



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 162677

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 283476

⑤① IntCl⁵:
C07C 15/46
C07C 5/333

㉑ Data zgłoszenia: 25.01.1990

CZYTELNIK
0602LL

⑤④

Sposób otrzymywania styrenu

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
29.10.1990 BUP 22/90

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.1993 WUP 12/93

⑦③ Uprawniony z patentu:
Polska Akademia Nauk, Instytut Niskich Tem-
peratur i Badań Strukturalnych
im. W.Trzebiatowskiego, Wrocław, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Waldemar Oganowski, Wrocław, PL
Roman Klimkiewicz, Wrocław, PL

⑤⑦ Sposób otrzymywania styrenu przez odwodornienie etylobenzenu w temperaturze 480-550°C w obecności tlenu, wody i katalizatora tlenkowego wanadowo - magnezowego, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę w stanie gazowym etylobenzenu, tlenu i wody w stosunku objętościowym 1:1 ÷ 2,5:15 ÷ 22, korzystnie 1:1,2:20, przy czym proces prowadzi się z szybkością przepływu mieszaniny reakcyjnej od 15000 do 46000 h⁻¹.

SPOSÓB OTRZYMYWANIA STYRENU

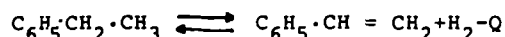
Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania styrenu przez odwodornienie etylobenzenu w temperaturze 480-550°C w obecności tlenu, wody i katalizatora tlenkowego wanadowo-magnezowego, z n a m i e n - n y t y m, że stosuje się mieszaninę w stanie gazowym etylobenzenu, tlenu i wody w stosunku objętościowym 1:1+2,5:15+22, korzystnie 1:1,2:20, przy czym proces prowadzi się z szybkością przepływu mieszaniny reakcyjnej od 15000 do 46000 h⁻¹.

* * *

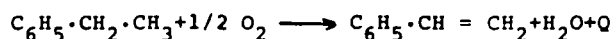
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania styrenu przez odwodornienie etylobenzenu w obecności tlenu cząsteczkowego, jako akceptora, i katalizatora tlenkowego wanadowo-magnezowego.

Powszechnie znany jest i stosowany sposób otrzymywania styrenu, polegający na równowagowym katalitycznym odwodornieniu etylobenzenu według równania:



Proces ten wymaga dużej ilości ciepła, którego nośnikiem jest przegrzana para wodna do temperatury 750°C, przy czym reakcja prowadzona jest w temperaturze 550-650°C.

Znany jest także sposób otrzymywania styrenu na drodze odwodornienia etylobenzenu w obecności tlenu i katalizatora. Reakcja zachodzi w fazie gazowej w temperaturze 450-550°C według równania:



Proces ten charakteryzuje wyższa wydajność otrzymywania styrenu, a reakcja po zainicjowaniu nie wymaga ciepła z zewnątrz. Znany jest on z radzieckiego opisu patentowego nr 189837, którego rozwiązanie polega na kontaktowaniu mieszaniny etylobenzenu i powietrza z katalizatorem. Jako katalizatory stosowane są molibdeniany żelaza lub magnezu. Reakcję prowadzi się z szybkością podawania etylobenzenu w stanie gazowym 0,6-0,7 dm³ na dm³ katalizatora na godzinę i przy stosunku objętościowym etylobenzenu do powietrza 1 do 6-7. Uzyskuje się wydajność styrenu 40 do 52% z selektywnością przemiany do syterenu 78 do 82%.

