



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 342

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 04 08 75  
(21) PV 5421-75

(32)(31)(33) Právo přednosti od 06 08 74  
(WP C 07 c/180 352)  
Německá demokratická republika

(51) Int. Cl. G 07 C 2/68//  
// C 07 C 15/04

(40) Zveřejněno 31 10 79  
(45) Vydáno 01 10 82

(75)

Autor vynálezu

KERN RUDOLF dipl.ing., RODLEBEN, VÖLKNER HEINZ dipl.ing., DESSAU,  
DICHTE BURKHARD, ZERBST, KÖNIG EDGAR dr., DESSAU, SEIFERT ECKEHARD, RODLEBEN a  
KLEE ELKE ing., DESSAU, (NDR)

(54)

Způsob výroby alkylbenzenu z benzenu a olefinů nebo chloralkanů s 10 až 16 atomy uhlíku

1

Vynález se týká způsobu výroby alkylbenzenu z benzenu a olefinů nebo chloralkanů s 10 až 16 atomy uhlíku Friedel-Craftsovou reakcí.

Je známo, že se alkylbenzeny pro pozdější použití jako suroviny pro výrobu pracích prostředků získávají Friedel-Craftsovou reakcí pomocí Lewisových kyselin, a zde s výhodou  $AlCl_3$  nebo  $AlCl_3$ , vznikajícího z kovového hliníku in situ, a ostatních nutných reakčních složek z benzenu a chlorovaných parafinů s délkou řetězce  $C_{10}$  až  $C_{16}$ , popřípadě s použitím HF jako katalyzátoru, použijí-li se místo chlorovaných parafinů příslušné olefiny. Posléze uvedený postup má tu výhodu, že při použití monoclefinů, například -olefinů z krakovacího pochodu, je vznik vedlejších produktů nepoužitelných pro výrobu pracích prostředků malý.

Vzhledem k tomu, že při použití chlorovaných parafinů pro výrobu alkylbenzenu nelze řídit chloraci nikdy, tak, aby vznikaly jen monochlorosloučeniny, vznikají vždy nutně ve značné míře polyfenylalkany. Současně však vznikají během reakce vícenásobnou substitucí na benzenovém jádře též polyalkylbenzeny.

Obě skupiny sloučenin tvoří zbytkovou frakci při destilaci surového alkylátu po oddělení benzenu, použitého v přebytku, a parafinu hajož i získaného alkylbenzenu.

199 342

Nutně odpadající zbytková frakce, která může podle chloračního stupně činit až 25 % vztaženo na získaný alkylbenzen, má silně nepříznivý vliv na celkovou hospodárnost pochodu, protože jako silně znehodnocenou ji lze popřípadě používat jen jako teplotnosné média, topného oleje nebo po dalším zpracování na úseku maziv. Uvedený nedostatek se dále zesiluje tím, že národní hospodářství je přitom ve formě vedlejších produktů kráceno o světově nedostatečné suroviny, jako chlor, benzen a parafiny získané na molekulových sítích.

Nechyběly proto pokusy o značné snížení nutného odpadu ve formě polyalkylbenzenů a polyfenylalkanů, popřípadě o převedení těchto olejovitých zbytkových produktů rovněž do výroby pracích prostředků. Tak bylo podle DOS 1 568 326 navrženo provádění alkylační reakce v přítomnosti difenylových derivátů vyšších alkanů. Toho se má dosáhnout vracením zbytků difenylalkanů do alkylační reakční směsi. Přitom se má zabránit tvoření dalších množství této složky, popřípadě zvýšit výtěžek monofenylalkylátů.

Dále bylo DOS 1 568 327 navržena úprava celé zbytkové frakce  $AlCl_3$ , což však vyžaduje další množství benzenu k vynucení disproportionace dialkylbenzenů a musí se použít mezi 5 až 25 %  $AlCl_3$ , vztaženo na zbytkovou frakci, pro dosažení částečné konverze zbytkové frakce.

