

Über die Herstellung von Styrol und Benzol aus Acetylen

Von Kazumi YAMAMOTO und Mitsuo OKU

(Eingegangen am 26. April, 1954)

Einleitung

Reppe¹⁾ hat über die cyclisierende Polymerisation von Acetylen veröffentlicht, die in zwei Gruppen eingeteilt wird, wie folgt:

1) Bildung von Cycloöktatetraen unter Tetramerisation von Acetylen

2) Bildung von Benzol unter Trimerisation von Acetylen, und hat gezeigt, dass bei der zweiten Reaktion Styrol als Nebenprodukt erhalten wurde, d.h., 88% Benzol neben 12% Styrol, wovon etwa die Hälfte als polymeres Produkt anfällt.

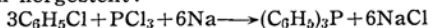
Cycloöktatetraen, Kohlenwasserstoff von 8-Gliederring, entspricht dem Isomer von Styrol und die Isomerisierungswärme zum Styrol ist endothermisch (-36.1 Kcal./Mol.)²⁾.

Solche leichte Bildung von Styrol oder Benzol zeigt so die Möglichkeit, dass Styrol aus Acetylen, die Reaktionsbedingung gut gewählt, unmittelbar erhalten werden kann. Unsere Arbeit wurde von diesem Standpunkt durchgeführt.

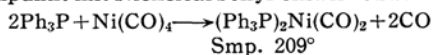
Herstellung von Katalysator

1) Herstellung von Triphenylphosphin: Tri-

phenylphosphin, das der Ausgangsstoff für den Katalysator Bistriphenylphosphin-Nickeldicarbonyl ist, wurde nach Wurtz-Reaktion aus Monochlorbenzol, Phosphortrichlorid und metallischem Natrium hergestellt:



2) Herstellung von Bistriphenylphosphin-Nickeldicarbonyl: Rose³⁾ hat Bistriphenylphosphin-Nickeldicarbonyl $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$, wobei Ph den Phenylrest ausdrückt, dadurch hergestellt, ätherische Lösung von Triphenylphosphin bei deren Kochpunkt mit Nickelcarbonyl einwirken zu lassen.



Die Resultate unserer Nachprobe sind in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I
HERSTELLUNG VON $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$

Ph ₃ P (g.)	Ni(CO) ₄ (cc.)	Lösungsmittel (cc.)	Reakt.- temp. (°C.)	Ausbeute von Komplex	
				(g.)	(% d. Th.)
13.1	3.2	Äther	30	35	14.6 91.4
13.1	3.2	Benzol	30	55	12.3 77.0
10.0	2.5	Methanol	50	50	9.6 78.7
10.0	3.8	Butanol	50	50	9.5 77.7

4) W. Reppe u. a., *Ann.*, **560**, 104 (1948).

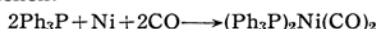
2) W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 626 (1950).

3) J. D. Rose, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 69.

Die Ausbeuten sind zwar ziemlich gut, aber dieses Verfahren an und für sich ist unangenehm, da man sehr giftiges Nickelcarbonyl behandeln muss.

Wir fassten ins Auge, dass Nickelcarbonyl sich leicht durch Einwirkung des unter Druck stehenden Kohlenoxyds auf reduziertes Nickel bildet.

Dann stellten wir auf die Probe, die Komplexverbindung durch Reaktion von Kohlenoxyd mit methanolischer Lösung von Triphenylphosphin, in welcher reduziertes Nickel suspendiert ist, unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur herzustellen.



Triphenylphosphin wurde so überschüssig verwendet, dass kein freies Nickelcarbonyl blieb. Das Experiment wurde gemäss 4×4-Latin-Quadratverfahren in Bezug auf drei Faktoren, Anfangsdruck von Kohlenoxyd, Reaktionstemperatur und Laufzeit durchgeführt. Die Bedingungen waren wie folgt:

Anfangsdruck von CO	11	20	45	60 in at.
Temperatur	50	90	130	170 in °C.
Laufzeit	0:30	1:00	2:00	4:00 in Std.: Min
Andere konstante Bedingungen;				
Autoklav	100 ccm. Inhalt			
Triphenylphosphin	9 g., Methanol 50 ccm.			
Reduziertes Nickel	3 g.			

