



(51) МПК
C07C 15/46 (2006.01)
C07C 1/207 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012124354/04, 13.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.06.2012

(45) Опубликовано: 20.06.2013 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: WO 1998032719 A1, 30.07.1998. RU 2315760
 C2, 27.01.2008. SU 1330958 A1, 20.02.1998. SU
 1309518 A1, 20.05.1995.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Академика
 Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
 Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

**Аникеев Владимир Ильич (RU),
 Сивцев Владислав Петрович (RU),
 Волчо Константин Петрович (RU),
 Салахутдинов Нариман Фаридович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт катализа им.
 Г.К. Борескова Сибирского отделения
 Российской академии наук (ИК СО РАН)
 (RU),
 Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Новосибирский институт
 органической химии им. Н.Н. Ворожцова
 Сибирского отделения Российской академии
 наук (НИОХ СО РАН) (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения стирола каталитическим превращением соответствующего ацетофенона в реакторе проточного типа. Способ характеризуется тем, что процесс осуществляют в сверхкритическом двухкомпонентном растворителе с

использованием гетерогенного гранулированного катализатора - оксида алюминия Al_2O_3 . Использование настоящего способа позволяет получать стирол с высокой производительностью в непрерывном режиме за время контакта в несколько минут. 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.

RU 2 485 085 C1

RU 2 485 085 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 15/46 (2006.01)
C07C 1/207 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012124354/04, 13.06.2012**

(24) Effective date for property rights:
13.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: **13.06.2012**

(45) Date of publication: **20.06.2013 Bull. 17**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Anikeev Vladimir Il'ich (RU),
Sivtsev Vladislav Petrovich (RU),
Volcho Konstantin Petrovich (RU),
Salakhutdinov Nariman Faridovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut kataliza im. G.K.
Boreskova Sibirskogo otdelenija Rossijskoj
akademii nauk (IK SO RAN) (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Novosibirskij institut
organicheskoj khimii im. N.N. Vorozhtsova
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk
(NIOKh SO RAN) (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING STYRENE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing styrene by catalytic conversion of the corresponding acetophenone in a flow reactor. The method is characterised by that the process is carried out in a supercritical two-component solvent

using a heterogeneous granular catalyst - aluminium oxide Al_2O_3 .

EFFECT: use of the present method enables to obtain styrene with high output continuously over a contact time of several minutes.

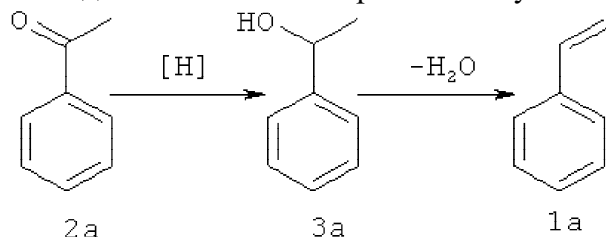
2 cl, 2 tbl, 2 ex

Изобретение относится к области синтеза органических соединений, а именно к способам их получения в новых реакционных средах-растворителях с участием гетерогенных катализаторов, выбору условий проведения реакций, в частности получению стирола и его пара-замещенных производных из соответствующих ацетофенонов.

Стирол 1а является одним из наиболее широко применяемых мономеров в синтезе различных типов полимеров (Н.А.Платэ, Е.В.Сливинский. Основы химии и технологии мономеров. Москва. Издательство «Наука». 2002, с.212).

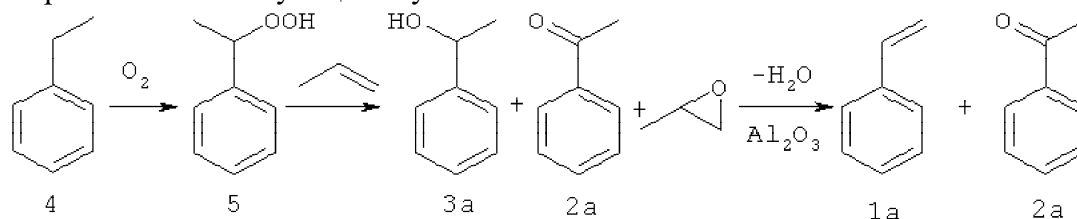
Один из эффективных способов получения высокочистого стирола 1а включает в себя превращение ацетофенона 2а в 1-фенилэтанол (метилфенилкарбинол) 3а с последующей дегидратацией.

