

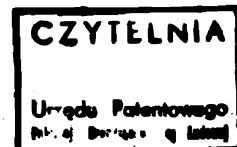
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

124713



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.08.77 (P. 200368)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1985

Int. Cl³

C07C 2/68

Twórcy wynalazku: Władysław Dreksa, Zbigniew Świdzki, Adam Mazur, Lucjan Grabiec, Kazimierz Bodora

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania alkilobenzenów, zwłaszcza etylobenzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkilobenzenów, zwłaszcza etylobenzenu, z benzenem i olefin, wobec chłorku glinu jako katalizatora.

Znane są i powszechnie stosowane sposoby otrzymywania alkilobenzenów z benzenem i olefin, przy użyciu chłorku glinu jako katalizatora, podawanego w postaci drobnoziarnistej substancji stałej bezpośrednio do reaktora, do którego równocześnie wprowadza się benzen i olefinę, na przykład etylen. Mieszanina reakcyjna jest intensywnie mieszana, reakcję prowadzi się w temperaturze $\sim 100^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem 0,03 MPa.

W znanych sposobach otrzymywania alkilobenzenów przy użyciu chłorku glinu jako katalizatora, podaje się również ten katalizator w postaci ciekłej, w formie ciekłego kompleksu chłorku glinu z węglowodorami aromatycznymi. Ciekły kompleks katalityczny podaje się bezpośrednio do reaktora, zawierającego równolegle podawany benzen i etylen. Kompleks katalityczny przygotowuje się w mieszalniku wypełnionym kolejno dwuetylobenzenem i suchym chłorkiem glinu. Mieszaninę tę ogrzewa się mieszając, do temperatury 60°C – 70°C . W tej temperaturze dodaje się stopniowo do mieszaniny niewielką, do 2%, ilość wody zdemineralizowanej. Gotowy kompleks podaje się w sposób ciągły do alkilowania. Woda zdemineralizowana jest w tym wypadku czynnikiem kompleksotwórczym.

2

W polskim opisie patentowym nr 50 075 opisano użycie jako czynnika kompleksotwórczego — pary wodnej przegrzanej lub nasyconej, wprowadzonej do środowiska reakcji suchego chłorku glinu i czystych węglowodorów aromatycznych.

Znane i opisane również są sposoby otrzymywania alkilobenzenów, zwłaszcza etylobenzenu, przy użyciu ciekłego kompleksu chłorku glinu z dwuetylobenzenem, stosując jako promotor reakcji a zarazem jako czynnik kompleksotwórczy — chlorek etylu. Dwuetylobenzen otrzymuje się w odrębnej operacji, z frakcji wymywającej gazy odlotowe alkilacji. Zawsze jednak roztwarzanie chłorku glinu odbywa się w temperaturze powyżej 60°C .

Znane są również metody otrzymywania ciekłych kompleksów chłorku glinu z wieloma innymi węglowodorami aromatycznymi, przy czym otrzymywanie ich polega na ogrzewaniu powyżej 60°C , przy ciągłym mieszaniu, stechiometrycznych ilości substratów, przy użyciu gazowego HCl lub chłorku etylu jako promotora reakcji i czynnika kompleksotwórczego. Otrzymywane kompleksy są olejystymi, ruchliwymi cieczami o barwie ciemnobrunatnej, oddzielające się od węglowodorów.

Wyżej wymienione sposoby otrzymywania alkilobenzenów, zwłaszcza etylobenzenu, zawierają szereg niedogodności.

Proces alkilacji benzenem przy zastosowaniu chłorku glinu, wprowadzanego do środowiska re-

akcji w postaci drobnoziarnistej substancji stałej, należy do procesów prowadzonych w fazie ciekłej, z zawieszonym katalizatorem. Nawet intensywne mieszanie mieszaniny reakcyjnej nie zapewnia całkowitego zawieszenia katalizatora w fazie ciekłej, tak, że część katalizatora opada na dno reaktora, powodując miejscowe przegrzania i zesmalanie, a tym samym większe zużycie katalizatora. Dodatkowe operacje dozowania suchego katalizatora są bardzo niebezpieczne.

Proces otrzymywania alkilobenzenów przy użyciu chlorku glinu w postaci ciekłego kompleksu wymaga kwasoodpornej aparatury, przy czym samo przygotowanie kompleksu wymaga długiego czasu. Tworzący się równolegle do kompleksu katalitycznego wodorotlenek glinu obniża aktywność katalizatora, co równocześnie wymaga większego jego zużycia.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu alkilacji benzenu olefinami przy użyciu chlorku glinu w postaci ciekłej, z usunięciem niedogodności związanych zarówno ze stosowaniem katalizatora zawieszonego w fazie ciekłej jak i stosowaniem kompleksu katalitycznego.

