



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 732229

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 01.07.75 (21) 2151815/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 05.05.80. Бюллетень № 17

Дата опубликования описания 05.05.80

(51) М. Кл.²

С 07 С 15/02
С 07 С 3/52

(53) УДК 665.652.
.4(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Н. М. Сеидов, М. А. Дапин, А. -М. А. Бахши-заде,
С. М. Кязимов, Т. А. Кулиев, В. В. Лобкина,
Г. А. Рейтман и Ю. Н. Пшик

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

1

Изобретение относится к получению сырья для производства стирола, а именно к способам получения алкилбензолов.

Известен способ получения алкилбензолов путем алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии различных катализаторов [1].

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ получения алкилбензолов алкилированием ароматических углеводородов олефинами в присутствии катализаторного комплекса на основе металлического алюминия и хлорзамещенного углеводорода [2].

Таким способом при алкилировании бензола этиленом получают этилбензол. В качестве хлорзамещенного углеводорода используют четыреххлористый углерод.

Недостаток способа - образование некоторого количества смолистых соединений (40-60 г на 1 кг полученного алкилбензола), вследствие чего полученные алкилпродукты имеют темный цвет, при этом

2

индукционный период составляет 50-70 мин.

Цель изобретения - повышение качества целевых продуктов.

Поставленная цель достигается путем алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии катализаторного комплекса на основе металлического алюминия и неполностью хлорированного углеводорода при весовом соотношении металлический алюминий : неполностью хлорированный углеводород 1-0,16-10 с предварительным введением алкилбензолов при весовом соотношении металлический алюминий : алкилбензолы 1-0,01-36.

Причем в качестве хлорзамещенного углеводорода используют неполностью хлорированный углеводород и предварительно вводят алкилбензолы в указанных соотношениях. В качестве неполностью хлорированных углеводородов используют углеводороды алифатического (в частности хлороформ CHCl_3 , хлористый этил

C_2H_5Cl , изопропилхлорид C_3H_7Cl , изобутилхлорид C_4H_9Cl , нафенового (циклогексилхлорид $C_6H_{11}Cl$) и ароматического (хлорбензол C_6H_5Cl , бензилхлорид C_7H_7Cl) рядов. При введении в реакционную зону алкилбензолов, таких как этил-, диэтил-, изопропилбензолы индукционный период сокращается от 55 до 10 мин. Процесс алкилирования может протекать с применением катализаторного комплекса, 10 приготовленного вне реактора алкилирования. Индукционный период при алкилировании полностью исключается. Катализаторный комплекс готовят в аппарате колонного или мешалочного типа, куда загружают 15 металлический алюминий в виде стружек, гранул, стержней или порошка и подают периодически или непрерывно бензол, алкилбензолы и не полностью хлорированные углеводороды. Температура 20 приготовления комплекса 45–180°C, предпочтительно 60°C, время контакта 10–30 мин, предпочтительно 20 мин и давление 0–5,0 ати, предпочтительно 0,1–0,2 ати. Алкилирование ароматических углеводородов олефинами проводят при осуществлении процесса с параллельным образованием катализаторного комплекса в реакционной зоне при 60–200°C, 30 предпочтительно 100–130°C и давлении 1–20 ати, предпочтительно 3–5 ати. При использовании катализаторного комплекса, приготовленного вне реактора алкилирования, процесс осуществляют при 60–200°C, 35 предпочтительно 100–130°C и давлении 1–20 ати, предпочтительно 3–5 ати, при подаче катализаторного комплекса в количестве 1–80% от веса углеводородной шихты. Выход алкилбензола на прореагировавший олефин 81–87%. 40

Пример 1. В автоклав бессальникового типа емкостью 2 л, снабженный карманом для термпары, трубкой для ввода этилена и бензола, прикрепляют металлический алюминий в виде диска весом 25 г. Автоклав тщательно продувают в течение 1–1,5 ч этиленом при 200°C, затем температуру доводят до 100°C. После этого в автоклав заливают 400 г 50 осушенного бензола (степень осушки – 20 ррт) с растворенными в нем 12 г хлористого этила (C_2H_5Cl) и подают этилен до 5 ати. По мере падения давления в автоклав вводят свежую порцию этилена. Температура реакционной среды 100°C. Индукционный период 45 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Коли-

чество алкилата 482 г. Количество поглощенного этилена 78 г. Алкилат подвергают хроматографическому анализу.

Состав алкилата, вес. %:

Бензол	40
Этилбензол	55,8
Диалкилбензол	3,2
Триалкилбензол	1,0

Выход этилбензола на прореагировавший этилен 91%, конверсия этилена 99,6%.

