



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214922

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 05 09 80

(21) (PV 6030-80)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 2/66

C 07 C 15/107

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 30 10 84

(75)

Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL ing., MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob alkylácie aromatických uhľovodíkov alkénmi

Vynález sa týka spôsobu alkylácie aromatických uhľovodíkov alkénmi obsahujúcimi minimálne dva uhlíkové atómy v molekule, za použitia kovového hliníka ako zdroja katalyzátora vznikajúceho v reakčnej zmesi v najaktívnejšej forme, v stave zrodu.

Cieľom vynálezu je jednoduchým a technicky realizovateľným spôsobom zefektívniť výrobu alkylaromátov, napr. výroba alkylbenzénov obsahujúcich 10 až 14 uhlíkových atómov v molekule slúžiacich pre výrobu aniónových tenzidov. Na benzén sa pôsobí buď zmesou alkénu alebo alkénov a alkylchloridu s výhodou takého, ktorý má rovnaký počet uhlíkových atómov v molekule ako alkén. Zmes organických látok sa privádza na kovový hliník, kde v dôsledku vzniku HCl sa reakciou s kovovým hliníkom tvorí $AlCl_3$, ktorý vytvára organický komplex aktívny ako katalyzátor aromatických uhľovodíkov alkénmi. Reakcia sa môže diať bez prítomnosti alkylchloridu, ale za prítomnosti bezvodného HCl. Pri tomto procese vzniká menej vedľajších produktov a výťažok cieľového produktu je minimálne dvojnásobný v porovnaní s alkyláciou aromatických uhľovodíkov alkylchloridmi. Alkylačná reakcia prebieha za atmosférického tlaku pri teplote

s výhodou 65 až 80 °C a pri objemovej rýchlosti 0,5 h⁻¹ až 10 h⁻¹ počítanej na alkylačné činidlo.

Tento vynález sa týka spôsobu alkylácie aromatických uhľovodíkov alkénmi za prítomnosti metalického hliníka. Princíp tohoto spôsobu spočíva v súčasnom privádzaní aromatického uhľovodíka, alkénu, alkylhalogenidu a) alebo bezvodého halogenovodíka na kovový hliník. Na kovový hliník sa pôsobí zmesou pozostávajúcou z jednotlivých alkénov, alebo zo zmesi alkénov z jednotlivých aromatických uhľovodíkov, alebo z ich zmesi, z alkylhalogenidov alebo zo zmesi alkylhalogenidov pri teplote 25 °C až 120 °C, objemovou rýchlosťou 0,5 h⁻¹ až 10 h⁻¹ počítané na alkylačné činidlo.

Československý patentový spis č. 85 511 kryje spôsob nepretržitej alkylácie aromatických uhľovodíkov alkylchloridmi za použitia aktivovaného kovového hliníka.

Postupom podľa tohoto vynálezu sa za použitia kovového hliníka ako zdroja katalyzátorovej sústavy in statu nascendi alkylujú aromatické uhľovodíky alkénmi obsahujúcimi minimálne 2 uhlíkové atómy v molekule za prítomnosti alkylhalogenidu obsahujúceho s výhodou rovnaký počet uhlíkových atómov v molekule ako alkén a) alebo za prítomnosti bezvodého halogenovodíka. Alkylhalogenid sa zúčastňuje alkylačnej reakcie za uvoľňovania halogenovodíka. Halogenovodík vznikajúci pri alkylácii reaguje s kovovým hliníkom za tvorby chloridu hlinitého vytvárajúceho s prítomnými aromatickými uhľovodíkmi kvapalnú organickú komplexu vysokoaktívnej katalyzátorovej sústavy alkylácie.

Kvapalnú katalyzátorovú sústavu halogenidu hlinitého v najaktívnejšom stave, v stave zrodu, možno pripraviť tiež privádzaním bezvodého halogenovodíka do hliníkového lôžka zatopeného aromatickým uhľovodíkom a alkénom.

Vodík vznikajúci reakciou halogenovodíka s kovovým hliníkom sa odvádza z reakčného prostredia.

Ako alkylačné činidlá môžu slúžiť rovnoreťazcové a rozvetvené alkény majúce dvojité väzby na konci, alebo v ľubovoľnej polohe vo vnútri reťazca. Môžu to byť alkény vzniklé pyrolýzou uhľovodíkov, termálnym alebo katalytickým krácaním uhľovodíkov, alkény vzniklé katalytickou dehydrogenáciou alkánov, alkény vzniklé oligomerizáciou, disproporcionáciou a kopolymerizáciou.

