



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

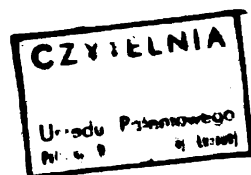
Int. Cl.³ C07C 15/46
C07C 5/48

Zgłoszono: 23.11.79 (P. 219896)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 22.09.80

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1982



Twórcy wynalazku: Maria Sopa, Ryszard Fiedorow, Krystyna Nowińska,
Wiesław Przystajko, Maria Wojciechowska, Włodzimierz Kania

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza.
Poznań (Polska)

Sposób otrzymywania styrenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania styrenu, stanowiącego ważny półprodukt do produkcji polimerów, na drodze katalitycznego odwodornienia etylobenzenu w obecności powietrza.

Znane sposoby otrzymywania styrenu i obecnie w przemyśle stosowane, polegają na nieutleniającym odwodornieniu etylobenzenu w obecności katalizatorów, zawierających tlenki żelaza, potasu, krzemu, wapnia i glinu. Procesy tego rodzaju są endotermiczne i przebiegają w temperaturze rzędu 600°C. przy czym nośnikiem dostarczonego ciepła jest para wodna.

Znane są również sposoby otrzymywania styrenu na drodze utleniającego uwodornienia etylobenzenu w obecności katalizatora i powietrza. Procesy utleniające, charakteryzujące się zwiększoną wydajnością otrzymywania styrenu, są procesami egzotermicznymi i zachodzą w temperaturze o około 100°C niższej od temperatury w procesach nieutleniających.

Rozwiązania takie są znane z radzieckiego opisu patentowego nr 321087, według którego sposób otrzymywania styrenu polega na utleniającym odwodornieniu etylobenzenu przy użyciu katalizatora γ -tlenku glinu, przy stosunku etylobenzenu do powietrza, jak 1 do 6 z szybkością objętościową podawania mieszaniny reagentów 1400–1800 na godzinę, w temperaturze reakcji 400–500°C. Najwyższa wydajność styrenu, osiągnięta wymienionym sposobem, wynosi 53,1% a odpowiednia selektywność 86%.

Inny sposób jest przedstawiony w radzieckim opisie patentowym nr 308996, który polega na prowadzeniu procesu w warunkach podobnych do wyżej opisanego rozwiązania, z tym jednak, że stosowanym katalizatorem jest γ -tlenek glinu, modyfikowany kwasami fosforowym i siarkowym. Modyfikacja katalizatora prowadzi do podwyższenia wydajności, która osiąga najwyższą wartość 64% przy odpowiadającej temu selektywności 88% dla przypadku katalizatora γ -tlenku glinu modyfikowanego 0,5 n kwasem ortofosforowym.

Sposób według wynalazku, zmierza do osiągnięcia większych wydajności otrzymywania styrenu na drodze zmian warunków procesu i stosowanego katalizatora.

Sposób według wynalazku polega na otrzymywaniu styrenu na drodze utleniającego odwodornienia etylobenzenu na katalizatorze glinowym.

Istotą sposobu jest poddawanie gazowej mieszaniny reakcyjnej, składającej się z etylobenzenu i powietrza w stosunku 1:6–1:3, korzystnie 1:4,4, odwodornienia na katalizatorze, stanowiącym mieszaninę faz κ, δ, θ -tlenku glinu impregnowanego kwasem borowym, użytym w ilości 4–12% wagowych w przeliczeniu na tlenek borowy, korzystnie w ilości 6–10% wagowych. Proces prowadzi się w temperaturze 470–520°C korzystnie 500°C z prędkością objętościową przepływu mieszaniny reakcyjnej 3300–3800 na godzinę.

Cel według wynalazku został osiągnięty i sposób ten wyróżnia się zasadniczą zaletą, jaką jest znacznie wyższa wydajność otrzymywania styrenu w porównaniu z dotychczas osiąganymi. Efekt ten jest wynikiem opracowanego składu mieszaniny reakcyjnej, która jest uboższa w tlen oraz zastosowanego katalizatora, składającego się z mieszaniny faz κ, δ, θ -tlenku glinu i połączeń boru, pozwalającego na większe obciążenia, wyrażające się szybkością objętościową przepływu mieszaniny.

Sposób według wynalazku jest zilustrowany podanymi poniżej przykładami oraz załączonym tabelarycznym zestawieniem warunków procesu i osiągniętych wydajności styrenu w porównaniu z innymi sposobami. W tablicy w pozycji 1 przytoczono dane bezpośrednio wzięte i wyliczone według opisu patentowego radzieckiego nr 321087, w którym stosunek etylobenzenu do powietrza wynosi 1:6, szybkość podawania etylobenzenu 9,4 mmol/g · h, a proces prowadzony jest na katalizatorze γ -tlenku glinu, otrzymując wydajność styrenu 47%, co odpowiada 4,4 mmol/g · h. W pozycji 2 tablicy są w ten sam sposób przytoczone dane o sposobie według radzieckiego opisu patentowego nr 308996, w którym stosunek etylobenzenu do powietrza wynosi 1:6, szybkość podawania etylobenzenu 9,4 mmol/g · h, a proces prowadzony jest na katalizatorze γ -tlenku glinu, modyfikowanym kwasem fosforowym, otrzymując wydajność styrenu 64%, co odpowiada 6,0 mmol/g · h.

