



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102781885 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201080061818. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 23

C07C 2/86(2006. 01)

(30) 优先权数据

MI2009A002289 2009. 12. 23 IT

(56) 对比文件

US 6034291 A, 2000. 03. 07,

US 2009/0211943 A1, 2009. 08. 27,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 19

审查员 张靖

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2010/003372 2010. 12. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/077240 EN 2011. 06. 30

(73) 专利权人 维尔萨利斯股份公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 M·A·曼特加萨 F·鲍德斯

R·布佐尼

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用于制备乙苯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备乙苯的方法,所述方法包括:反应步骤,和获得产物的分离步骤。在所述反应步骤中,在高于大气压的压力下,优选在气相或在混合的气-液相中,在含有属于 BEA 族的沸石的催化体系存在下,使苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物反应。根据优选的方面,使用衍生自生物质的乙醇,特别由衍生自生物质的糖类发酵获得的乙醇。

1. 一种用于制备乙苯的方法,所述方法包括烷基化反应步骤和反应混合物的分离步骤,在所述反应步骤中,在高于大气压的压力下,在含有 β 沸石的催化体系存在下,使苯与含有按重量计 5-20% 的水的乙醇,或相同乙醇和乙烯的混合物反应,以形成反应混合物,其中反应混合物的分离步骤形成含水相,含苯的馏分 (1),含乙苯的馏分 (2) 和含多乙基苯的馏分 (3),其中反应混合物的分离步骤在所述烷基化步骤之后。

2. 根据权利要求 1 的方法,所述方法在气相,液相或混合的气-液相条件下进行。

3. 根据权利要求 2 的方法,所述方法在气相或混合相条件下进行。

4. 根据权利要求 1 的用于制备乙苯的方法,所述方法包括其中苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物在高于大气压的压力下,在含有 β 沸石的催化体系存在下反应的步骤和分离步骤,其中使用的乙醇从生物质获得。

5. 根据权利要求 4 的方法,所述方法包括:

a) 使生物质经历转化以获得可用于发酵的原料,

b) 使由此获得的原料经历发酵以获得乙醇,

c) 在高于大气压的压力下且在含有 β 沸石的催化体系存在下,用由此获得的乙醇,任选在与乙烯的混合物中使苯烷基化,

d) 分离获得的乙苯产物。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中以存在其结构中的至少 50% 的阳离子位点被氢离子占据的形式使用沸石。

7. 根据权利要求 1 或 6 的方法,其中使用的催化体系包括配位体。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述催化体系包括:

— β 沸石,原样或通过用硼、铁或镓将铝同晶型取代而改性或者按照离子交换方法通过引入碱金属或碱土金属而改性,

— 无机配位体,

且具有这样的超沸石孔隙率,即由催化组合物本身存在的中孔隙率和大孔隙率分数的总和和获得的孔隙率,使得其由至少 25% 的分数的半径大于 $100\text{\AA}$ 的孔组成。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述催化体系包括:

— β 沸石,原样或通过用硼、铁或镓将铝同晶型取代而改性或者按照离子交换方法通过引入碱金属或碱土金属而改性,

— 无机配位体,

且具有这样的超沸石孔隙率,即由催化组合物本身存在的中孔隙率和大孔隙率分数的总和和获得的孔隙率,使得其由至少 25% 的分数的半径大于 $100\text{\AA}$ 的孔组成,所述催化组合物特征在于超沸石的孔的体积大于或等于 0.80ml/g 。

10. 根据权利要求 1 的方法,所述方法在高于 1atm 和低于或等于 30atm 的压力下操作。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中苯和乙醇之间的摩尔比或苯和乙醇加上乙烯之间的摩尔比从 2 到 20 变化。

12. 根据权利要求 1 的方法,所述方法在 1 到 10h^{-1} 范围的 WHSV 下操作。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中使用乙醇和乙烯的混合物,且乙醇和乙烯之间的摩尔比在 10 到 0.01 的范围。

