



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIŠ VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 929

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 21 05 80  
(21) PV 3522-80

(51) Int. Cl. B 01 J 27/10  
// C 07 C 2/70

(40) Zveřejněno 31 08 81  
(45) Vydáno 01 01 84

(75)  
Autor vynálezu

ČERNÝ JAROSLAV ing.  
KVAPIL ZDENĚK, LITVÍNOV  
KOLENA JIŘÍ ing., CHOUZOVY  
FILIP PETR, LITVÍNOV

(54) Způsob výroby aktivovaného katalytického komplexu chloridu hlinitého pro katalýzu v organických syntézách

Vynález se týká způsobu výroby aktivovaného katalytického komplexu na bázi chloridu hlinitého, aromatických uhlovodíků a vody jako promotoru a jeho využití při alkylaci benzenu etylenem nebo propylenem v procesu výroby etylbenzenu nebo kumenu. Výchozími látkami jsou kromě chloridu hlinitého a vody benzen nebo alkyларomatické uhlovodíky nebo jejich směsi ve hmotovém poměru benzen k alkyларomatickým uhlovodíkům 0,5 až 2,0. Při reakci se nad hladinou suspenze chloridu hlinitého v aromatických uhlovodících udržuje při teplotě 10 až 90 °C polštář plynu, který je inertní z hlediska tvorby katalytického komplexu, a do něho se zavádí pára v množství nejvýše 3,5 kg na 100 kg  $AlCl_3$ .

Vynález se týká způsobu výroby aktivovaného katalytického komplexu na bázi chloridu hlinitého, aromatických uhlovodíků a vody jako promotoru a jeho využití při alkylaci benzenu etylenem nebo propylenem v procesu výroby etylbenzenu nebo kumenu.

Bezvodé halogenidy hliníku, obzvláště chlorid hlinitý, jsou důležité katalyzátory pro tzv. Friedel - Craftsovy a analogické reakce, jako např. alkylace, transalkylace, isometace, acylace apod.

Chlorid hlinitý, silně kyselý katalyzátor, nereaguje samotný s benzenem ani s etylenem, může však vytvářet komplexy s řadou sloučenin. Za přítomnosti promotorů tvoří chlorid hlinitý aktivní kapalně komplexy s alkylaromatickými uhlovodíky. Této schopnosti se využívá při přípravě kapalných katalytických komplexů chloridu hlinitého, jejichž použitím se odstranila řada nevýhod spojených s používáním pevného chloridu hlinitého jako alkylačního katalyzátoru (potíže s dávkováním a manipulací, rozdílná velikost částic, povlékání částic chloridu hlinitého inaktivním obalem, dlouhá indukční doba aj.)

V současné době se u průmyslových alkylačních procesů jako katalyzátory na bázi chloridu hlinitého používají již téměř výhradně místo pevného  $\text{AlCl}_3$  jeho kapalně komplexy.

Jako aromatické komponenty se pro přípravu těchto komplexů používají obvykle etylbenzen, alkylbenzeny a polyalkylbenzeny, případně směsi těchto uhlovodíků s benzenem.

Jako promotorů pro přípravu katalytického komplexu chloridu hlinitého s uvedenými aromatickými komponentami se v průmyslovém měřítku nejběžněji používají bezvodý chlorexid, chlorované uhlovodíky a voda.

Při použití vody jako promotoru, kdy při obvykle používaném postupu se přivádí kapalná voda do suspenze chloridu hlinitého v aromatickém uhlovodíku, nelze ani intenzivním mícháním zajistit její dostatečnou homogenizaci a proto se v tomto systému silně uplatňuje hydrolyza chloridu hlinitého, v důsledku které dochází k místnímu přehřívání reakční směsi, úniku chlorexidu a ztrátám chloridu hlinitého, což se nepříznivě promítá ve zvýšené spotřebě  $\text{AlCl}_3$  ve vlastním procesu alkylace. Aby se tyto nežádoucí jevy, které nepříznivě ovlivňují aktivitu připravovaného komplexu, potlačily na minimum, musí se pracovat při značném přebytku aromatické komponenty v suspenzi chloridu hlinitého oproti minimálnímu potřebnému množství a není proto možné tímto postupem připravit homogenní katalytický komplex.