Недостатком этого варианта получения стирола является его двухстадийность.



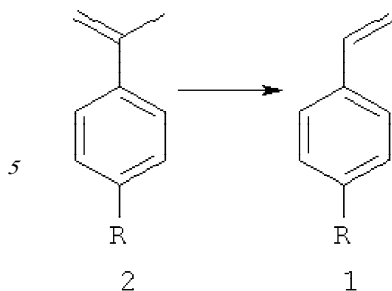
Значительная часть стирола в промышленных условиях производится из этилбензола одновременно с синтезом пропиленоксида. Этот процесс включает в себя следующие стадии: 1) реакцию этилбензола 4 с кислородом, ведущую к образованию гидропероксида этилбензола 5; 2) реакцию полученного гидропероксида 5 с пропеном в присутствии катализатора с получением 1-фенилэтанола 3а, синтезированный таким образом 1-фенилэтанол 3а содержит в качестве примеси более 10% ацетофенона 2а; 3) дегидратацию 1-фенилэтанола 3а в стирол 1а в газовой фазе в присутствии катализатора, обычно Al_2O_3 , примесь ацетофенона 2а при этом остается незатронутой, стирол 1а отделяется от ацетофенона 2а перегонкой (J. van Broekhoven, С.Мesters. Process for the preparation of styrene. Заявка WO 2004076389, 2004).

В качестве недостатка этого пути получения стирола 1а можно отметить образование существенного количества ацетофенона 2а, который не превращается в стирол 1а в используемых условиях.



Известен метод одностадийного получения стирола 1а из ацетофенона 2а (W.M.Quattlebaum, W.T. Toussaint, J.T. Dunn. Deoxygenation of certain aldehydes and ketones: preparation of butadiene and styrene. J. Am. Chem. Soc, 1947, 69 (3), pp. 593-599), принятый нами за прототип. Превращение ацетофенона 2а осуществляется в присутствии диоксида кремния SiO_2 в реакторе проточного типа при $350^\circ C$ и времени контакта более 3.5 ч, выход стирола 1а составляет 29%. Недостатками этого метода являются низкий выход целевого продукта и длительное время реакции.

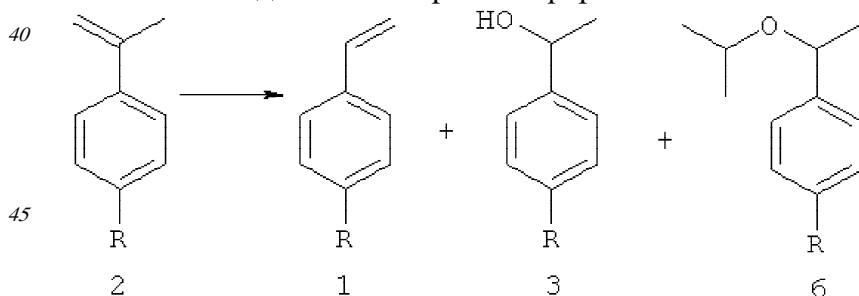
Изобретение решает задачу эффективного превращения кетонов общей формулы 2, где R может быть протоном, алкоксигруппой или атомом галогена, в соответствующие стирола 1 с высокой производительностью в непрерывном режиме за времена контакта в несколько минут.



10 Для решения этой задачи используют: (1) сверхкритический двухкомпонентный растворитель, включающий в себя CO_2 и изопропиловый спирт; (2) гранулированный оксид алюминия Al_2O_3 в качестве катализатора; (3) трубчатый реактор проточного типа, что позволяет проводить превращения за короткие времена контакта. Процесс осуществляют при температуре 280-350°C и давлении 160-190 атм.