Verarbeitung von Reaktionsprodukt.—Nach Entfernung von nicht umgesetztem Triphenylphosphin mit heissem Methanol extrahiert man den Komplex, der in festem Zustand zurückgeblieben ist, mit Benzol. Der Komplex wird aus der Benzollösung als feiner, schöner Kristall erhalten. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengefasst.

TABELLE II
UNMITTELBARE HERSTELLUNG VON KOMPLEX

CO- Atm.	Reakt- temp. (°C.)	Lauf- zeit. (Std. Min.)	Kom- plex- (g.)	Zurück- gewonn. Ph ₃ P (g.)	Komplex- Ausbeute (%)
11	130	2:00	2.6	5.2	56.1
60	170	0:30	9.2	1.7	100
11	90	4:00	1.0	8.1	91.1
60	130	1:00	8.4	1.0	93.0
11	170	1:00	4.2	4.3	73.2
45	90	1:00	2.6	5.9	69.8
20	90	0:30	1.1	7.5	60.1
60	90	2:00	3.2	5.4	74.2
45	50	2:00	3.4	3.7	52.6
45	170	4:00	11.3	0	100
45	130	0:30	4.2	4.1	70.3
20	130	4:00	4.7	3.9	72.6
11	50	0:30	0.5	7.8	35.6
60	50	4:00	5.5	3.9	88.3
20	50	1:00	0.9	8.1	81.9
20	170	2:00	9.3	0.6	91.2

Erläuterung von Resultaten

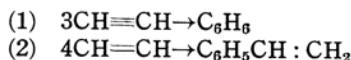
1) Betreffs der Ausbeuten wurde ein be-

deutender Unterschied in Bezug auf drei Faktoren nicht erkannt. 2) Betreffs der Umsetzung kann man darauf schliessen, dass die Umsetzung des Triphenylphosphins von dem Druck des Kohlenoxyds ziemlich und von der Temperatur bedeutend abhängig ist.

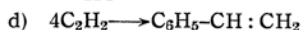
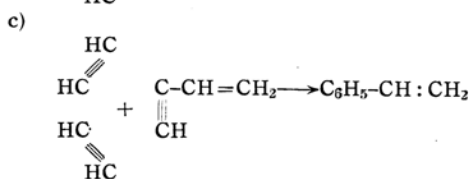
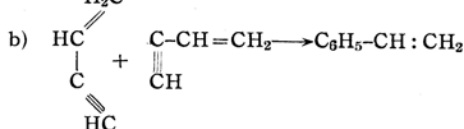
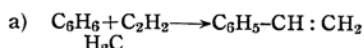
Folglich wurden die besten Bedingungen (60 Atm. CO-Druck, 170°, 30 Min.) bestimmt, worunter der Komplex bei der Feststellungsprobe mit der Umsetzung von 88.5% und der Ausbeute von 100% festgesetzt wurde.

Vorläufige Betrachtung über die Bildung von Styrol

Wie oben gesagt, ist bekannt, dass man bei der cyclisierenden Polymerisation des Acetylens unter Verwendung von Bistriphenylphosphin-Nickeldicarbonyl und einem Lösungsmittel wie Benzol, 88% Benzol und 12% Styrol, wovon etwa die Hälfte als polymeres Produkt sich ausscheidet, erhalten kann.



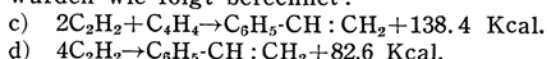
Am Anfange unserer Arbeit, die Ausbeute von Styrol zunehmen zu lassen, betrachteten wir zuerst danach, auf welchen Mechanismus die Reaktion (2) verläuft. So nahmen wir folgende vier Reaktionen an:



Reaktion a), die unter Vinylierung von Benzol verstanden werden kann, muss wahrscheinlich ausserordentlich schwer sein. Reaktion b), die Dimerisation von Monovinylacetylen umfasst, das sich durch Dimerisation von Acetylen bildet, wird aus der Untersuchung von Dykstra⁴⁾ vermutet, in der er Styrol aus Monovinylacetylen unter Anwendung von Säure bei 105° mit Ausbeute von 20 bis 50% erhielt. Wir liessen Monovinylacetylen unter Anwendung von besagtem Komplexkatalysator und von Benzol bei 80° während 5 Stunden polymerisieren, aber konnten kein Styrol erhalten, sondern nur gelatineartiges, unlösliches Polymerisat.