Vzhledem k tomu, že rozpustnost vody v aromatické vstupní složce komplexu je velmi nízká, není reálné přidávat promotor jako vodu rozpuštěnou v této komponentě.

Katalytické komplexy připravované s vodou jako promotorem popsáním obvykle používaným postupem, vykazují nižší aktivitu ve srovnání např. s katalytickým komplexem připraveným za použití etylchloridu jako promotoru.

Jedním z dalších faktorů nepříznivě ovlivňujících aktivitu katalytického komplexu připravovaného na bázi  $\text{AlCl}_3$  s alkylaromatickou komponentou, je přítomnost výšealkylovaných aromatických uhlovodíků, které vážou rozpuštěný  $\text{AlCl}_3$  v důsledku jeho pevnější vazby na tyto výšealkylované sloučeniny do stabilnějších komplexů a tím snižují jeho katalytickou účinnost. Odstraněním těchto nežádoucích výšealkylovaných sloučenin jejich převedením na nížealkylované sloučeniny dochází k aktivaci katalytického komplexu.

Na eliminaci nepříznivých účinků spojených s dávkováním vody jako promotoru a současné aktivaci spočívající v disproportionační reakci výšealkylovaných sloučenin s benzenem v průběhu vlastní preparace komplexu, je založen nový způsob přípravy aktivovaného katalytického komplexu chloridu hlinitého.

Způsob výroby aktivovaného katalytického komplexu chloridu hlinitého pro katalýzu v organických syntézách, zejména pro alkylaci benzenu nízkomolekulárními olefiny, ze suspenze chloridu hlinitého, vody a benzenu ve směsi s alkylaromatickými uhlovodíky, zejména etylbenzenem, alkylbenzenem, polyetylbenzeny nebo frakcí polyalkylaromatických uhlovodíků odpadajících při výrobě etylbenzenu s bodem varu nad  $136^\circ\text{C}$  spočívá podle vynálezu v tom, že benzen ve směsi s alkylaromatickými uhlovodíky se uvádí do reakce v hmotovém poměru benzen : alkylaromatické uhlovodíky 0,5 až 2,0, výhodně 1,0 až 1,75 a nad hladinou suspenze chloridu hlinitého v aromatických uhlovodících se při teplotě suspenze  $10$  až  $90^\circ\text{C}$ , výhodně  $20$  až  $75^\circ\text{C}$  udržuje polštář plynu inertního z hlediska reakce tvorby katalytického komplexu, jako je vzduch nebo dusík a do tohoto plynu se zavádí vodní pára v množství nejvýše  $3,5$  kg  $\text{H}_2\text{O}$  na  $100$  kg  $\text{AlCl}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}$  jako promotor sorbuje postupně za stálého míchání do suspenze  $\text{AlCl}_3$  ve směsné aromatické komponentě tvořené benzenem a alkylaromatickými uhlovodíky nebo jejich frakcemi ve hmotovém poměru benzen : alkylaromatické uhlovodíky 0,5 až 2,0, výhodně 1,0 až 1,5, zaváděním vodní páry do uzavřeného prostoru nad suspenzí s polštářem plynu inertního z hlediska tvorby katalytického komplexu, jako je vzduch nebo dusík, v množství nejvýše  $3,5$  kg  $\text{H}_2\text{O}$  na  $100$  kg  $\text{AlCl}_3$ , přičemž v zařízení je udržován přetlak odpovídající parciálnímu tlaku vodní páry v rosném bodu dané teplotou systému. Jako alkylaromatické uhlovodíky pro přípravu katalytického komplexu lze použít některé následující uhlovodíky samostatně ve směsi s benzenem nebo jejich směsi v kombinaci s benzenem:

- etylbenzen, alkylbenzeny
- polyetylbenzeny
- frakce polyaromatických uhlovodíků odpadajících při výrobě etylbenzenu s bodem varu nad  $136^\circ\text{C}$ .