15 Превращения соединений типа 2 осуществляют в сверхкритическом растворителе с применением экспериментальной установки на основе трубчатого реактора проточного типа, содержащего гранулированный гетерогенный катализатор оксид алюминия Al_2O_3 . Исходную смесь подают в реактор двумя потоками. Первый поток - сверхкритический CO_2 (расход 5.0 мл/мин) при помощи шприцевого насоса подают в смеситель, расположенный на входе в реактор, через теплообменник, где нагревают до температуры реакции. Второй поток (расход 3.0 мл/мин) - раствор кетона 2 в изопропиловом спирте подают в тот же смеситель при помощи поршневого насоса. Применение сверхкритического CO_2 в качестве компонента комплексного
25 растворителя позволяет значительно снизить критическую температуру, избежав таким образом нежелательных вторичных превращений, образующихся в процессе реакции продуктов. Реакцию проводят в интервале температур $T=280-350^\circ\text{C}$ и давления $P=160-190$ атм. Время контакта составляет ~4 мин. Реакционную смесь на
30 выходе реактора охлаждают и собирают. Реакционную смесь анализируют методом ГЖХ-МС.

Из представленных в таблице 1 данных видно, что при 320°C селективность образования стирола 1a ($R=H$) составляет почти 70%, основной примесью является изопропиловый эфир 1-фенилэтанола 6a, доля соединения 3a является незначительной.
35 При понижении температуры до 280°C наблюдается увеличение содержания эфира 6a. При 350°C эфир 6a полностью исчезает из реакционной смеси, однако значительно вырастает доля продуктов вторичных превращений. Образующийся стирол 1a может быть легко отделен от спирта 3a эфира 6 обычной отгонкой.



Селективность образования иоря-метоксистириола ($R=\text{OMe}$) при 300°C
50 превысила 80%, несколько ниже была селективность в синтезе галогензамещенных стиролов, но и в этих случаях она была более 60%.

Конверсия ацетофенона и его производных во всех случаях была количественной. Таким образом, предложенный метод позволяет получать стиролы общей

формулы 1 в одну препаративную стадию из соответствующих замещенных ацетофенонов 2 за времена контакта менее 4 мин без использования дорогостоящих и/или взрывоопасных реагентов.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

Получение стирола 1a (R=H) из ацетофенона 2a (R=H).

Превращения ацетофенона 2a (R=H) осуществляют с применением экспериментальной установки с использованием трубчатого реактора длиной 3 м с внутренним диаметром 1.75 мм, в который помещают 42 см³ (39.1 г) гранулированного гетерогенного катализатора Al₂O₃. В реактор загружают Al₂O₃ (Macherey-Nagel, рН 7±0.5, свободная поверхность по BET~130 м²/г) с размером зерна 50-200 мкм.

Исходную смесь подают в реактор двумя потоками. Первый поток - сверхкритический СО₂ (расход 5.0 мл/мин) при помощи шприцевого насоса подают в смеситель, расположенный на входе в реактор, через теплообменник, где нагревают до температуры реакции. Второй поток (расход 3.0 мл/мин) - 1%-ный раствор ацетофенона 2a в изопропиловом спирте подавался в тот же смеситель при помощи поршневого насоса.

Реакцию проводят в интервале температур T=280-350°C и давления P=160-190 атм. Время контакта составляет ~4 мин.

Состав продуктов реакции в жидкой фазе анализируют методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent 7890A с квадрупольным масс-анализатором Agilent 5975C в качестве детектора. Для анализа используют кварцевую колонку HP-5MS (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Развертка - от m/z 29 до m/z 500. Качественный анализ осуществляют сравнением времен удерживания компонентов и их полных масс-спектров с соответствующими данными чистых веществ, если они были доступны, и с данными библиотек NIST (190825 соединений) и Wiley7 (375000 масс-спектров). Процентный состав смесей рассчитывают исходя из отношения площадей пиков в хроматограммах к площади пика внутреннего стандарта с использованием корректирующих коэффициентов. Результаты в зависимости от температуры приведены в таблице 1.

