



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 729175

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 21.03.75 (21) 2116036/23-04

(23) Приоритет - (32) 06.08.74

(31) WPC07 с/180352 (33) ГДР

Опубликовано 25.04.80. Бюллетень № 15

Дата опубликования описания 28.04.80

(51) М. Кл.²

С 07 С 3/52

(53) УДК 547.537
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Рудольф Керн, Хайнц Фелькнер, Буркхард Дихте,
Эдгар Кёниг, Экехард Зайферт и Эльке Клее
(ГДР)

(71) Заявитель

Иностранное предприятие
"ФЕБ Дойчес Хидрирверк" Родлебен"
(ГДР)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

1

Изобретение относится к способу получения алкилбензолов из образующихся при алкилировании бензола алкилирующим агентом полиалкилбензолов и полифенилалканов.

Известно, что алкилбензолы используются в качестве сырья для производства мыл и моющих средств.

Алкилбензолы можно получить при реакции Фриделя-Крафтса с помощью кислот Льюиса, фтористого водорода с использованием в качестве алкирующего агента хлорированных парафинов. Синтез алкилбензолов возможно осуществить в присутствии хлористого алюминия, с использованием олефинов в качестве алкилирующего агента.

При использовании хлорированных парафинов для получения алкилбензола реакции хлорирования не может быть направлена таким образом, что образуются только монохлорированные соединения, всегда в воздействующей степени образуются и полифенилалканы. Одновременно в ходе

2

реакции за счет многократного замещения в бензоле образуются также полиалкилбензолы.

Обе группы этих соединений образуют при перегонке сырого алкилата после отделения бензола, парафинов, а также полученных алкилбензолов хвостовую фракцию олимерных соединений.

Хвостовая фракция, которая в зависимости от степени хлорирования может быть получена в количестве до 25% в расчете на полученные алкилбензолы, используются лишь в качестве теплоносителя, котельного топлива или же после дальнейшей переработки - в качестве смазочного материала.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения алкилбензолов путем алкилирования бензола хлорпарафинами $C_{10}-C_{13}$ при нагревании в присутствии каталитического комплекса на основе хлористого алюминия с образованием реакционной

смеси, содержащей алкилбензолы, фракцию полимерных соединений, каталитического комплекса, отделением последнего и подачей остатка на дистилляцию с выделением бензола, парафинов, алкилбензолов и фракции полимерных соединений [1].

Согласно известному способу процесс проводят при температуре 57–122°C.

Однако в этом случае катализатор обычно во время использования дезактивируется образовавшимися в ходе реакции смолами и высокомолекулярными побочными продуктами и его активность необходимо поддерживать под контролем только за счет добавления свежего хлористого алюминия или металлического алюминия. Даже при таком способе несмотря на повышенный расход катализатора невозможно полностью подавить образование побочных продуктов.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта.

Это достигается предлагаемым способом получения алкилбензолов путем алкилирования бензола хлорпарафинами $C_{10}-C_{13}$ при нагревании в присутствии каталитического комплекса на основе хлористого алюминия с образованием реакционной смеси, содержащей алкилбензолы, фракцию полимерных соединений, каталитический комплекс, отделением последнего и подачей остатка на дистилляцию с выделением бензола, парафинов, алкилбензолов и фракции полимерных соединений, причем процесс проводят с рециркуляцией отделенного каталитического комплекса в количестве 4,10–4,17 вес.ч. на 1 вес.ч. алкилбензолов.

К отделенному каталитическому комплексу добавляют 0,6–0,9 вес.% свежего хлористого алюминия и 2–3 вес.% выделенной фракции полимерных соединений в расчете на циркулирующий каталитический комплекс.

Способ осуществляют следующим образом.

Фракцию полимерных соединений подают на стадию активации каталитического комплекса.

В ходе активации каталитического комплекса происходит превращение этой фракции в бензол, парафин и главным образом алкилбензолы. Все имеющиеся компоненты фракции полимерных соединений поступают на алкилирование.

Для превращения фракции полимерных соединений в алкилбензолы используют

находящийся в процессе катализатор с максимальной концентрацией.

Предлагаемый способ позволяет избежать образования нежелательных побочных продуктов, не прибегая к использованию дополнительного вспомогательного процесса. Способ позволяет повысить выход конечного продукта реакции.

Кроме того, в процессе может быть достигнута высокая степень хлорирования порядка 0,5 вместо 0,3–0,4.

Ниже приведена технологическая схема процесса.

В процессе алкилирования ежедневно загружают смесь из 1,77 вес.ч. бензола и 3,29 вес.ч. хлорпарафинов с длиной цепи $C_{10}-C_{13}$ при содержании хлора 7,5%. Одновременно ежедневно вводят смесь из 4,10 вес.ч. циркулирующего каталитического комплекса, 0,07 вес.ч. хлорида алюминия (свежая добавка) и 0,244 вес.ч. фракции полимерных соединений. При температуре реакции от 55 до 60°C происходит образование главным образом алкилбензолов и частично полифенилалканов и полиалкилбензолов. Образующийся хлористый водород отводят. Полученную смесь после отделения каталитического комплекса промывают для дальнейшего разделения; перегонкой получают фракции бензола, парафина и алкилбензолов. При перегонке выделяют 0,244 вес.ч. остаточной фракции, состоящей преимущественно из полиалкилбензолов и полифенилалканов. Фракцию вновь вводят в процесс.