Ako alkylhalogenid možno použiť mono-, di-, tri- a poly- halogenidy, a to vo forme mono-, di- a polytropických derivátov.

S výhodou sa používajú monohalogéndery, majúce rovnaký počet uhlíkových atómov v molekule ako alkén, ktorým sa má alkylovať aromatický uhľovodík. V takomto prípade vzniká alkyláciou aromatického uhľovodíka alkylhalogenidom rovnaký produkt ako alkyláciou alkénom. Delenie alkylačnej zmesi sa tým zjednodušuje. V praxi

sú v súčasnej dobe najrozšírenejšími alkylchloridy.

Spôsobom podľa tohoto vynálezu možno alkylovať napríklad benzén, mono-, di-, tri- a polyalkylbenzénu, naftalén a jeho alkylderiváty, tri- a polycyklické aromatické uhľovodíky, fenol, mono-, di-, tri- a polyalkylfenoly, naftoly a ich alkylderiváty.

Molárny pomer alkylhalogenidu k alkénom sa počas alkylácie môže pohybovať v širokom rozmedzí, a to jednak v závislosti od obsahu halogénu v alkylhalogenide a jednak v závislosti od množstva prípadne privádzaného halogenovodíka do reagujúcej zmesi a od výšky požadovanej konverzie alkénov.

Do lôžka kovového hliníka je treba príviesť minimálne jeden mol halogenovodíka na 50 molov alkénu, ak nie je prítomný alkylhalogenid.

Halogenovodík nie je nutné privádzať zámerne do reagujúcej alkylačnej zmesi, ak je molárny pomer alkylmonochloridu k alkénom minimálne 1 : 30.

Molárny pomer aromatického uhľovodíka k alkénom, alebo k zmesi alkénov a alkylhalogenidu sa môže napríklad pohybovať v rozmedzí od 0,6 : 1 do 1 : 12, a to v závislosti na požadovanom zložení cieľového alkylaromátu.

Alkylácia aromatických uhľovodíkov alkénmi prebieha za prítomnosti aktivovaného kovového hliníka v rozmedzí teplôt 25 °C až 120 °C pri atmosférickom tlaku alebo pri tlaku danom odporom alkylačného zariadenia. Alkylácia aromatických uhľovodíkov sa môže diať pri objemovej rýchlosti 0,5 h⁻¹ až 10 h⁻¹ počítané na alkén, alebo zmes alkénov, respektívne zmes alkénu, alebo alkénov s alkylhalogenidom, alebo s alkylhalogenidmi, tj. počítané na alkylačné činidlo.

Pre urýchlenie alkylačnej reakcie je výhodné kovový hliník aktivovať. Môže sa tak diať pôsobením bezvodými halovými kyselinami na hliník zatopený aromatickým uhľovodíkom, alebo alkylačnou zmesou, s výhodou pri zvýšenej teplote 30 °C až 75 °C.

Aktivácia hliníka sa môže uskutočňovať jeho navrstvením halogenidmi prvkov, ktoré sú známe ako katalyzátory alkylácie, ako je napríklad chlorid hlinitý, zinočnatý, fluorid boritý, chlorid antimónitý.

Najjednoduchší spôsob aktivácie kovového hliníka je jeho prevrstvenie kvapalným organickým komplexom halogenidu oddeleného z alkylačnej zmesi.

Alkylácia aromatických uhľovodíkov alkénmi za prítomnosti aktivovaného hliníka sa môže diať v násadových reaktoroch alebo v reaktoroch kolónových, pracujúcich kontinuálne. V závislosti od typu reaktora sa hliník dávkuje do reaktora buď vo forme prášku, stružlín, drte, alebo vo forme granúl, úlomkov, valčekov, kociek, hranoliek, alebo

útvarov získaných liatím roztaveného hliníka do vody.