4) H. B. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1626 (1934).

Demnach berechneten wir die Möglichkeit von Reaktion (c) und (d) thermodynamisch. Wärmetönungen von beiden Reaktionen wurden wie folgt berechnet:



Aus diesen Werten wurden Gleichgewichtskonstanten ($\log K_p$) nach Annäherungsgleichung von Nernst ausgerechnet.

TABELLE IV

GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN

Temp. °C.	70	80	90	100	110	120
$\log K_p$ (c)	72.74	70.20	67.80	65.52	63.38	61.19
$\log K_p$ (d)	44.90	43.40	41.97	40.61	39.33	38.00

Von diesen Werten wurden Freie Energie (konst. Vol.) berechnet.

TABELLE V

FREIE ENERGIE

Temp. °C.	70	80	90	100	110	120
$-\Delta Y$ (c)	113.4	111.9	111.1	110.3	109.5	108.2
Kcal./Mol.						
$-\Delta Y$ (d)	69.8	69.4	69.0	68.4	68.1	67.5
Kcal./Mol.						

Die Vorzüglichkeit der Reaktion (c) zeigt sich von obigen Werten. Dann haben wir über Mischpolymerisation von Acetylen und Monovinylacetylen gearbeitet.*

Verfahren, worin Monovinylacetylen mit Lösungsmittel in Reaktionsgefäß eingesetzt ist.

Monovinylacetylen wurde unter Anwendung von Nieuwlands Katalysator nach Verfahren von Shimo⁵⁾ hergestellt. Die Entfernung

von Acetaldehyd, das den Katalysator vergiftet, wurde vorsichtig durchgeführt.

Ein Gemisch von gereinigtem Benzol und Komplexkatalysator Bistriphenylphosphin-Nickeldicarbonyl und Monovinylacetylen wird in Druckgefäß von 300 cc. Inhalt eingesetzt. Man presst nun unter Erwärmen ein Gemisch von 1 Teil Stickstoff und 1 Teil Acetylen auf, bis der Druck 20 at. beträgt. Bei etwa 110° setzt die Reaktion ein. Durch Nachpressen von frischem Acetylen hält man den Druck (ca. 30 Atm.) konstant. Die Temperatur kann im Laufe der Umsetzung auf 60 bis 70° gesenkt werden. Wenn die Absorption von Acetylen langsam wird, so wird das Reaktionsgemisch aus dem Druckgefäß nach Abkühlung herausgenommen, gewogen und mit Wasserdampf abdestilliert. Styrolgehalt in der Oelschicht wird nach KBr-KBrO₃-Verfahren bestimmt. Die Ausbeute von Styrol und Benzol wird unter Abziehung der Mengen von Benzol, ausgerechnet, das als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Wenn Polyolefin sich nebenbei bildet, soll diese analytische Methode dementsprechenden Fehler begleiten. Aber das Resultat des Feststellungsversuches von Dibromstyrol (Smp. 73°) zeigte, dass Olefin ausschliesslich des Styrols beinahe abwesend war. Das nicht umgesetzte Monovinylacetylen konnte nicht zurückgewonnen werden, da es sich mit dem Abgase bei der Entspannung des Restdrucks im Autoklav verliert.

Die experimentellen Resultate sind in Tabelle VI zusammengefasst.

TABELLE VI

HERSTELLUNG VON STYROL UND BENZOL

Nr.	Bzl. (g.)	Kat. (g.)	MVA (g.)	Temp. (°C.)	Laufzeit (Std.)	Inkremt. (g.)	Benzol (g.)	Benzol (%)	Styrol (g.)	Styrol (%)	S/B
S-1	50	3	5	70-127	15	44.5	19.7	44.2	9.35	21.0	0.48
4	40	3	10	80-110	23	65	35.8	55.0	15.23	23.4	0.43
5	40	3	10	70-110	20	62	34.5	55.7	15.6	25.2	0.45
6	60	3	10	70-100	9	74	25.4	34.3	12.65	17.1	0.5
9	60	3	15	80-120	nicht reagiert						
11	60	3	20	80-120	nicht reagiert						
B-10	50	3	0	70-80	10	100	80.0	80.0	8.0	8.0	0.1

Bemerkungen: S/B ist das Verhältnis der Ausbeuten von Benzol und Styrol. Inkrement bedeutet die Summe von eingesetztem Monovinylacetylen und polymerisiertem Acetylen.