Пример 2. Процесс алкилирования проводят аналогично способу, описанному в примере 1. В автоклав загружают 400 г бензола, с растворенным в нем 4 г C_2H_5Cl и 10 г этилбензола. Температура реакционной среды 100°C. Индукционный период 10 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Количество 20 поглощенного этилена 33 г. Количество алкилата 446 г. Состав алкилата по хроматографическому анализу, вес. %

Бензол	71,0
Этилбензол	26,5
Диэтилбензол	2,0
Триэтилбензол	0,5

Выход этилбензола на прореагировавший этилен 86,9%, конверсия этилена 99,7%.

Пример 3. Процесс алкилирования проводят аналогично способу, описанному в примере 1. В автоклав загружают 400 г бензола с растворенными в нем 12 г изопропилхлорида, затем подают пропилен до 5 ати, по мере падения давления в автоклаве, и свежую порцию пропилена. Температура реакционной среды 100°C. Индукционный выход 15 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Поглощение пропилена 94 г. Количество алкилата 500 г. Состав алкилата по хроматографическому анализу, вес. %:

Бензол	49,3
Изопропилбензол	44,5
Диизопропилбензол	5,0
Полиалкилбензол (ПАБ)	1,2

Выход изопропилбензола на прореагировавший пропилен 81,7%, конверсия пропилена 98%.

Пример 4. Процесс алкилирования проводят аналогично способу, описанному в примере 1. В автоклав загружают 400 г бензола, с растворенным в нем 4 г изопропилхлорида и 10 г изопропилбензола, туда же подают пропилен. Температура реакционной среды 100°C. Индукционный период 8 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Количество поглощенного

пропилена 78 г. Количество алкилата 492 г. Состав алкилата по хроматографическому анализу, вес. %:

Бензол	52,4
Изопропилбензол	42,0
Диизопропилбензол	4,2
ПАБ	1,4

Выход изопропилбензола на прореагировавший пропилен 83,5%, конверсия пропилена 97,5%.

Пример 5. Процесс алкилирования проводят аналогично способу, описанному в примере 1. В автоклав загружают 400 г бензола с растворенным в нем 12 г циклогексилхлорида $C_6H_{11}Cl$. Затем подают этилен. Температура реакционной среды $130^\circ C$. Индукционный период 55 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Количество поглощенного этилена 54 г. Количество алкилата 465 г. Состав алкилата, вес. %:

Бензол	58,5
Этилбензол	36,5
Диэтилбензол	4,0
ПАБ	1,0

Выход этилбензола на прореагировавший этилен 82,6%, конверсия этилена 99,5%.

Пример 6. Процесс алкилирования проводят аналогично способу, описанному в примере 1. В автоклав загружают 400 г бензола с растворенными в нем 4 г циклогексилхлорида и 10 г диэтилбензола, затем подается этилен. Температура реакционной среды $130^\circ C$. Индукционный период 15 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Количество поглощенного этилена 62,4 г. Количество алкилата 480 г. Состав алкилата, вес. %:

Бензол	52,1
Этилбензол	40,0
Триэтилбензол	1,0
Диэтилбензол	6,9

Выход этилбензола на прореагировавший этилен 81,0%, конверсия этилена 99,8%.

Пример 7. Процесс алкилирования проводят аналогично способу, описанному в примере 1. В автоклав загружают 400 г бензола с растворенными в нем 12 г бензилхлорида, затем подают этилен. Температура реакционной среды $130^\circ C$. Индукционный период 20 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Количество поглощенного этилена 62 г. Количество алкилата 472 г.

Состав алкилата, вес. %:

Бензол	53,5
Этилбензол	40,0
Диэтилбензол	4,8
Триэтилбензол	1,7

Выход этилбензола на прореагировавший этилен 84%, конверсия этилена 99,9%.

Пример 8. Процесс алкилирования проводят аналогично способу, описанному в примере 1. В автоклав загружают 400 г толуола, с растворенным в нем 12 г хлористого этила, затем подают этилен. Температура реакционной среды $130^\circ C$. Индукционный период 15 мин. Продолжительность опыта 10 мин. Количество поглощенного этилена 54 г. Количество алкилата 464 г. Состав алкилата, вес. %:

Толуол	51,6
Этилтолуол	42,8
Диэтилтолуол	5,6

Выход этилбензола на прореагировавший этилен 83,5%.

Пример 9. В реактор колонного типа, диаметром 70 мм, изготовленный из нержавеющей стали, засыпают 2 л алюминиевой насадки (насыпной вес $1,495 \text{ г/см}^3$), представляющий собой 30 стрезки алюминиевой проволоки диаметром 2 мм и длиной 4 мм, и подают бензол в количестве 1,2 кг/ч и этилбензол в количестве 0,24 кг/ч. Через непротравленную решетку внизу реактора подают пары хлористого этила в количестве 35 1,2 кг/ч. Давление в реакторе атмосферное, температура $60^\circ C$. Получающийся катализаторный комплекс в количестве 2,3 кг/ч отводится с низа реактора, 40 Полученный катализаторный комплекс содержит, вес. %:

Связанного алюминия	6,7
Хлора, в пересчете на HCl	30
Бензол и алкилароматика	Остальное.