V jiném alternativním provedení stejného pat. spisu se navrhuje další rozdělení zbytkové frakce destilací a izolování nejdříve difenylalkanů a jejich následná úprava stejným množstvím  $AlCl_3$ , vztaženo na zbytkovou frakci, jako v první alternativě.

Značným nedostatkem obou vynálezů je, že v případě DOS 1 568 326 a v druhé alternativě DOS 1 568 327 je nutná další operace ve formě vysokoteplotní a vysokovakuové destilace k rozdělení olejovitého zbytku. Již z toho je zřejmé, že se může přeměnit jen část nutně odpadajícího vedlejšího produktu a že pro tuto přeměnu jsou dokonce zapotřebí další množství benzenů a  $AlCl_3$  jako katalyzátoru. Podle první alternativy DOS 1 568 327 se musí použít dokonce značné množství benzenů a  $AlCl_3$ .

Nechyběly proto pokusy najít jiné možnosti ke snížení množství vedlejších produktů. Podle způsobů popsaného v DOS 1 907 277 se má dosáhnout pomocí aktivnějších katalyzátorů a optimalizací chlorače lepšího výtěžku alkylbenzenů.

Avšak i zde se současně uvádí, že katalyzátor během použití ztrácí aktivitu působením dehtů a vedlejších vysokomolekulárních produktů, vznikajících během reakce a jeho aktivita se může udržovat přidávkou čerstvého  $AlCl_3$  nebo kovového hliníku. Rovněž u uvedeného způsobu nelze zcela potlačit vznik vedlejších produktů vzhledem k použití zvýšeného množství katalyzátoru.

Účelem vynálezu je přeměnit méně hodnotnou zbytkovou frakci jednoduchým způsobem zcela na hodnotný alkylbenzen pro výrobu pracích prostředků.

Úkolem vynálezu je vyvinout jednoduchý způsob konverze zbytkové frakce.

Uvedený úkol je podle vynálezu řešen tím způsobem, že se zbytková frakce, odpadající při destilaci surového alkylátu a obsahující polyfenylalkany a polyalkylbenzeny, přidává k reakční směsi, nacházející se v alkylačním cyklu, v množství 2 až 3 hmot. % v cirkulující fázi kontaktního oleje aktivovaného 0,6 až 0,9 hmot. % chloridu hlinitého.

Způsobem podle vynálezu dochází během aktivace kontaktního oleje ke konverzi vedlejších produktů na benzen, parafin a převážně alkylbenzen. Technologicky obvyklým dávkováním kontaktního oleje se pak dostávají všechny dřívější složky olejovitého zbytku do alkylace. Alkylace se tím nijak nepříznivě neovlivní a destilační zpracování se provádí známým způsobem.

U řešení podle vynálezu se za účelem konverze zbytkové frakce na alkylbenzen využívá účinku maximálně dosažitelné koncentrace katalyzátoru na zbytkovou frakci.

Způsob podle vynálezu umožňuje zabránit vzniku nežádoucích vedlejších produktů bez instalace dalšího pomocného pochodu. Umožňuje rovněž podstatné zlepšení výtěžku reakce. Dále je nyní možné upravit pochod chlorace tím způsobem, že obvyklé chlorační stupně 0,3 až 0,4, dosud omezené vznikem vedlejších produktů, lze opustit a dosáhnout stupně chlorace 0,5.

Řešení podle vynálezu je dále blíže objasněno příklady provedení.