Die Ausbeute sowohl von Benzol als von Styrol ist in diesem Inkrement begründet.

1) Mit dem Reaktionsverlaufe (als aufgenommene Acetylenmenge 15 bis 20 l.) wird die Reaktionsgeschwindigkeit langsam. Folglich muss man die Reaktionstemperatur auf 90 bis 120° steigern. Diese Temperatur ist um

20 bis 30° höher als die in dem Falle, in welchem Monovinylacetylen nicht verwendet wird. Es scheint, dass dies seinen Ursprung von höherer Konzentration des Monovinylacetylens hat, die den Verlust von der Aktivität des Katalysators durch Bildung eines schädlichen Nebenproduktes bringt.

5) K. Shimo, Gosei Gomu, S. 168 (1940).

* K. Yamamoto und M. Oku, J. P. 198913.

2) Die Ausbeute von Styrol, worin polymeres Styrol nicht umfasst wird, nimmt eindeutig mit Vergleich von der Ausbeute von Nr. B-10 zu.

3) Aus obigen Resultaten wird geschlossen, dass die am Anfange eingesetzten Mengen von Monovinylacetylen ihre Grenzen (bis ca. 20% auf Basis von Benzol) haben und dass auch die Zunahme von der Ausbeute des Styrols also ihre Grenze haben muss.

Verfahren, worin Monovinylacetylen mit Acetylen in Reaktionsgefäß eingepresst wird

Um den oben erwähnten Nachteil zu beseitigen, nahmen wir ein anderes Verfahren auf, worin Monovinylacetylen mit Acetylen in das Reaktionsgefäß nachgepresst wird. Acetylen wird durch druckfesten Verdampfer, worin Monovinylacetylen eingesetzt ist, in

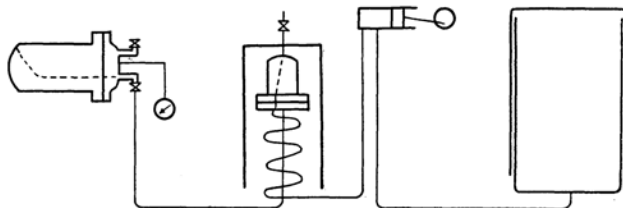


Fig. 1

das Reaktionsgefäß eingepresst. Das Molverhältnis von Acetylen zu damit begleitetem Monovinylacetylen wird durch Regelung der Temperatur von dem Verdampfer willkürlich bestimmt. Die Skizze von dem Reaktionsapparat ist in Figur 1 angegeben.

In Tabelle VII sind Sättigungsdruck von Monovinylacetylen bei verschiedener Temperatur, und in Tabelle VIII Molverhältnisse von dem unter 30 Atm. Druck stehenden, gesättigten Acetylen-Monovinylacetylen-Gasgemisch angegeben.

TABELLE VII

SÄTTIGUNGSDRUCK VON MVA

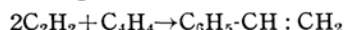
MVA-Dampfdruck in Atm.	1	1.82	3.16	5.4	16.98	29.9
Temp. °C.	5	22.4	40	50	110	120

TABELLE VIII

C₂H₂: MVA. BEI 30 ATM. IN MOL.

°C.	C ₂ H ₂	MVA.
22	16	1
60	5	1
80	2	1

Wenn die Reaktion nach folgendem Schema dargestellt wird, so kann man verstehen, dass die Temperatur von dem Verdampfer bei etwa 80° gehalten werden muss.



Geringe menge Pyrogallol setzten wir in den Verdampfer ein, um die Polymerisation von Monovinylacetylen darin zu hemmen. Experimentelle Resultate nach diesem Verfahren sind in Tabelle IX gegeben.