Výrobu katalytického komplexu podle vynálezu lze provádět takto: do nádoby se předloží benzen ve směsi s alkylaromatickým uhlovodíkem, uvede se do chodu míchadlo a za neustálého míchání se do autoklávu nasype požadované množství chloridu hlinitého, nádoba se hermeticky uzavře, do plynového prostoru nad hladinou suspenze chloridu hlinitého se

za neustálého míchání zavádí vodní pára, po ukončení dávkování vodní páry se obsah nádoby míchá tak dlouho, až se všechny chlorid hlinitý převede do homogenního kapalného komplexu.

Získaný komplex chloridu hlinitého je hnědočervená čirá homogenní kapalina s nižší hustotou a viskozitou ve srovnání s komplexy připravovanými bez směsné aromatické komponenty, což se příznivě projevuje ve vlastním technologickém procesu alkylace jeho snažší a dokonalejší dispergací v alkylačním reaktoru.

Při popsaném způsobu přípravy katalytického komplexu dochází k rovnoměrnému přestupu vody z plynového prostoru do suspenze  $\text{AlCl}_3$  přes mezifázové rozhraní, tj. bez místního vzrůstu koncentrace vody, a katalytický komplex se vyznačuje v důsledku aktivace disproportionační reakcí v průběhu vlastní preparace vysokou počáteční katalytickou aktivitou.

Této vysoké počáteční aktivity takto připravovaného komplexu lze účelně využít v technologickém procesu alkylace benzenu etylenem nebo propylenem. Využití spočívá v tom, že alkylace se provádí ve srovnání s méně aktivními katalytickými komplexy s nižším obsahem 5 - 70 % obj., výhodně 10 - 50 % obj. katalytického komplexu v alkylátoru, tedy s kratší dobou zdržení komplexu v alkylačním reaktoru, což umožňuje využití jeho vysoké počáteční aktivity a vede k výraznému snížení specifické spotřeby chloridu hlinitého na 1 t vyráběného etylbenzenu nebo kumenu o 10 - 50 % při stejné produktivitě alkylačního reaktoru a ke snížení specifické spotřeby benzenu a etylenu o 1 - 2 %.

Způsob výroby katalytického komplexu chloridu hlinitého a využití jeho vysoké počáteční aktivity podle vynálezu ilustrují následující příklady:

#### Příklad 1

Do ocelové smaltované nádoby, vybavené míchadlem, měřením teploty a měřením tlaku, se předloží stanovené množství dietylbzenové frakce odpadající z výroby etylbenzenu nebo směsné aromatické komponenty tvořené benzenem a dietylbzenovou frakcí. Uvede se do chodu míchadlo a do nádoby se nasype odpovídající množství chloridu hlinitého. Nádoba se hermeticky uzavře a do plynového prostoru nad hladinou suspenze  $\text{AlCl}_3$  se postupně v průběhu 1 h za neustálého míchání nadávkuje z vyvíječe vodní páry potřebné množství vody. Teplota v nádobě přitom stoupne z původních 42 °C na 66 °C, přebytečné reakční teplo tvorby komplexu se převede formou ztrát tepla do okolí. Tlak v nádobě vzroste v průběhu dávkování vody nejvýše na 50 torr. Po ukončení dávkování vodní páry se obsah v nádobě promíchává další 4 h.

Získá se katalytický komplex jako homogenní čirá červenohnědá kapalina.

Základní vlastnosti komplexu v závislosti na použité aromatické vstupní komponentě uvádí tabulka 1.

