



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.01.76 (P. 186 616)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Int. Cl.² C07C 3/58

Twórcy wynalazku: Tadeusz Zawade, Jacek Hetper, Józef Wróbel,
Władysław Dreksa

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachow-
nia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania alkilobenzenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkilobenzenów w procesie dealkilacji polialkiloaromatów wobec katalizatorów kompleksowych typu kwasów Levisa.

W procesie alkilacji benzenu olefinami względnie chlorkami alkilowymi, przy użyciu kompleksów chloru glinowego jako katalizatorów, obok głównego produktu reakcji alkilacji, monoalkilobenzenu i pewnej ilości dwualkilobenzenu, zwracanego z reguły do procesu, powstają również bardziej złożone wysokowrzące produkty alkilacji, gromadzące się podczas destylacyjnego rozdzielania alkilatu w pozostałości podestylacyjnej, zwanej frakcją polialkilobenzenową. Frakcja ta, otrzymywana w ilości od kilku do kilkunastu procent wagowych w stosunku do ilości produktu głównego, czyli monoalkilobenzenu, posiada zmienny i trudny do ustalenia skład chemiczny. Stanowiła ona dotychczas uciążliwy odpad produkcyjny, z którym tracono bezpowrotnie cenne surowce petrochemiczne.

W celu oznaczenia składu jakościowego i ilościowego frakcji polialkilobenzenowej wykonano analizę tej frakcji przy pomocy różnych technik analitycznych, takich jak krioskopia, gazowa chromatografia kapilarna, spektrografia masowa oraz przy zastosowaniu magnetycznego rezonansu jądrowego. Analiza frakcji polialkilobenzenowej, stanowiącej pozostałość podestylacyjną alkilatu, otrzymanego w procesie alkilacji benzenu technicznego, pochodzenia koksochemicznego, etylenem w obec-

2

ności układu katalitycznego chlorek glinowy-woda, wykazała obecność następujących szeregów związków: 10–15% wag. stanowiły polietylobenzeny to jest trój, cztero, pięcio i sześćoetylobenzeny; 10–40% wag. polimetylo- i polimetyloetylobenzeny: 20–35% 1,1 dwufenyloetan i jego etylo pochodne, 10–30% wag. stanowiły inne niezidentyfikowane substancje. Suma pierwszych trzech grup składników stanowi ponad 70% wagowych pozostałości podestylacyjnej. Wahania w składzie poszczególnych frakcji są konsekwencją zmian stopnia czystości surowców wsadowych i parametrów alkilacji. Średni ciężar cząsteczkowy frakcji wahał się w granicach 180–200.

Dodatkowym cennym źródłem informacji okazała się analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego pozwalająca w prosty sposób określić stosunek atomów wodoru związanych z pierścieniem aromatycznym do atomów wodoru związanych z alifatycznymi łańcuchami bocznymi. Dane te potwierdziły wysoką zawartość połączeń posiadających dwa pierścienie benzenowe w cząsteczce.

Wysokowrzące odpadowe frakcje „polialkilobenzenowe” z procesu alkilacji benzenu chlorkami alkilowymi C₁₂, tak zwany „kerylobenzen II” wykazały ciężar cząsteczkowy 327, 352 oraz stosunek atomów wodoru związanych z pierścieniem aromatycznym do atomów wodoru w alifatycznych łańcuchach bocznych równy odpowiednio 0,18 i 0,19, podczas, gdy dla dwualkilobenzenu o długości łań-

cucha bocznej C_{11} , odpowiednia wartość wynosi 0,08. Przytoczone dane wskazują na wysoką zawartość połączeń wielopierścieniowych w omawianych frakcjach.

W czasie przeprowadzenia prób odbudowy frakcji polialkilobenzenów w obecności benzeny i kompleksów o charakterze kwasów Levisa nieoczekiwanym okazało się stwierdzenie, że z tak złożonej mieszaniny różnych typów węglowodorów w reakcji z benzenem można uzyskać znacznie prostszą w składzie mieszaninę węglowodorów alkiłoaromatycznych.

Istota wynalazku polega na tym, że wysokowrzącą frakcję polialkilobenzenową zawierającą w swoim składzie węglowodory alkiłoaromatyczne, jedno- i wielopierścieniowe, poddaje się w temperaturze 50–150°C działaniu benzeny wobec kompleksu katalitycznego typu kwasu Levisa otrzymanego z chlorku glinowego i promotorów a zwłaszcza kompleksu otrzymanego z glinu metalicznego i chlorków alkiłowych, przy czym zawartość katalizatora w mieszaninie alkilacyjnej wynosi 6,65–0,5 gramocząsteczki na gramocząsteczkę polialkilobenzeny, a zawartość benzeny w mieszaninie reakcyjnej mierzona stosunkiem grup alkiłowych do pierścieni benzenowych wynosi 0,3–0,8.