TABELLE IX

HERSTELLUNG VON STYROL UND BENZOL

Nr.	Bzl. (g.)	Kat. (g.)	MVA. (g.)	Verdamp. temp. (°C.)	Reakt.-temp. (°C.)	Laufzeit (Std.)	Inkrement (g.)	Benzol (g.)	(%)	Styrol (g.)	(%)	S/B
S13	50	3	4	25	70-90	12	54	35.2	67.7	14.9	28.6	0.42
14	50	3	5	25	70-90	14	76	43.4	57.1	18.6	24.5	0.43
18	50	3	12	60	70-80	11	57.5	25.6	44.5	14.4	25.0	0.56
19	50	3	30	80	70-90	7	50	13.5	27.0	28.5	57.0	2.11

Wie erwartet, nahm die Ausbeute von Styrol desto mehr zu, je grösser Verhältniss MVA/C₂H₂ wird (d.h., je höher die Temperatur von dem Verdampfer wird). Es ist bemerkenswert, dass die Ausbeute von Styrol in Nr. S19 mehr als die von Benzol wurde.

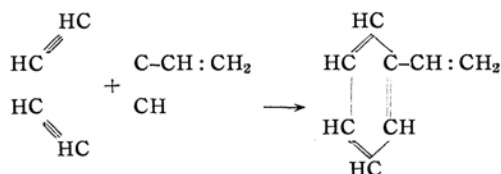
Auf solche Weise haben wir Styrol mit Ausbeute von 57% auf Basis von dem Inkrement erhalten können, das die Summe von aufgenommenem Acetylen und verwendetem Monovinylacetylen bedeutet.

Schlusswort

Bei der cyclisierenden Polymerisation des Acetylen erfolgt die Verwendung von Bis-triphenylphosphin-Nickeldicarbonyl-Katalysator die Bildung von Benzol und Styrol und die von Nickelcyanidkatalysator⁶⁾ demgegenüber die Bildung von Cyclopolyolefin wie Cycloöktatetraen. Diese zwei Katalysatoren müssen in wohl verschiedenen Mechanismen

6) W. Reppe, *Ann.*, **560**, 1 (1948).

einwirken. Der extreme Beweis dafür ist deren Verhalten bei Mischpolymerisation von Acetylen und Monovinylacetylen. In unserem Experiment, in welchem der erstere verwendet wurde, nahm die Bildung von Styrol zu, aber in dem von Hagiwara⁷⁾, in welchem der letztere angewandt wurde, dem entgegen die Bildung von Cyclopolyolefin hoher Glieder, wie $C_{10}H_{10}$, $C_{12}H_{12}$. Der Mechanismus der Bildung von Benzolring an Komplexkatalysator ist ein Gegenstand späterer Arbeit. Wir haben dargestellt, dass Styrol sich durch Mischpolymerisation von Acetylen und Monovinylacetylen bildet, das durch Dimerisation von Acetylen erhalten wird, d.h.,



Darüber hinaus haben wir einen neuen Weg erschliessen können, bei welchem Styrol in unserem Lande aus leicht zugänglichem Rohstoff wirtschaftlich gut hergestellt werden kann.

7) N. Hagiwara, *J. Chem. Soc. Japan*, **73**, 323 (1952).

Diese Arbeit wird zusammengefasst, wie folgt:

1) Im Verfahren, worin Monovinylacetylen mit Lösungsmittel in dem Reaktionsgefäß eingesetzt ist, betrugen die Ausbeuten von Benzol und Styrol 50 bis 60% und 30 bis 20% beziehungsweise. Die Mengen von dem in Reaktionsgefäß eingesetzten Monovinylacetylen haben ihre Grenzen (bis ca. 20% auf Basis von einem Lösungsmittel).

2) Im Verfahren, worin Monovinylacetylen mit Acetylen in das Reaktionsgefäß eingepresst wird, betrugen die Ausbeuten von Benzol und Styrol 27% beziehungsweise und 57%.

Herr Dr. K. Yoshikawa hat uns immer bei unserer Arbeit geleitet und ermutigt. Ihm und der Mitsui Chemical Industry Co., die uns die Veröffentlichung unserer Arbeit erlaubte, sagen wir unseren herzlichen Dank.

Diese Arbeit wurde am 1. IV, 1954 im Rahmen der 7. Jahresversammlung der japanischen chemischen Gesellschaft in Tokyo mündlich veröffentlicht.

*Mitsui Chemical Industry Co., Ltd. Miike
Dyestuff and Chemical works, Omuta,
Fukuoka*