Bardziej efektywne sposoby przedstawione są w opisach patentów USA nr 3 917 732, 3 923 916 i 3 957 897. W tym przypadku, jako katalizatory, stosowane są pirofosforany magnezu i niklu. W temperaturze około 530°C i przy szybkości podawania mieszaniny reakcyjnej 360h⁻¹ uzyskuje się konwersję całkowitą etylobenzenu odpowiednio 70,2, 65,3 i 70,5% oraz selektywność 90,2, 89,9 i 92,8%. Inne rozwiązania przedstawione są w polskim opisie patentowym nr 116239. Zawarty w nim sposób polega na utleniającym odwodornieniu etylobenzenu w obecności katalizatora, stanowiącego mieszaninę faz α, δ, θ - Al₂O₃ impregnowanego kwasem borowym. Reakcja zachodzi w temperaturze 470-520°C, przy szybkości podawania mieszaniny reakcyjnej 3300-3800 h⁻¹ i przy stosunku objętościowym etylobenzenu do powietrza od 1 do 6 do 1 do 3. Wydajność styrenu wynosi 42,7 do 68,0%, a selektywność przemiany do styrenu 78,3-88,3%. Natomiast w innym polskim patencie nr 124 995, dotyczącym katalizatora, w przykładzie wykorzystania podany jest sposób otrzymywania styrenu przez odwodornienie etylobenzenu w obecności tlenu i wody. Polega on na kontaktowaniu mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem wanadowo-magnezowym, zawierającym aktywatory w postaci tlenków kobaltu, żelaza lub niklu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 520-540°C, przy szybkości podawania etylobenzenu, wody i powietrza rozcieńczonego azotem odpowiednio 0,7+1,0 h⁻¹, 1,4 h⁻¹ i 650+2900 h⁻¹, co daje szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej od 2500 do 4800 h⁻¹. Stosunek

molowy etylobenzenu do tlenu i wody wynosi 1:1,5:8. W tych warunkach otrzymuje się styren z wydajnością 82-85% i selektywnością 92%, co odpowiada wydajności styrenu $6,8,5 \cdot 10^{-3}$ mol/g h. Celem wynalazku jest osiągnięcie lepszych wyników w procesie otrzymywania styrenu i w typowej temperaturze, na drodze utleniającego odwodornienia etylobenzenu na katalizatorze tlenkowym wanadowo-magnezowym.

Istotą sposobu według wynalazku jest podawanie gazowej mieszaniny reakcyjnej, składającej się z etylobenzenu, tlenu i wody w stosunku 1:1,2,5:15:22, korzystnie w stosunku 1:1,2:20. Proces prowadzi się z prędkością przepływu mieszaniny reakcyjnej od 15000 do 46000 h⁻¹. Skutkiem stosowania tej metody jest około pięciokrotny wzrost wydajności styrenu, w porównaniu z dotychczasowym procesem odwodornienia etylobenzenu w obecności wody i tlenu.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w podanych poniżej przykładach oraz w dołączonym tabelarycznym zestawieniu warunków prowadzenia procesów i uzyskanych wydajności styrenu. W tabeli: w poz. 1 przedstawiono wyniki z patentu radzieckiego nr 189 837,

- w poz. 2 przytoczono wyniki z patentu USA nr 3 957 897,
- w poz. 3 zawarte są wyniki z patentu polskiego nr 116 239,
- w poz. 4 opisano wyniki z polskiego patentu nr 124 995,
- pozycje 5,6,7,8,9 przedstawiają dane z przytoczonych poniżej przykładów.

P r z y k ł a d I. Mieszaninę etylobenzenu, tlenu i pary wodnej, której skład molowy wynosił 1:1,2:20, przepuszczano przez katalizator, zawierający V₂O₅ osadzony na tlenku magnezu i dodatek aktywatora w postaci tlenku kobaltu. Próbkę katalizatora rozcieńczoną w stosunku 1:2 materiałem inertnym umieszczono w dolnej części reaktora kwarcowego o średnicy 24 mm i wysokości 320 mm. Pozostałą przestrzeń wypełniono ziarnami kwarcowymi o granulacji 4-5 mm. Etylobenzen podawano za pomocą mikropompy dozującej z szybkością 1,5 dm³/g h, wyrażoną jako objętość etylobenzenu gazowego w warunkach normalnych, parę wodną wprowadzono w ilości 34 dm³/g h, a powietrze z szybkością 8,0 - 18,0 dm³/g h. Reagenty ulegały wymieszaniu w górnej części reaktora, spełniającej rolę odparownika i mieszalnika. Reakcję prowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym. Doświadczenia wykonywano po upływie 2 godzin od czasu zainicjowania reakcji, po ustabilizowaniu się aktywności katalizatora. Produkty reakcji zawierające benzen, toluen, etylobenzen, styren, CO, CO₂ i N₂ analizowano za pomocą chromatografu gazowego. W temperaturze 530°C przy szybkości podawania mieszaniny reakcyjnej 19910 h⁻¹, co odpowiada szybkości podawania etylobenzenu, $6,3 \cdot 10^{-2}$ mol/g h, uzyskano konwersję całkowitą etylobenzenu 55,9% i selektywność przemiany do styrenu 92%, co odpowiada wydajności styrenu $3,27 \cdot 10^{-2}$ mol/g h.