Výhody spôsobu alkylácie aromatických uhľovodíkov alkénmi podľa tohoto vynálezu sú tieto:

- jednoduchosť alkylačného zariadenia s veľkým výkonom na jednotkový objem reaktora,
- vysoký obsah cieľového alkylaromátu v alkylačnej zmesi,
- znížené výrobné náklady z dôvodov zvýšenia obsahu alkylaromátu v alkyláte a tým zníženia spotreby energie na izoláciu cieľového produktu hlavne v porovnaní s alkyláciou aromatických uhľovodíkov alkylhalogenidmi,
- pomerne malá náročnosť na konštrukčné materiály výrobného zariadenia v porovnaní s procesom alkylácie aromatických uhľovodíkov alkénmi za prítomnosti fluórovodíka alebo fluoridu boritého ako katalyzátora,
- znížená tvorba vedľajších produktov, predovšetkým organického komplexu halogenidu v porovnaní s alkyláciou aromatických uhľovodíkov alkénmi, napr. chloridom hlinitým,
- vysoká čistota cieľového produktu hlavne z hľadiska obsahu alkyldénov,
- zníži sa tvorba organického komplexu chloridu hlinitého, čím sa zníži množstvo chemických vôd. Dôjde teda k zlepšeniu životného prostredia.

Príklad 1

Na 75 cm vrstvu granúl hliníka majúceho rozmery 10 až 20 mm, zatopených organickým komplexom chloridu hlinitého v benzéne a vyhriatych na 70 °C sa nepretržite dávkuje jeden mol frakcie alkylchloridu C_{11} až C_{13} s priemerným obsahom uhlíka v molekule 12 a s obsahom chlóru 10 % hmotnostných,

jeden mol normálnych alkénov C_{11} — C_{13} majúcich priemernú molekulovú hmotnosť 168, dvojité väzbu štatisticky rozdelenú po dĺžke uhlíkového reťazca a čistotu 96 % a 12 molov benzénu. Súčet alkylchloridu a alkénov sa dávkuje na vrstvu hliníka objemovou rýchlosťou 6 h⁻¹. Po výstupe z reaktora sa reakčná zmes ochladí na 20 °C, organický komplex chloridu hlinitého sa oddelí vo forme špecificky ťažšej kvapaliny a odťahuje sa čerpadlom z rozsádzováka. Zmes alkylbenzénov s nezreagovaným benzénom sa preperie vodou a 3 %-ným roztokom hydroxidu sodného a podrobí sa frakcionácii. Za atmosférického tlaku sa oddestiluje benzén. Za vákua 13,3 kPa sa oddestilujú nezreagované n-alkány a v ďalšej kolóne sa za vákua 10 kPa oddestilujú alkylbenzény. Zo spodu druhej vákuovej kolóny sa odťahuje polybenzénalkány a polyalkylbenzény. Bolo zistené, že alkylát zbavený benzénom má toto zloženie: 23 % hmotnostných n-alkánov C_{11} až C_{13} , 70 % hmotnostných alkylbenzénov o čistote minimálne 98 % a 7 % hmotnostných vyššie vrúcich uhľovodíkov. Obsah alkyldénov v alkylbenzénach činil 7 % hmotnostných.

Príklad 2

Postup je rovnaký ako v príklade 1 s tým rozdielom, že na vrstvu granúl aktivovaného hliníka sa nepretržite dávkujú 2 moly normálnych alkénov C_{11} — C_{13} majúcich dvojité väzby štatisticky rozložené po dĺžke uhlíkového reťazca, 10 molov benzénu a 2/3 molu bezvodého HCl. Po oddelení organického komplexu chloridu hlinitého a po oddestilovaní nezreagovaného benzénu sa získal alkylát, ktorý obsahoval 3 % alkánov a 2 % vyššie vrúcich aromatických uhľovodíkov a 95 % cieľových alkylbenzénov prakticky prostých alkyldénov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob alkylácie aromatických uhľovodíkov alkénmi vyznačujúci sa tým, že sa jednotlivé alkény obsahujúce minimálne dva uhlíkové atómy v molekule, alebo zmes alkénov a jednotlivé aromatické uhľovodíky, alebo ich zmes, privedú spolu s jednotlivými alkylhalogenidmi, alebo so zmesou alkylhalogenidov v množstve minimálne jeden mol alkylhalogenidu na 30 molov alkénu alebo alkénov a) alebo s halogénvodíkom v množ-

stve minimálne jeden mol halogénvodíka na 50 molov alkénu do styku s kovovým hliníkom pri teplote 25 °C až 120 °C, objemovou rýchlosťou 0,5 h⁻¹ až 10 h⁻¹ počítané na alkylačné činidlo.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa hliník aktivuje bezvodými halovými kyselinami, alebo halogenidmi prvkov známymi ako katalyzátory alkylácie.