



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.03.75 (P. 178521)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978

MKP C07c 3/52

Int. Cl.² C07C 3/52

Twórcy wynalazku: Józef Wróbel, Andrzej Antończyk, Kazimierz Frą-
czek, Janusz Górecki, Tadeusz Zowade, Andrzej
Andrysiak, Tadeusz Gałdyś, Lucjan Grabiec, Teodor
Bek, Zbigniew Flak, Władysław Dreksa, Adelajda
Wandrasz

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

Sposób alkilowania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania benzenu etylenem wobec kompleksów katalitycznych glinoorganicznych.

W wyniku alkilacji benzenu etylenem wobec glinoorganicznych kompleksów alkilacyjnych, na przykład wobec kompleksu chlorku glinu z mono- i polietylobenzenami otrzymuje się równowagową mieszaninę benzenu, etyłodwuetylo-trójetylo- i wyżej podstawionych benzenów. Skład otrzymanego alkilatu jest funkcją składu surowca a ściślej funkcją stosunku grup alkilowych do pierścieni benzenowych w mieszaninie wprowadzonej do procesu alkilacji. W procesach przemysłowych, w celu zapewnienia wyższej selektywności alkilacji w kierunku etylobenzenu wydziela się z alkilatu niższe polialkilobenzeny i zwraca do alkilacji. Dzięki temu uzyskuje się korzystny dla procesu produkcyjnego stan równowagi i zmniejszenie ilości produktów ubocznych w stosunku do etylobenzenu. Składy alkilatów uzyskiwanych w procesach przemysłowych różnią się jednak znacznie od równowagowych składów osiąganych w warunkach laboratoryjnych. Stężenie etylobenzenu w alkilatach uzyskanych w warunkach przemysłowych jest niższe od teoretycznego, co prowadzi do zwiększenia kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Niska zawartość etylobenzenu w alkilacie przy jednoczesnej wysokiej zawartości polialkilobenze-

2

nów pociąga bowiem za sobą zwiększenie zużycia benzenu na jednostkę produktu a z drugiej strony wymaga zwiększonego przerobu w węzle rektyfikacji, w którym następuje rozdział i wydzielanie benzenu, etylobenzenu, frakcji dwuetylobenzenowej oraz polialkilobenzenów.

Istota wynalazku polega na zawróceniu do procesu alkilacji wydzielanej rektyfikacyjnie z produktu alkilacji frakcji polialkilobenzenowej, której 90% objętościowych według destylacji normalnej metodą Krämera-Spilker'a przedestylowuje do temperatury nie niższej niż 183°C i nie wyższej niż 200°C, 95% objętościowych destyluje do temperatury nie niższej niż 185°C a nie wyższej niż 210°C, końcowa temperatura wrzenia frakcji nie przekracza 275°C a zabarwienie frakcji określone według skali Hansena nie przekracza 15 stopni. Okazało się bowiem, że zarówno skład końcowy produktu alkilacji jak i szybkość zużycia kompleksu katalitycznego zależy od zawartości składników ciężkich w zwracanej do alkilacji frakcji polialkilobenzenowej.

Szczególnie charakterystyczny wpływ na skład równowagowy alkilatu i aktywność kompleksu katalitycznego posiadają polialkilobenzeny o temperaturze wrzenia wyższej od dwuetylobenzenu a niższej od temperatury 276°C. Obecność tych związków w zwracanej do alkilacji frakcji polialkilobenzenowej wpływa korzystnie na zwiększe-

nie stężenia etylobenzenu oraz obniżenie stężenia polialkilobenzenów w alkilacji, przy czym ten korzystny skład otrzymuje się przy wysokich obciążeniach alkilatorów. Z kolei nieobecność tych związków w zawracanej frakcji dwuetylobenzenowej prowadzi do wzrostu zawartości polialkilobenzenów. Podobnie niekorzystne zjawisko obserwuje się, jeśli w składzie frakcji znajdują się związki o temperaturze wrzenia powyżej 275°C, którym zazwyczaj towarzyszy charakterystyczne zabarwienie. W tym przypadku dodatkowym niepożądanym objawem jest obniżenie aktywności katalitycznego kompleksu alkilacyjnego wyrażające się zmniejszeniem szybkości procesu i zwiększeniem zużycia katalizatora.