212 828

Tabulka 1

Vstupní komponenty komplexu:

|                               |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| AlCl <sub>3</sub> (kg)        | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| dietylbenzenová frakce (kg)   | 136    | 80     | 80     | 80     | 80     |
| benzen (kg)                   | -      | 60     | 80     | 120    | 140    |
| vodní pára (kg)               | 2,55   | 2,55   | 2,55   | 2,55   | 2,55   |
| Získané množst. komplexu (kg) | 238,55 | 242,55 | 268,55 | 302,55 | 322,55 |

Základní vlastnosti komplexu:

|                                                           |                   |                   |                   |                   |                   |
|-----------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| obsah AlCl <sub>3</sub> (mg/g)                            | 420               | 412               | 372               | 330               | 310               |
| hustota při 30 °C (g/cm <sup>3</sup> )                    | 1,12              | 1,11              | 1,102             | 1,080             | 1,055             |
| viskozita při 30 °C (cSt)                                 | 12,1              | 8,2               | 3,6               | 2,53              | 2,3               |
| +/- aktivita (mol C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /60 min.) | 5,36              | 9,68              | 11,26             | 11,29             | 11,35             |
|                                                           | .10 <sup>-2</sup> | .10 <sup>-2</sup> | .10 <sup>-2</sup> | .10 <sup>-2</sup> | .10 <sup>-2</sup> |

+/- Počáteční aktivita komplexu vyjádřená v molech zreagovaného etylenu při alkylaci za katalytického účinku komplexu za jednotku času.

## Příklad 2

Na pokusné kontinuální alkylační jednotce byla provedena alkylace benzenu etylenem při molárním poměru benzen : etylen 2,5 a teplotě 97 °C s kontinuálním dávkováním katalytického komplexu připraveného podle příkladu 1 při poměru vstupních komponent:

|                                                             | označ. K - 1 | označ. K - 2 |
|-------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| AlCl <sub>3</sub> (kg)                                      | 100          | 100          |
| dietylbenzenová frakce odpadající z výroby etylbenzenu (kg) | 136          | 80           |
| benzen (kg)                                                 | -            | 140          |
| vodní pára (kg)                                             | 2,55         | 2,55         |

V závislosti na obsahu katalytického komplexu v alkylačním reaktoru bylo při stejné produktivitě alkylátoru dosaženo výsledků uvedených v tabulce 2.

Tabulka 2

| Katalytický komplex                                          | K - 1 |    |                |     |     | K - 2 |       |       |     |     |
|--------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-----|
| +/- obsah komplexu<br>v alkylátoru (% obj.)                  | 10    | 20 | 50             | 70  | 90  | 10    | 20    | 50    | 70  | 90  |
| specifická<br>spotřeba (kg na 1 t<br>získaného etylbenzenu): |       |    |                |     |     |       |       |       |     |     |
| benzen                                                       | -     | -  | 785            | 785 | 786 | 770,3 | 770,4 | 770,4 | 773 | 775 |
| etylen                                                       | -     | -  | 277            | 277 | 278 | 271,5 | 271,5 | 272,5 | 247 | 275 |
| AlCl <sub>3</sub>                                            | -     | -  | 11,6/11,6/12,9 |     |     |       |       |       |     |     |

+/- Množství katalytického komplexu v alkylátoru v % obj. na zaplněný objem alkylačního reaktoru při provozní teplotě.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby aktivovaného katalytického komplexu chloridu hlinitého pro katalýzu v organických syntézách, zejména pro alkylaci benzenu nízkomolekulárními olefiny, za suspenze chloridu hlinitého, vody a benzenu ve směsi s alkylaromatickými uhlovodíky, zejména etylbenzenem, alkylbenzeny, polyethylbenzeny nebo frakcí polyalkylaromatických uhlovodíků odpadajících při výrobě etylbenzenu s bodem varu nad 136 °C vyznačený tím, že benzen ve směsi s alkylaromatickými uhlovodíky se uvádí do reakce v hmotovém poměru benzen : alkylaromatické uhlovodíky 0,5 až 2,0, výhodně 1,0 až 1,75 a nad hladinou suspenze chloridu hlinitého v aromatických uhlovodících se při teplotě suspenze 10 až 90 °C, výhodně 20 až 75 °C udržuje polštář plynu inertního z hlediska reakce tvorby katalytického komplexu, jako je vzduch nebo dusík a do tohoto plynu se zavádí vodní pára v množství nejvýše 3,5 kg H<sub>2</sub>O na 100 kg AlCl<sub>3</sub>.