W pozycjach 3-7 są przytoczone rozwiązania według wynalazku z tym, że pod pozycją jest przedstawiony sposób, dla którego stosunek etylobenzenu do powietrza wynosi 1:6, szybkość podawania etylobenzenu 29,1 mmol/g · h, co odpowiada szybkości objętościowej około 3107_h^{-1} , a proces jest prowadzony na katalizatorze — mieszaninie faz κ, δ, θ -tlenku glinu i otrzymane wydajności styrenu wynoszą 42,7%, co odpowiada 12,4 mmol/g · h.

Pozycja 4 tablicy odpowiada przykładowi procesu prowadzonemu w następujących warunkach. Stosunek etylobenzenu do powietrza wynosił 1:4,4 szybkość podawania etylobenzenu 39,4 mmol/g · h, co odpowiada szybkości objętościowej mieszaniny 3333_h^{-1} , katalizator — mieszaniny faz κ, δ, θ -tlenku glinu. Otrzymana wydajność wynosi 50,2%, co odpowiada 19,9 mmol/g · h.

Natomiast w pozycjach 5, 6 i 7 tabeli są przytoczone dane z przedstawionych przykładów realizacji sposobu według wynalazku.

Przykład I. Do reaktora wprowadzono mieszaninę etylobenzenu i powietrza o stosunku 1 do 4,4 z szybkością objętościową 3333 na godzinę, co odpowiada 39,6 mmoli etylobenzenu na 1 gram katalizatora w czasie 1 godziny. Proces odwodornienia prowadzono w temperaturze 500°C na katalizatorze, składającym się z κ, δ, θ -tlenku glinu i połączeń boru, przy czym stosunek atomowy boru do glinu wynosił 0,1. W wyniku takiego procesu uzyskano konwersję całkowitą 77,0% i wydajność styrenu 68%, co odpowiada 26,9 mmol/g · h. Selektowność w kierunku styrenu wynosiła 88,3%.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I z tym jednak, że stosunek atomowy boru do glinu wynosił 0,15, uzyskano konwersję całkowitą 74% i wydajność styrenu 64,9% co odpowiada 25,7 mmol/g · h. Selektowność wyniosła 87,7%.

Przykład III. Postępując, jak w przykładzie I z tą różnicą, że szybkość objętościowa substratu wynosi 3800 na godzinę, co odpowiada 45,2 mola etylobenzenu na 1 g katalizatora w czasie godziny, uzyskano konwersję całkowitą 64,1% i wydajność styrenu 55,1%, co odpowiada 24,9 mmol/g · h. Selektowność wyniosła 86%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania styrenu przez utleniające odwodornienie etylobenzenu na katalizatorze glinowym, **znamienny tym**, że gazową mieszaninę reakcyjną, składającą się z etylobenzenu i powietrza w stosunku 1:6-1:3 poddaje się odwodornieniu w obecności katalizatora, stanowiącego mieszaninę faz κ, δ, θ -tlenku glinu, impregnowanego kwasem borowym, użytym w ilości 4-12% w przeliczeniu na tlenek borowy, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 470-520°C z szybkością objętościową przepływu mieszaniny reakcyjnej 3300-3800 na godzinę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się mieszaninę stanowiącą etylobenzen i powietrze w stosunku 1:4,4 na katalizatorze, stanowiącym mieszaninę faz κ, δ, θ -tlenku glinu, impregnowanego kwasem borowym w ilości 6-10% w przeliczeniu na tlenek borowy, w temperaturze 500°C.

T a b l i c a

Wydajność i selektywność procesu utleniającego odwodnienia etylobenzenu na różnych katalizatorach (temperatura procesu 500°C)

Katalizator	Stosunek etylobenzenu do powietrza	Szybkość podawania etylobenzenu mmol/g.h	Konwersja całkowita (%)	Wydajność (%)				Selektywność do styrenu (%)	Wydajność styrenu mmol/g.h
				CO	CO ₂	benzenu	styren		
1. -Al ₂ O ₃ wg opisu patentowego radzieckiego nr 321087	1 : 6	9,4	57,1	4,1	6,0	—	47,0	83,0	4,4
2. -Al ₂ O ₃ + kwas fosforowy wg opisu patentowego radzieckiego nr 308996	1 : 6	9,4	73,5	3,6	5,9	—	64,0	88,0	6,0
3. $\text{K}, \delta, \Theta - \text{Al}_2\text{O}_3$	1 : 6	29,1	54,6	4,7	7,2	—	42,7	78,3	12,4
4. $\text{K}, \delta, \Theta - \text{Al}_2\text{O}_3$	1 : 4,4	39,6	58,7	2,4	5,8	0,3	50,2	85,6	19,9
5. $\text{K}, \delta, \Theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ + kwas borowy (B)Al = 0,1	1 : 4,4	39,6	77,0	3,8	4,7	0,5	68,0	88,3	26,9
6. $\text{K}, \delta, \Theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ + kwas borowy (B)Al = 0,15)	1 : 4,4	39,6	74,0	3,8	4,7	0,6	64,9	87,7	25,7
7. $\text{K}, \delta, \Theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ + kwas borowy (B)Al = 0,1)	1 : 4,4	45,2	64,1	3,5	5,0	0,5	55,1	86,0	24,9