



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38189 (13) A

(51) 7 C07C5/333, C07C5/48, C07C15/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СТИРОЛУ

(21) 2000063269

(22) 06.06.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Жизневський Вячеслав Михайлович, Цибух Роман Дарійович, Гуменецький Володимир Васильович

(73) Державний університет "Львівська політехніка"
(57) Спосіб одержання стиролу окислювальним дегідруванням етилбензолу киснем повітря в присутності каталізатора, який відрізняється тим, що процес окислювального дегідрування здійснюють при температурі 360° - 380°C, а як каталізатор використовують каталізатор складу $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0,01-0,25}$

Винахід належить до галузі органічної хімії, способів одержання ароматичних ненасичених вуглеводнів, зокрема, стиролу (СТ), який може застосовуватися як мономер для синтезу полістирольних пластмас та каучуків.

Відомий спосіб одержання стиролу окислювальним дегідруванням етилбензолу (ЕБ) киснем повітря [О. К. Богданова, И. П. Беломестных, Н.В. Войкина, А. А. Баландин. Нефтехимия. Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол. Том VII., № 4, 1967, с.544-547] на залізо-молібденовому каталізаторі при 500 - 520°C, об'ємній швидкості подачі етилбензолу 600 - 800 мл/год і розбавленні киснем повітря в мольному співвідношенні 1:1,3. При цьому вихід стиролу складав 40 - 45%. В довготривалому досліді протягом 120 годин в тих самих умовах стирол отримували з виходом 40 - 42% на пропущений ЕБ при селективності за СТ 79 - 80%.

Відомий спосіб одержання стиролу окислювальним дегідруванням ЕБ киснем повітря в присутності каталізатора [И. П. Беломестных, О. К. Богданова, М. С. Кузнецова, Н. И. Торсунова. Окислительное дегидрирование этилбензола. Нефтехимия. Том XI., № 5, 1971, с. 627-629]. У способі використовують окисно-молібденовий каталізатор з додаванням оксиду магнію при 393 - 410°C. При ступені розведення реакційної суміші киснем у мольному співвідношенні не вище від 1:1,2 - 1,3 вихід стиролу на розкладений етилбензол складав від 94 до 96%. Із збільшенням розведення до 1:1,7 підвищувався вихід на пропущений етилбензол, а на розкладений зменшувався до 87%.

Але проведення даного процесу в умовах високих температур суттєво ускладнює технологію та вимагає великих енергозатрат. А неповна конверсія етилбензолу обумовлює необхідність його рециркуляції.

В основу винаходу поставлено задачу: вдосконалити спосіб одержання стиролу, в якому використання нового каталізатора при більш низькій температурі, дало б можливість за рахунок підвищення конверсії етилбензолу здійснювати процес з високим виходом без рециркуляції етилбензолу.

Поставлене завдання вирішується тим, що в запропонованому способі одержання стиролу окислювальним дегідруванням етилбензолу киснем повітря в присутності каталізатора, згідно з винаходом, окислювальне дегідрування здійснюють при температурі 360 - 380°C, а як каталізатор використовують оксидний каталізатор складу $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0,01-0,25}$.

Здійснення процесу у вказаних умовах забезпечує повну конверсію етилбензолу за один прохід, що дозволяє здійснювати процес без рециркуляції при високому виході стиролу, високій селективності процесу та більш низькій температурі реакції.

Окислювальне дегідрування здійснювали повітрям. Етилбензол випаровувався у випарнику і змішувався з потоком повітря. Суміш проходила крізь трубку реактора з гранулами каталізатора. Трубка монтувалась вертикально і реагенти рухалися знизу вгору. Склад продуктів реакції визначали методом ГРХ.

Для здійснення процесу були використані:

- етилбензол - марки хч.;
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - ГОСТ 3765-72, марки хч.;
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - марки ч.;
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - ГОСТ 41101-75 с изм. №1, марки ч.;
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ - ГОСТ 11841 -66, марки ч.

Приклад 1. Приготування каталізатора.

В дистильованій воді розчиняють при 353 К 5,21 г гексамолібдату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Окремо розчиняють 11,82 г нітрату заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 5,09 г нітрату вісмуту $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для повного розчинення нітрату Bi^{3+} в розчин по краплях додають азотну кислоту. Отриману суміш нітратів та 0,01 г гідроксиду алюмінію - $\text{Al}(\text{OH})_3$ повільно при постійному перемішуванні вносять в розчин солі молібдену, і випарюють на водяній бані з періодичним перемішуванням. Потім сушать при 423 К протягом 3 годин і прожарюють 5 годин при 723К. Отриманий катализатор розтирають до тонкодисперсного стану, зволожують до пастоподібного стану і формують в "хробачки", які сушать 12 годин на повітрі, потім в сушильній шафі, піднімаючи за 4 години температуру до 453К; витримують 1 годину при цій температурі, прожарюють 5 годин при 723К, і подрібнюють до розмірів 2 - 4 мм. Потім активують при 673К реакційною сумішшю (5 мол. % ЕБ в повітрі) до

постійної активності. Одержаний оксидний катализатор з атомним співвідношенням $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0,01}$.

Аналогічно отримані зразки оксидних катализаторів з атомарним окладом та питомою поверхнею:

$\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0,01}$ - 6,8 м ² /г	I
$\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0,1}$ - 10,3 м ² /г	II
$\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0,25}$ - 13,5 м ² /г	III
$\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0,35}$ - 18,4 м ² /г	IV

Приклад 2. У реактор завантажують 3 г катализатора складу $\text{Fe}_2\text{Bi}_{1,0}\text{Mo}_2\text{Al}_{0,01}$ та подають реакційну газову суміш 5 мол.% ЕБ у повітрі з об'ємною швидкістю 0,56 см³/с. Температура в зерні катализатора була 340°C. При цьому досягалася конверсія ЕБ за один прохід 22,6%, вихід СТ 17,6% (на поданий ЕБ) при селективності за СТ 78,0% (див. приклад № 1 в табл.). В аналогічних умовах проводилися досліди з катализаторами складу II - IV. Результати експериментів подані в таблиці.

Таблиця

№	Катализатор	Температура, °C	Конверсія етил-бензолу, %	Селективність за стиролом, %	Вихід стиролу, %
1	I	340	22,6	78,0	17,6
2		360	60,3	83,7	50,5
3		380	95,4	86,3	82,3
4	II	340	26,3	91,3	24,0
5		360	65,5	91,6	60,0
6		380	97,2	94,2	91,6
7	III	340	62,2	59,6	37,1
8		360	57,4	95,4	54,8
9		380	100	98,5	98,5
10	IV	340	44,6	60,9	27,2
11		360	60,3	72,0	43,4
12		380	70,4	76,7	54,0

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22