



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.X.1966 (P 116 986)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1968

Kl. 12 o, 1/01

MKP C 07 c 7/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jan Kubica, mgr inż. Maksymilian Pająk, mgr inż. Elżbieta Nowińska, Stanisław Koszelnik

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania produktów powstałych w reakcji etylowania benzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania produktów powstałych w reakcji etylowania benzenu etylenem w obecności katalizatora — bezwodnego chlorku glinu.

W reakcji benzenu z etylenem powstaje tak zwany alkilat, który zawiera nieprzereagowany benzen, etylobenzen, dwuetylobenzen, kumen i inne, oraz częściowo rozpuszczony kompleks katalistyczny, tworzący się w czasie reakcji o składzie $C_6H_5C_2H_4 (AlCl_3)_2 \cdot HCl$.

Alkilat z reaktora odpływa do odstojuka wraz z unoszonym kompleksem katalitycznym oraz wolnym $AlCl_3$. Po oddzieleniu zasadniczej części masy katalitycznej w odstojuku, alkilat zawierający pewne ilości kompleksu katalitycznego poddawany jest z kolei procesowi oczyszczania, polegającemu na rozkładzie kompleksu katalitycznego wodą, a następnie zobojętnianiu produktów hydrolizy za pomocą roztworu $NaOH$ i wymyciu wodą, w celu usunięcia resztek ługu i soli. Po tych czynnościach alkilat poddawany jest rozdostylowaniu w kolumnie rektyfikacyjnej.

Dotychczas znany sposób oczyszczania alkilatu prowadzony jest w trzech zespołach urządzeń mieszalnikowo-odstojukowych. W pierwszym zespole surowy alkilat miesza się z wodą, przy czym zachodzi hydroliza zawartego w alkilacie kompleksu według reakcji: $C_6H_5C_2H_4 (AlCl_3)_2 \cdot HCl + 6 H_2O \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + 2 Al(OH)_3 + 7 HCl$. W reakcji tej oprócz $Al(OH)_3$ powstają tlenochlorki

2

glinu, które wytrącają się w postaci osadu. Mieszaninę reakcyjną przetłacza się do rozdzielacza, w którym alkilat oddziela się od fazy wodnej. Alkilat przesyła się następnie do mieszalnika neutralizującego w drugim zespole urządzeń, w którym zadawany jest 5%-wym roztworem $NaOH$. W urządzeniu tym następuje neutralizacja zawartego w alkilacie HCl i hydroliza resztek kompleksu katalitycznego. Zawartość mieszalnika przetłacza się do odstojuka. Proces odstawiania w tym urządzeniu jest utrudniony ze względu na powstawanie dość trwałej emulsji. Odstany alkilat kierowany jest do trzeciego zespołu urządzeń, gdzie następuje wymywanie resztek soli i wodorotlenku sodu.

Przedstawiany wyżej sposób oczyszczania wymaga rozbudowanej aparatury składającej się z trzech mieszalników i odstojuków o dużych objętościach zapewniających odpowiednio małą szybkość przepływu faz, ponieważ występujące tu układy ciekłe są skłonne do tworzenia emulsji. Emulsje te są dość trwałe, jeśli alkilat zawiera dużą ilość rozpuszczonych substancji smolistych. W sposobie tym, używa się duże ilości wody do hydrolizy, co wiąże się z powstaniem znacznych ilości ścieków kwaśnych i zużyciem dużych ilości energii do przetłaczania i mieszania cieczy w mieszalnikach oraz ze znacznymi stratami węglowodorów rozpuszczonych w ściekach i odprowadzanych w postaci trwałych emulsji występują-

nych w procesie neutralizacji alkilatu roztworem wodorotlenku sodu.

Celem wynalazku jest prowadzenie oczyszczania produktów wytworzonych w reakcji etylowania benzenu za pomocą wody i wodnego roztworu NaOH w jednym urządzeniu kolumnowym. Alkilat, wodę i wodny roztwór NaOH doprowadza się do wspólnego kolumnowego urządzenia, w którego górnej części zachodzi odkwaszanie alkilatu, zaś w dolnej hydroliza kompleksu katalitycznego wody, doprowadzoną do środkowej części kolumny. Cel ten został osiągnięty przez podzielenie kolumny na dwie części, przy czym góra kolumny wypełniona jest pierścieniami Raschiga i stanowi część ekstrahującą, zaś dół stanowiący reaktor jest przestrzenią pustą, przy czym stosunek wysokości części ekstrakcyjnej do reakcyjnej wynosi od 2:1 do 3:1 w zależności od stężenia kompleksu katalitycznego w alkilacie podawanym do hydrolizy. Do dolnej części kolumny doprowadza się alkilat, pod dolną granicę pierścieni Raschiga wodę do hydrolizy a na szczyt kolumny 5%-wy roztwór NaOH. Na 100 kg wprowadzonego alkilatu do urządzenia o stężeniu kompleksu katalitycznego 2^o/_o—0,2^o/_o stosuje się 14—56 kg wody oraz 14—56 kg 5%-go roztworu NaOH w zależności od stężenia kompleksu katalitycznego w alkilacie doprowadzonym do hydrolizy. W rozwiązaniu niniejszym pominięto etap przemywania alkilatu wodą, ponieważ zawartość soli w alkilacie opuszczającym kolumnę wynosi 0,001%. Stosunkowo rozcieńczony 5%-wy roztwór NaOH odkwasza alkilat i równocześnie rozpuszcza sole powstałe podczas neutralizacji.