Nieoczekiwanie okazało się, iż rozwiązanie chlorku glinu w suchej frakcji węglowodorowej, pochodzącej z wymywania gazów poreakcyjnych alkilacji benzenu olefinami, w temperaturze otoczenia, a następnie dozowanie jej w odpowiedniej proporcji z benzenem do środowiska reakcji alkilacji poprawia w znaczny sposób parametry procesu. Sposobem według wynalazku chlorek glinu roztwarza się w temperaturze otoczenia, korzystnie w temperaturze 20—25°C, w mieszaninie alkilobenzenów, pochodzącej z wymywania gazów poreakcyjnych w procesie alkilacji benzenu olefinami i zawierającej dwu-, trój-, i polietylobenzeny wrzającej w granicach 160—240°C, o zawartości wody do 0,5% wagowych, w stosunku 3—10 części wagowych alkilobenzenów na 1 część wagową chlorku glinu, następnie otrzymany roztwór chlorku glinu miesza się z benzenem w stosunku takim, by na 1 część wagową roztworu chlorku glinu przypadało 9—18 części wagowych benzenu. Otrzymany roztwór katalizatora stosowany w sposobie według wynalazku tworzy przeźroczystą, nielepłą ciecz i jest podawany do alkilatora, gdzie dalszy proces alkilacji prowadzony jest w znany sposób.

Sposób według wynalazku może być prowadzony metodą periodyczną lub ciągłą. Korzystniej jednak prowadzić proces w sposób ciągły.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać już w temperaturze otoczenia roztwór katalizatora, co wpływa na poprawę warunków pracy oraz eliminuje trudności związane z dozowaniem suchego katalizatora i prowadzeniem procesu. Dodatkowy nieoczekiwany efekt uzyskuje się dzięki zmieszaniu roztworu katalizatora z benzenem przed wprowadzeniem ich do reaktora i to w najwyższym punkcie układu urządzeń, gdyż takie rozproszanie katalizatora w masie benzenu eliminuje miejs-

cowe przegrzania, powodujące zesmalanie katalizatora, a co za tym idzie, uzyskuje się znaczne zmniejszenie zużycia katalizatora, średnio o 4—7 kg katalizatora na tonę produktu, to jest o 12—20%. Wynika to z jednakowego stężenia katalizatora w całej objętości reaktora, co uzyskuje się dzięki wynalazkowi.

Korzystnym skutkiem sposobu jest również to, że w wyniku alkilacji benzenu uzyskuje się nieco mniej polialkilobenzenów niż to ma miejsce przy prowadzeniu alkilacji z zawieszonym katalizatorem. Zwiększa się zdolność produkcyjna węzła wytwarzania alkilobenzenów i w znacznym stopniu maleje korozyjność instalacji.

Przykład. W zbiorniku do roztwarzania katalizatora, w 9 m³ surowej frakcji dwuetylobenzenowej o temperaturze wrzenia 172°—224°C, pochodzącej z wymywania gazów poreakcyjnych alkilacji benzenu etylenem, zawierającej 0,40% wagowych wody, w temperaturze 20°C, roztworzono 1200 kg chlorku glinu przez włączenie pompy wymuszającej obieg zawartości zbiornika między zbiornikiem a przewodami. Po całkowitym rozтворzeniu katalizatora, co trwało 3,5 godziny, roztwór katalizatora przesyłano przewodem doprowadzającym roztwór katalizatora do przewodu doprowadzającego benzen, a następnie mieszaninę benzenu z roztworem katalizatora podano do reaktora alkilacji, do którego doprowadzono etylen w ilości 600 Nm³/godzinę. Przepływ roztworu katalizatora ustalono na poziomie 310 l/godzinę, przepływ mieszaniny roztworu katalizatora z benzenem na poziomie 5500 l/godzinę. Roztworu katalizatora wystarczyło do wyprodukowania 91.500 kg etylobenzenu, a skład mieszaniny poreakcyjnej przedstawiał się następująco: benzen 46,2% wagowych, etylobenzen 40,95% wagowych, frakcja dwuetylobenzenowa 10,72% wagowych, polialkilobenzeny 2,13% wagowych. Wskaźnik zużycia chlorku glinu wynosi 13,11 kg/tonę etylobenzenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alkilobenzenów, zwłaszcza etylobenzenu, z benzenu i olefin, wobec ciekłego kompleksu chlorku glinu jako katalizatora, prowadzony w temperaturze poniżej 105°C i pod ciśnieniem poniżej 0,03 MPa, znamienny tym, że chlorek glinu roztwarza się w temperaturze otoczenia, korzystnie w temperaturze 20—25°C, w mieszaninie alkilobenzenów, pochodzącej z wymywania gazów poreakcyjnych w procesie alkilacji benzenu olefinami, zawierającej dwu-, trój-, i polietylobenzeny, wrzającej w granicach 160—240°C, o zawartości wody do 0,5% wagowych, w stosunku 3—10 części wagowych alkilobenzenów na 1 część wagową chlorku glinu, następnie otrzymany roztwór chlorku glinu miesza się benzenem w stosunku takim, by na 1 część wagową roztworu chlorku glinu przypadało 9—18 części wagowych benzenu a następnie mieszaninę tę poddaje się procesowi alkilowania w znany sposób.