Таблица 1					
Результаты превращений ацетофенона 2a (R=H)					
T, °C	Конверсия ацетофенона 2a (%)	Селективность (%)			
		1a	3a	6a	Другие продукты
280	100	42.8	1.0	55.4	-
320	100	69.0	1.1	29.9	-
350	100	68.2	0.9	-	30.9

Пример 2

Получение пара-замещенных стиролов общей формулы 1 из соответствующих ацетофенонов общей формулы 2.

Превращения ацетофенонов общей формулы 2 осуществляют с применением экспериментальной установки с использованием трубчатого реактора длиной 3 м с внутренним диаметром 1.75 мм, в который помещают 42 см³ (39.1 г) гранулированного гетерогенного катализатора Al₂O₃. В реактор загружают Al₂O₃ (Macherey-Nagel, рН 7±0.5, свободная поверхность по BET ~130 м²/г) с размером

зерна 50-200 мкм.

Исходную смесь подают в реактор двумя потоками. Первый поток - сверхкритический CO_2 (расход 5.0 мл/мин) при помощи шприцевого насоса подают в смеситель, расположенный на входе в реактор, через теплообменник, где нагревают до температуры реакции. Второй поток (расход 3.0 мл/мин) - 1%-ный раствор замещенного ацетофенона общей формулы 2 в изопропиловом спирте подают в тот же смеситель при помощи поршневого насоса.

Реакцию проводят в интервале температур $T=280-310^\circ\text{C}$ и давления $P=160-190$ атм. Время контакта составляет ~4 мин.

Состав продуктов реакции в жидкой фазе анализируют методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent 7890A с квадрупольным масс-анализатором Agilent 5975C в качестве детектора. Для анализа используют кварцевую колонку HP-5MS (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Развертка - от m/z 29 до m/z 500. Качественный анализ осуществляют сравнением времен удерживания компонентов и их полных масс-спектров с соответствующими данными чистых веществ, если они были доступны, и с данными библиотек NIST (190825 соединений) и Wiley7 (375000 масс-спектров). Процентный состав смесей рассчитывался исходя из площадей пиков в хроматограммах без использования корректирующих коэффициентов.

Результаты реакций при 300°C приведены в таблице 2.

Результаты превращений ацетофенонов общей формулы 2 при температуре 300°C					
R	Конверсия 2 (%)	Селективность (%)			
		1	3	6	Другие продукты
F	100	77.5	0.5	18.4	3.6
Br	100	60.7	-	29.8	9.5
OMe	100	80.3	-	10.7	9.0

Как видно из примеров и таблиц, изобретение решает задачу контролируемого получения замещенных стиролов общей формулы 1, где R может быть протоном, алкоксигруппой или атомом галогена, из соответствующих ацетофенонов 2 в выбранном сверхкритическом растворителе на гетерогенном катализаторе Al_2O_3 и направлено на получение ценных промежуточных соединений для производства полимеров.

Осуществление химических превращений в сверхкритических флюидах-растворителях в реакторе проточного типа может быть положено в основу современных технологий получения широкого класса промышленно важных органических соединений, лекарственных и душистых веществ.

Формула изобретения

1. Способ получения стирола каталитическим превращением соответствующего ацетофенона в реакторе проточного типа, отличающийся тем, что процесс осуществляют в сверхкритическом двухкомпонентном растворителе с использованием гетерогенного гранулированного катализатора - оксида алюминия Al_2O_3 .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что сверхкритический двухкомпонентный растворитель включает в себя CO_2 и изопропиловый спирт.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс осуществляют при температуре $280-350^\circ\text{C}$ и давлении 160-190 атм.