Oczywiście, zarówno sposób wydzielania jak i wprowadzania do alkilacji tak scharakteryzowanej mieszaniny polialkilobenzenów może być dowolny, co jednak nie zmniejsza zakresu stosowania wynalazku. Na przykład z alkilatu można rektyfikacyjnie wydzielić dwuetylobenzen a oddzielnie wyższe polialkilobenzeny i następnie wprowadzić je w odpowiedniej proporcji do alkilacji, to znaczy w takim stosunku aby ich mieszanina odpowiadała wymaganiom według wynalazku. Z kolei odbarwienie zawracanej do alkilacji frakcji polialkilobenzenowej można uzyskać przez zapewnienie odpowiednich warunków hydrodynamicznych w kolumnach rektyfikacyjnych lub na drodze adsorpcyjnej.

Przykład I. Do reaktora barbotażowego o pojemności 14 m³ wprowadza się w sposób ciągły etylen (I) z szybkością 350 Nm³/godzinę oraz benzen (II), mieszaninę polialkilobenzenów (III) i chlorek glinu (IV) w proporcjach wagowych I:II:III:IV = 100:705:100:6,6, przy czym skład frakcyjny polialkilobenzenów III, określony za pomocą destylacji normalnej metodą Krämera-Spilker, jest następujący:

- początkowa temperatura wrzenia 178°C
 - 90% objętościowych destyluje do temperatury 190°C
 - 95% objętościowych destyluje do temperatury 203°C
 - końcowa temperatura wrzenia 270°C
- a zabarwienie polialkilobenzenów (III) wg skali

Hansena wynosi 13 stopni. Otrzymano alkilat o następującym składzie:

benzen	— 46,50% wagowych
etylobenzen	— 41,03% wagowych
dwuetylobenzen	— 8,95% wagowych
wyższe polialkilobenzeny	— 1,15% wagowych

Przykład II. Alkilację prowadzono jak w przykładzie I z tą różnicą, że reaktor zasilano surowcami w proporcjach wagowych I:II:III:IV = 100:815:186:7,2 a skład frakcyjny mieszaniny polialkilobenzenów (III) wg destylacji normalnej był następujący:

— początkowa temperatura wrzenia	175°C
— 90% objętościowych destyluje do temperatury	214°C
— 95% objętościowych destyluje do temperatury	250°C
— końcowa temperatura wrzenia	300°C

przy czym zabarwienie polialkilobenzenów (III) wg skali Hansena przekraczało 15 stopni (21° w skali jodowej). Otrzymano alkilat o następującym składzie:

benzen	— 48,51% wagowych
etylobenzen	— 33,14% wagowych
dwuetylobenzen	— 8,95% wagowych
wyższe polialkilobenzeny	— 3,35% wagowych

Zastrzeżenie patentowe

Sposób alkilowania benzenu etylenem wobec glinoorganicznego kompleksu katalitycznego z równoczesnym zawracaniem części produktu alkilacji do procesu, **znamienny tym**, że do procesu alkilacji zawraca się wydzieloną rektyfikacyjnie z produktu alkilacji frakcję polialkilobenzenową, której 90% objętościowych przedestylowuje według destylacji normalnej Krämera-Spilker do temperatury nie niższej niż 183°C i nie wyższej niż 200°C, 95% objętościowych destyluje do temperatury nie niższej niż 185°C a nie wyższej niż 210°C, końcowa temperatura wrzenia frakcji nie przekracza 275°C a zabarwienie frakcji polialkilobenzenowej określone według skali Hansena nie przekracza 15 stopni.