVI. Mieszaninę, złożoną z 1000 g par etylobenzenu i 1000 litrów azotu prowadzi się przy 600°C ponad katalizatorem, uzyskanym przez osadzenie 1 części

siarczku molibdenu na 5 częściach wodorotlenku glinu albo ziemi z Florydy i ogrzany następnie do 300°C, a wreszcie w strumieniu wodoru albo amonjaku do 600°C. Przez przepuszczenie wyżej przytoczonej mieszaniny par na 1 litr katalizatora w ciągu 24 godzin otrzymuje się produkt reakcji, zawierający 30% styrenu i 70% etylobenzenu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania styrenu oraz jego homologów z alkiłowanych węglowodorów aromatycznych, zawierających co najmniej jeden łańcuch boczny alifatyczny, składający się co najmniej z dwóch atomów węgla, przez odwodornianie w podwyższonej temperaturze w postaci par, ewentualnie wraz z dodanymi gazami obojętnymi, znamienny tem, że odwodornianie prowadzi się w obecności katalizatorów takich, jak trudno redukujące się tlenki metali, fosforan chromu, glinian wapnia, chromian manganu, uranian wapnia, węgiel aktywny, żel krzemowy, glinka lub ich mieszaniny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizatory traktuje się wstępnie przy podwyższonej temperaturze gazami lub parami niskowrzących węglowodorów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizatory traktuje się przy podwyższonej temperaturze gazami wolnymi od połączeń węgla, jak azot, amonjak, para wodna, wodór.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.