Sposób według wynalazku umożliwia zmniejszenie kosztów inwestycyjnych, osiągnięcie bezemulsyjnego przebiegu procesu, eliminację urządzeń mieszalnikowo-odstojnikowych o dużej objętości z materiałów kwasoodpornych, obniżenie strat alkilatu spowodowane rozpuszczalnością jego w wodzie i niecałkowitym odstaniem fazy wodnej, stosowanie bardziej elastycznych warunków prowadzenia procesu w zależności od właściwości wprowadzanego alkilatu oraz zmniejszenie ilości ścieków. Wynalazek jest bliżej objaśniony na przykładzie wykonania, przedstawionym schematycznie na rysunku.

Przykład. Alkilat w ilości 12 700 kg/h na 1 m² przekroju kolumny podawany jest ze zbiornika 1 pompką 2 przez rotametr 3 do dystrybutora 4 w dolnej części kolumny. Woda w ilości 3800 kg/h na 1 m² przekroju kolumny przesyłana jest ze zbiornika 5 pompką 6 przez rotametr 7 do dystrybutora 8 pod dolną granicę warstwy wypełnienia. 5%-wy roztwór wodorotlenku sodu w ilości 4000 kg/h na 1 m² przekroju kolumny ze zbiornika 9 pompką 10 przez rotametr 11 podawany jest do dystrybutora 12 w górnej części kolum-

ny. Alkilat podąża z dołu kolumny do góry, gdzie jest hydralizowany w części reakcyjnej a następnie przemywany w części ekstrakcyjnej wypełnionej pierścieniami Raschiga 5%-wym roztworem NaOH, przy czym stosunek wysokości części reakcyjnej do ekstrakcyjnej wynosi 1:3. Część reakcyjna kolumny pracuje przy wagowym stosunku faz (alkilat — woda) jak 8:5 natomiast część ekstrakcyjna przy stosunku wagowym (alkolat i 5%-wy roztwór NaOH) jak 16:5. Oczyszczony alkilat zawierający 0,001% soli odprowadza się przewodem do zbiornika 13. Roztwór po hydrolizie o charakterze zasadowym zawierający resztki wodorotlenku sodu, wodorotlenek glinu oraz tlenochlorki glinu jest odprowadzany poprzez zawór 14 do ścieków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania produktów powstałych w reakcji etylowania benzenu etylenem w obecności $AlCl_3$ jako katalizatora, przez przemywanie wodą produktów etylowania w celu zhydrolizowania $AlCl_3$ i powstałego w trakcie procesu etylowania kompleksu $C_6H_5C_2H_4 (AlCl_3)_2 \cdot HCl$ do $Al(OH)_3$ i przez następne zobojętnianie kwasu powstałego w wyniku hydrolizy za pomocą rozcieńczonego wodnego roztworu ługu sodowego, **znamienny tym**, że produkty etylowania benzenu wprowadza się do kolumny podzielonej na dwie komory, z których w dolnej, stanowiącej komorę reakcyjną prowadzi się hydrolizę, a w górnej wypełnionej pierścieniami Raschiga prowadzi się zobojętnianie alkilatu, przy czym zachowuje się stosunek objętościowy obydwu komór jak 1:2 do 1:3 w zależności od stężenia kompleksu katalitycznego w alkilacie zanieczyszczonym, przy czym alkilat zanieczyszczony wprowadza się do kolumny u podstawy komory reakcyjnej, w której kontaktuje się go w przeciwnym kierunku najpierw z wodą doprowadzaną od góry komory reakcyjnej a następnie z ługiem sodowym doprowadzanym od góry komory ekstrakcyjnej, po czym wodny roztwór zawierający zanieczyszczenia odprowadza się u dołu kolumny poniżej przewodu doprowadzającego alkilat podawany oczyszczaniu, zaś oczyszczony alkilat odprowadza się z kolumny powyżej przewodu doprowadzającego roztwór ługu sodowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 100 kg alkilatu zawierającego 0,2—2^o/_o kompleksu $C_6H_5C_2H_4 (AlCl_3)_2 \cdot HCl$ stosuje się do oczyszczania 14—56 kg wody i 14 do 56 kg 5%-wego wodnego roztworu NaOH w zależności od stężenia kompleksu w alkilacie surowym.