Каталитический комплекс во время алкилирования циркулирует. 0,233 вес.ч. старого каталитического комплекса постоянно отбирают для гидролиза и 4,100 вес.ч. смачивают с 0,07 вес.ч. свежего хлорида алюминия и 0,244 вес.ч. фракции полимерных соединений и затем вновь вводят в циркуляцию.

Выход моноалкилбензола составляет 1,13 вес.ч., что на 0,13 вес.ч. больше по сравнению с выходом продукта по аналогичному способу без добавки остаточной фракции.

Пример 1. В 4-литровой колбе с обратным холодильником интенсивно перемешивают 0,5 л бензола, не содержащего триофена, с 750 мл каталитического комплекса. Последний берут с установки алкилирования непрерывного действия и добавляют 15 г свежего алюминия, так что содержание каталитически активного хлористого алюминия составляет от 35 до 40 вес.%. Затем при температуре 55–

60°C в течение часа при постоянном перемешивании прикапывают 1 л хлорпарафина, полученного путем хлорирования смеси *n*-парафинов с длиной цепи от C₁₀ до C₁₃ со средним мол.в. 166 и содержащего 7,5% хлора.

Реакция идет еще 30 мин и затем отделяют каталитический комплекс. После отмывки соляной кислоты и сушки над сульфатом натрия из 100 г реакционной смеси извлекают 192 г алкилбензолов и 43 г хвостовой фракции.

Пример 2. Реакцию проводят аналогично примеру 1. Дополнительно к хлорпарафину добавляют 75 мл хвостовой фракции из примера 1 и эту смесь прикапывают в колбу. По сравнению с примером 1 выход алкилбензола на 1,65% выше.

Пример 3. В 4-литровой колбе с обратным холодильником перемешивают 750 мл каталитического комплекса и 75 мл хвостовой фракции из примера 1 в течение часа при температуре 55–60°C. Затем к содержимому колбы в течение часа прикапывают смесь 0,5 л бензола, не содержащего тиофена, и 1 л хлорпарафина. Дальнейшую переработку осуществляют аналогично примеру 1.

По сравнению с примером 1 увеличивание выхода алкилбензолов составляет 15,1%.

Пример 4. В установку алкилирования непрерывного действия подают 1,77 вес.ч. бензола, 3,29 вес.ч. хлорпарафина, аналогично примеру 1, и 4,17 вес.ч. каталитического комплекса, в который добавляют 0,07 вес.ч. хлористого алюминия. После отделения фазы, содержащей каталитический комплекс, и отмывки соляной кислоты образуется после перегонки реакционной смеси 1,00 вес.ч. алкилбензолов и 0,184 вес.ч. хвостовой фракции.

Пример 5. Процесс проводят, аналогично примеру 4, в установке алкилирования непрерывного действия. Дополнительно вводят 0,244 вес.ч. хвостовой фракции и стадии добавления хлористого

алюминия. При разделении перегонкой получают еже часно 1,11 вес.ч. алкилбензолов и 0,03 вес.ч. хвостовой фракции. Увеличение выхода по сравнению с примером 4 по алкилбензолам составляет 11%.

Пример 6. Процесс проводят аналогично примеру 4 в установке алкилирования непрерывного действия, однако всю хвостовую фракцию, образующуюся при перегонке реакционной смеси, вводят на стадии добавления хлористого алюминия. При таком способе получают еже часно 1,13 вес.ч. алкилбензола. По сравнению с примером 4 увеличение выхода алкилбензола составляет 13%.

Формула изобретения

Способ получения алкилбензолов путем алкилирования бензола хлорпарафинами C₁₀–C₁₃ при нагревании в присутствии каталитического комплекса на основе хлористого алюминия с образованием реакционной смеси, содержащей алкилбензолы, фракций полимерных соединений, каталитический комплекс, отделением последнего и подачей остатка на дистилляцию с выделением бензола, парафинов, алкилбензолов и фракции полимерных соединений, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта, процесс проводят с рециркуляцией отделенного каталитического комплекса в количестве 4,10–4,17 вес.ч. на 1 вес.ч. алкилбензолов, к отделенному каталитическому комплексу добавляют 0,6–0,9 вес.% свежего хлористого алюминия и 2–3 вес.% выделенной фракции полимерных соединений в расчете на циркулирующий каталитический комплекс.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Выложенная заявка ФРГ № 1568326, кл. 120 1/01, опублик. 1970 (прототип).

Составитель Л. Боброва

Редактор Р. Антонова

Техред А. Щепанская

Корректор М. Вигула

Заказ 1905/22

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4