P r z y k ł a d II. Postępując podobnie, jak w przykładzie I, w temperaturze 530°C, przy szybkości przepływu mieszaniny reakcyjnej 32510 h⁻¹, co odpowiada szybkości podawania etylobenzenu 5,5 mol/g h, w której stosunek objętościowy etylobenzenu do tlenu i do pary wodnej wynosił 1:2,3:20,3 otrzymano konwersję etylobenzenu 63,2%, z selektywnością przemiany 90,5%, co odpowiada wydajności styrenu $3,2 \cdot 10^{-2}$ mol/g h.

P r z y k ł a d III. Postępując analogicznie, jak w przykładach I i II, w temperaturze 525°C, przy szybkości mieszaniny reakcyjnej 33949 h⁻¹ - $4 \cdot 10^{-2}$ mol/g h etylobenzenu, przy stosunku etylobenzenu do tlenu i do wody 1:2,4:20,3 uzyskano konwersję całkowitą etylobenzenu 84,2%, z selektywnością 89,2%, co odpowiada wydajności styrenu $3,0 \cdot 10^{-2}$ mol/g h.

P r z y k ł a d IV. Postępując podobnie, jak w poprzednich przykładach, przy czym użyto katalizator wanadowo-magnezowy aktywowany tlenkiem niklu, w temperaturze 520°C, przy szybkości przepływu mieszaniny reakcyjnej 30070 h⁻¹, co odpowiada szybkości podawania etylobenzenu $5,4 \cdot 10^{-2}$ mol/g h, przy stosunku etylobenzenu do tlenu i do wody 1:2,2:17, uzyskano konwersję całkowitą etylobenzenu 80% i selektywność przemiany do styrenu 90%, co odpowiada wydajności styrenu $3,9 \cdot 10^{-2}$ mol/g h.

P r z y k ł a d V. Postępując podobnie w temperaturze 530°C, przy szybkości przepływu mieszaniny 32034 h⁻¹, co odpowiada szybkości podawania etylobenzenu $5,3 \cdot 10^{-2}$ mol/g h, przy stosunku objętościowym etylobenzenu, wody i tlenu 1:2,1:19,8 uzyskano w obecności katalizatora wanadowo-magnezowego aktywowanego tlenku żelaza konwersję całkowitą etylobenzenu 71,9% i selektywność przemiany do styrenu 89,6%, a zatem wydajność styrenu $3,8 \cdot 10^{-2}$ mol/g h.

T a b e l a

Poz.	Katalizator	Temp. °C	Konwersja całkowita etylobenzenu %	Selektywność przemiany do styrenu %	Obciążenie katalizatora etylobenzenem mol/g h	Wydajność styrenu mol/g h	Stosunek objętościowy etylobenzenu, tlenu i wody
1.	Molidbenowo-magnezowy wg pat. nr 189837	500	63,5	82,0	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	1,3:1,5
2.	$Mg_2P_2O_7$ wg pat. nr 3957897	532	70,5	92,8	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$0,97 \cdot 10^{-3}$	1:1
3.	Al_2O_3 według pat. nr 116239	500	77,0	88,0	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	1:1
4.	V_2O_5 , CoO/MgO wg pat. nr 124995	520	92,0	93,0	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1:1,5:8
5.	V_2O_5 , CoO/MgO	530	55,9	92,0	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	1:1,2:20
6.	V_2O_5 , CoO/MgO	530	63,2	90,5	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1:2,3:20,5
7.	V_2O_5 , CoO/MgO	525	84,2	89,2	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1:2,4:20,3
8.	V_2O_5 , NiO/MgO	520	80,0	90,0	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	1:2,2:17
9.	V_2O_5 , Fe_2O_3 /MgO	530	71,9	89,6	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1:2,1:19,8