#### Příklad 1

V baňce 4 l s nasazeným zpětným chladičem se dokonale smísí 0,5 l benzenu prostého thiofenu se 750 ml kontaktního oleje. Kontaktní olej byl odebrán z alkylačního zařízení, pracujícího kontinuálně, a oživen 15 g  $\text{AlCl}_3$ , takže obsahuje 35 až 40 váh. % katalyticky účinného  $\text{AlCl}_3$ . Nyní se přikapává při 55 až 60 °C během 1 hodiny 1 l chlorparafinu, vyrobeného chlorací směsí n-parafinů s řetězcem  $\text{C}_{10}$  až  $\text{C}_{13}$  o střední molekulové váze 166 a obsahujícího 7,5 % chloru, za stálého míchání.

Po ukončené reakci se nechá směs ještě 30 minut doreagovat a pak se fáze kontaktního oleje oddělí. Po vyprání kyseliny solné a vysušení nad síranem sodným se získá z 1000 g reakční směsi 192 g alkylbenzenu a 43 g zbytkové frakce.

#### Příklad 2

Postupuje se obdobně jako v příkladu 1 avšak ke chlorparafinu se přidá 75 ml zbytkové frakce z příkladu 1 a tato směs se přikapává do baňky. V porovnání s příkladem 1 se dosáhne zvýšení výtěžku alkylbenzenu o 1,65 %.

#### Příklad 3

V baňce 4 l s nasazeným zpětným chladičem se intenzivně smísí 750 ml kontaktního oleje, jak pospáno v příkladu 1, a 75 ml zbytkové frakce z příkladu 1 jednu hodinu při 55

198 342

až 60 °C. Nyní se k obsahu baňky přikape během 1 hodiny směs 0,5 l benzenu prostého thiofenu a 1 l chlorparafinu, obdobně jako v příkladu 1. Další zpracování se provádí jak je uvedeno v příkladu 1.

Ve srovnání s příkladem 1 stoupl výtěžek alkylbenzenu o 15,1 %.

#### Příklad 4

Do alkylačního zařízení, pracujícího kontinuálně, se přivádí za hodinu 1,77 váh. dílů benzenu, 3,29 váh. dílů chlorparafinu, podobného jak popsáno v příkladu 1, a 4,17 váh. dílů kontaktního oleje oživeného 0,07 váh. dílů  $AlCl_3$ . Po oddělení fáze s kontaktním olejem a vyprání kyseliny solné se získá po destilaci reakční směsi 1,00 váh. dílu alkylbenzenu a 0,184 váh. dílu zbytkové frakce.

#### Příklad 5

V alkylačním zařízení, pracujícím kontinuálně, se postupuje jak popsáno v příkladu 4. Dále se přidává ve stacionárním stavu 0,244 váh. dílů zbytkové frakce odpadající v operaci sloužící k oživení kontaktního oleje  $AlCl_3$  a tam se částečně konverguje. Při destilačním dělení lze pak získat hodinově 1,11 váh. dílů alkylbenzenu a 0,03 váh. dílu zbytkové frakce. Zvětšení výtěžku alkylbenzenu ve srovnání s příkladem 1 činí 11 %.

#### Příklad 6

V kontinuálně pracujícím alkylačním zařízení, jak je popsáno v příkladu 4, se postupuje obdobným způsobem, avšak zbytková frakce, odpadající při destilaci reakční směsi, se přidá celá v operaci sloužící k oživení kontaktního oleje  $AlCl_3$  a tam se úplně přemění. Při tomto postupu se získá ve stacionárním stavu hodinově 1,13 váh. dílů alkylbenzenu. Ve srovnání s příkladem 4 činí zvýšení výtěžku alkylbenzenu 13 %.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby alkylbenzenu z benzenu a olefinů nebo chloralkanů s 10 až 16 atomy uhlíku Friedel-Craftsovou reakcí, vyznačující se tím, že zbytková frakce, odpadající při destilaci surového alkylátu a obsahující polyalkylbenzeny a polyfenylalkany, přidává k reakční směsi, nacházející se v alkylačním cyklu, v množství 2 až 3 hmot. % v cirkulující fázi kontaktního oleje aktivovaného 0,6 až 0,9 hmot. % chloridu hlinitého.