Odbudowę przeprowadza się z wykorzystaniem łatwo dostępnych kompleksów otrzymywanych z glinu i chlorków alkiłowych względnie z chlorku glinowego i promotorów w postaci chlorków alkiłowych, chlorowodoru i wody.

W charakterze katalizatora reakcji może być również użyty, chociaż z gorszym skutkiem, obiegowy ciekły kompleks procesu alkilacji. Korzystanie na stopień przereagowania frakcji polialkilobenzenowej wpływa zwiększenie koncentracji kompleksu, koncentracji benzeny, przedłużenie czasu reakcji i podwyższenie temperatury procesu.

Niekorzystnie natomiast wpływa obecność trujących katalitycznych, jak na przykład wody, połączeń siarki, połączeń azotu, węglowodorów o charakterze zasadowym, głównie sprężonych dienów, obecnych w surowcach węglowych.

Trucizny te przeszkadzają w procesie odbudowy do warstwy kompleksu, powodując jego stopniową dezaktywację, a co za tym idzie konieczność wypróżnienia go z obiegu. Zaobserwowano prostą zależność wzrostu wydajności monalkilobenzeny w reakcji odbudowy polialkilobenzenów od wzrostu czystości surowców węglowych procesu alkilacji.

Wyzerpany, ciekły kompleks poredakcyjny zawiera często sprężone, silnie zasadowe węglowodory aromatyczne i ich pochodne oraz inne trujące katalityczne, dlatego po wyprowadzeniu go z obiegu i rozłożeniu wodą, górną warstwę zawierającą węglowodory celowe jest utylizować stosując ją jako domieszkę do oleju opałowego. Warstwę wodną hydrolizatu natomiast, zawierającą jony Al^{+++} , Cl^- , OH^- , można z powodzeniem wykorzystać w charakterze koagulantu zanieczyszczeń w ściekach. Proponowany sposób zabezpieczający więc pełną kompleksową utylizację odpadowej frakcji polialkilobenzenowej.

Sposób utylizacji frakcji polialkilobenzenowej można przeprowadzić sposobem periodycznym

względnie ciągiem wykorzystując do tego celu istniejące urządzenia instalacji do alkilacji benzeny.

Przykład I. Frakcję polialkilobenzenową, otrzymaną w procesie alkilacji benzeny etylenem, wziętą w ilości 1 gramocząsteczki ciężaru cząsteczkowego, zmieszano z 3 gramocząsteczkami benzeny oraz 0,4 gramocząsteczki katalizatora dealkilacji otrzymanego z glinu, chlorku etylu i benzeny.

Mieszaninę podgrzewano intensywnie mieszając do temperatury 85° pobierając okresowo próbki do kontroli oznaczeń chromatograficznych. Po 2 godzinach mieszania skład mieszaniny odpowiadał składowi typowego alkilatu otrzymywanego w procesie alkilacji benzeny etylenem. Warstwę górną następnie oddzielono, przemyci wodą i skierowano na rozdział destylacyjny celem wyodrębnienia etylobenzeny. Warstwę kompleksu dealkilacyjnego zawrócono do powtórnego użycia.

Tabela wyników analizy chromatograficznej

Substancja	mieszanina wyjściowa % wag	mieszanina reakcyjna po 30 minut reakcji	mieszanina reakcyjna po 2 godziny reakcji
benzen	64,2	49,7	54,1
etylobenzen	—	19,2	33,7
dwuetylobenzeny	3,34	13,56	5,91
trójetlobenzeny	11,49	5,29	0,35
czteroetylobenzeny	3,38	0,98	—
pięcioetylobenzen	2,77	0,93	—
sześcioetylobenzen	0,77	—	—
1.1 dwufenyloetan	5,28	5,3	1,88
etylo 1.1 dwufenyloetan	3,23	1,42	0,79
dwuetylo 1.1 dwufenyloetan	1,28	—	—
polimetyloetylobenzeny	3,6	3,2	3,0

Przykład II. 1 gramocząsteczki ciężaru cząsteczkowego przedestylowanej pod próżnią w 60–140°/1 mm Hg frakcji polialkilobenzenowej z procesu otrzymywania etylobenzeny zmieszano z 3 gramocząsteczkami benzeny oraz 0,2 gramocząsteczki katalizatora otrzymanego z chlorku glinowego i wody. Proces odbudowy prowadzono w aparacie typu mieszalnik w temperaturze 85° w czasie 2 godzin.