Пример 10. В автоклав для алкилирования загружают 400 г бензола и 4 г катализаторного комплекса, приготовленного по примеру 9, затем подают 48 г этилена. Температуру в автоклаве поддерживают на уровне $130^\circ C$, давление 10 атм. По истечении 10 мин алкилат сливают с низа автоклава.

По результатам хроматографического анализа алкилат содержит, вес. %:

Бензол	62,7
Этилбензол	32,4
Диэтилбензол	4,7
Триэтилбензол	0,2

Выход этилбензола на прореагировавший этилен 81%.

Пример 11. Катализаторный комплекс готовится по примеру 9. Затем, с целью определения срока хранения, катализаторный комплекс делят на три пор-

ции, каждую из которых герметизируют в стеклянной посуде и выдерживают 10, 12 и 15 сут соответственно. Результаты проведения процесса алкилирования с использованием этих образцов катализаторного комплекса сведены в таблицу.

Компоненты алкилата	Образцы		
	1	2	3
Состав алкилата, вес. %			
Бензол	61,9	63,0	69,2
Этилбензол	33,1	27,3	20,2
Диэтилбензол	4,8	9,4	9,6
Триэтилбензол	0,2	0,3	1,0
Конверсия этилена, %	99,8	99,8	90,1

На чертеже изображена схема проведения процесса алкилирования с приготовлением катализаторного комплекса вне реактора алкилирования.

В аппарат 1 колонного типа для приготовления комплекса по линии 2 загружают металлический алюминий, по линиям 3 и 4 подают соответственно предварительно осушенный бензол и этилбензол. Хлористый этил по линии 5 поступает в аппарат 1 в парах и барботирует через слой металлического алюминия, погруженного в алкилбензолы. В аппарате 1 протекает процесс образования комплекса при 45-180°C, давлении 0-0,5 ати и времени контакта 10-30 мин. Образующийся комплекс по линии 6 поступает в алкилатор 7, куда подают бензол и олефин по линиям 8 и 9. В алкилаторе 7 осуществляют процесс алкилирования бензола олефином при 60-200°C и давлении 1-20 ати. Кислый алкилат по линии 10 направляют на отмывку от катализатора и на ректификацию.

Таким образом, предложенный способ позволяет улучшить качество целевых продуктов, снизив смолообразование до 8-10 г на 1 кг алкилбензола, а так-

же значительно снизить индукционный период.

Формула изобретения

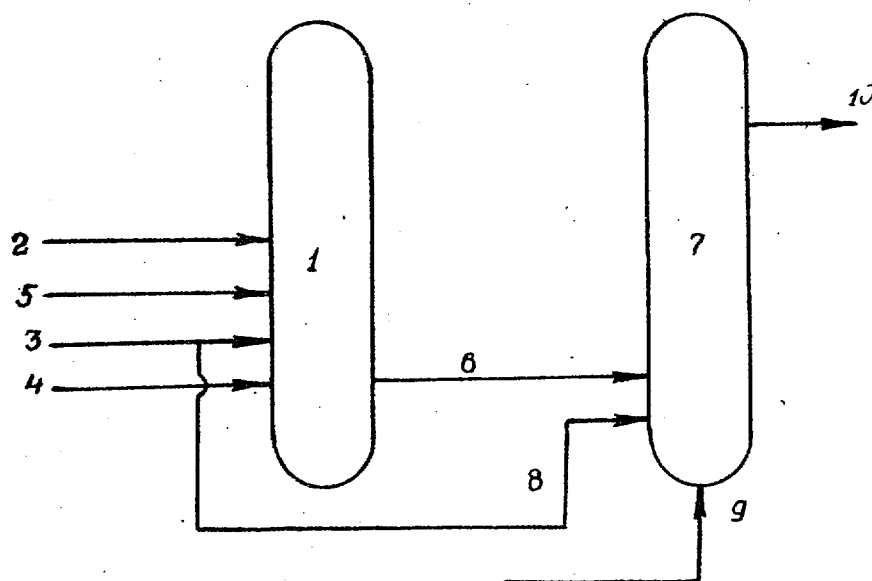
Способ получения алкилбензолов путем алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии катализаторного комплекса на основе металлического алюминия и хлорзамещенного углеводорода, отличающийся тем, что, с целью повышения качества целевых продуктов, в качестве хлорзамещенного углеводорода используют неполностью хлорированный углеводород в весовом соотношении металлический алюминий: неполностью хлорированный углеводород 1-0,16-10 и процесс проводят с предварительным введением алкилбензолов при весовом соотношении металлический алюминий: алкилбензолы 1-0,01-36.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М., "Химия" 1973, с. 371-373.

2. Авторское свидетельство СССР № 404339, кл. С 07 С 3/52, 1973 (прототип).



Составитель Н. Королева

Редактор Ю. Петрушко Техред М. Петко Корректор Н. Стец

Заказ 1529/1

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