Analiza chromatograficzna wykazała zawartość etylobenzeny w górnej warstwie dealkilatu równą 30% wagowych. Zawartość dwuetylobenzenów wynosiła 5,2% wagowych. Wydzielenie etylobenzeny przeprowadzono jak w przykładzie I.

Przykład III. 1 gramocząsteczki ciężaru cząsteczkowego przedestylowanej pod próżnią w zakresie temperatur 60–140°/1 mm Hg frakcji polialkilobenzenowej z procesu otrzymywania etylobenzeny zmieszano z 5 gramocząsteczkami benzeny oraz z 0,05 gramocząsteczki katalizatora odbudowy otrzymanego z glinu i chlorku etylu. Mieszaninę

umieszczono w autoklawie ciśnieniowym i podgrzewano mieszając intensywnie do temperatury 140°. Ciśnienie w autoklawie było równe 6 atm. Po schłodzeniu i pobraniu próbki oraz wykonaniu analiz chromatograficznych stwierdzono zawartość 20,5% wag. etylobenzenu oraz 3,5% dwuetylobenzenu w mieszaninie reakcyjnej.

Przykład IV. 1 gramoequiwalent ciężaru cząsteczkowego przedestylowanej z przegrzaną parą wodną frakcji polietylobenzenowej z procesu otrzymywania etylobenzenu zmieszano z 3 gramocząsteczkami benzenu oraz z 0,5 gramocząsteczkami kompleksu dealkilacyjnego otrzymanego z chlorku glinu i chlorku etylu jako promotora, ogrzewając w temperaturze 85°C przy intensywnym mieszananiu przez okres 5 godzin. Pobrana próbka warstwy węglowodorowej wykazała zawartość 35,0% wagowych etylobenzenu oraz 5,2% dwuetylobenzenu.

Przykład V. 1 gramoequiwalent ciężaru cząsteczkowego frakcji odpadowej z procesu otrzymywania alkilobenzenu C₁₂ o ciężarze cząsteczkowym 350 zmieszano z 5 gramocząsteczkami benzenu oraz z 0,5 gramocząsteczki kompleksu otrzymanego z chlorku glinu i wody jako promotora. Mieszaninę ogrzewano intensywnie mieszając do temperatury 85°C przez okres 2 godzin. Analiza chromatograficzna mieszaniny reakcyjnej wykazała typowy chromatogram monoalkilobenzenu. Górną warstwę węglowodorową po odmyciu wodą i oddestylowaniu benzenu poddano destylacji próżniowej otrzymując w jej wyniku następujące frakcje:

	% wag.	M. krioskop	Sr. długość łańcucha alkilowego
1. 40—99/1 m sł Hg	10	165	6,3

2. 100—105/1 m sł Hg	30	222	10,4
3. 106—130/1 m „	42	229	10,9
4. Pozostałość pow.			
130/1 m Hg	18	304	16,2

Przykład VI. Próbę odbudowy kerylobenzenu II przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie V, z tą różnicą, że zastosowano kompleks otrzymany z glinu, benzenu oraz chlorków alkilowych C₁₂. Wydajność frakcji monoalkilobenzenu wrzających w zakresie temperatur 100—130°C przy 1 mm sł. Hg wynosiła 80% wagowych w stosunku do masy użytej frakcji poliaalkilobenzenowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkilobenzenu w procesie alkilacji benzenu olefinami lub chlorkami alkilowymi wobec katalizatorów kompleksowych typu kwasów Levisa, znamienny tym, że wysokowrzącą, odpadową frakcję poliaalkilobenzenową, zawierającą w swym składzie węglowodory alkiloaromatyczne jedno i wielopierścieniowe, poddaje się w temperaturze 50—150°C działaniu benzenu wobec kompleksu katalitycznego otrzymanego z glinu lub chlorku glinowego i promotorów jak woda, HCl, chlorki alkilowe, korzystnie otrzymanego z glinu metalicznego i chlorków alkilowych, przy czym zawartość katalizatora wynosi 0,05—0,5 gramocząsteczki na gramocząsteczkę poliaalkilobenzenu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się takie stężenie benzenu w mieszaninie reakcyjnej, aby stosunek grup alkilowych do pierścieni benzenowych zawierał się w granicach 0,3—0,8.

ERRATA

łam 2, wiersz 3.

Jest: 10—15% wag. stanowiły polietylobenzeny

Powinno być: 10—25% wag. stanowiły polietylobenzeny