14. 根据权利要求 1 的方法,所述方法在 150℃到 300℃的温度范围进行。

15. 根据权利要求 14 的方法,所述方法在 200℃到 270℃的温度范围进行。

16. 根据权利要求 1 的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 在高于大气压的压力下,在含有 β 沸石的催化体系存在下,使苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物反应;

(b) 使由步骤 (a) 得到的混合物经历分离以分离基本含水相,含苯的馏分 (1),含乙苯的馏分 (2) 和含多乙基苯的馏分 (3);

(c) 在含沸石的催化剂存在下,在烷基转移条件下,使馏分 (3) 与苯接触以获得乙苯。

17. 根据权利要求 1 的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 在高于大气压的压力下且在含有 β 沸石的催化体系存在下,使苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物接触;

(b) 使由步骤 (a) 得到的混合物经历分离以分离基本含水相,含苯的馏分 (1),含乙苯的馏分 (2) 和含多乙基苯的馏分 (3);

(c) 在含沸石的催化剂存在下,在烷基转移条件下,使馏分 (3) 与苯接触;

(d) 循环由步骤 (c) 得到的产物到步骤 (b);

(e) 任选循环步骤 (b) 得到的馏分 (1) 到步骤 (a) 和 / 或到步骤 (c)。

18. 一种用于制备苯乙烯的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 在高于大气压的压力下且在含有 β 沸石的催化体系存在下,使苯与含有按重量计 5-20% 的水的乙醇,或相同乙醇和乙烯的混合物接触;

(b) 使由步骤 (a) 得到的混合物经历分离以分离基本含水相,含苯的馏分 (1),含乙苯的馏分 (2) 和含多乙基苯的馏分 (3);

(c) 在含沸石的催化剂存在下,在烷基转移条件下,任选使馏分 (3) 与苯接触;

(d) 任选循环由步骤 (c) 得到的产物到步骤 (b);

(e) 任选循环步骤 (b) 得到的馏分 (1) 到步骤 (a) 和 / 或到步骤 (c);

(f) 使在步骤 (b) 获得的含乙苯的馏分 (2) 经历脱氢以获得苯乙烯。

用于制备乙苯的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备乙苯的方法,所述方法包括反应步骤和获得的产物的分离步骤,在所述反应步骤中,使由苯组成的原料与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物反应。在高于大气压的压力下和在含有属于 BEA 族的沸石的催化体系存在下进行烷基化反应。

[0002] 根据优选的方面,使用衍生自生物物质的乙醇,特别由衍生自生物物质的糖类发酵获得的乙醇。

[0003] 本发明方法的特征在于:除了没有产生自非期望反应的副产物外,由于在反应混合物中存在的大量水而对催化剂的性能和寿命的负效应不存在,且相对于本领域中指出的,所述方法还提供高很多的生产能力。

[0004] 不存在负效应与使用的催化体系和选择的详细条件相关联。此外,在本发明的方法中,也可适宜地使用含水乙醇。

[0005] 本发明也涉及一种用于制备苯乙烯的方法,在所述方法中,根据以上的具体说明,通过苯的烷基化来实施乙苯的第一制备步骤。

[0006] 乙苯是基础化学品工业的重要中间产物,主要作为制备苯乙烯的前体使用,苯乙烯进而在制备苯乙烯聚合物和共聚物中是有用的中间产物。工业合成苯乙烯包括将苯烷基化为乙苯和通过脱氢反应将乙苯转化为苯乙烯的步骤。

[0007] 对于使苯与乙烯在沸石催化剂上烷基化得到乙苯,在石化工业中,在淤浆反应器中,部分仍然使用 AlCl_3 作为催化剂。涉及环境影响和安全的问题与基于使用 AlCl_3 的方法相关联:事实上,由于废弃催化剂的腐蚀性和处理,使用这种催化剂是特别有问题的。

[0008] Venuto 等 (J. Catal. 5, (1966)81) 已经描述使用具有八面沸石结构的沸石用于苯与轻烯烃例如乙烯和丙烯的烷基化。

[0009] 使用具有 β 型结构的沸石从苯和乙烯开始合成乙苯在工业应用方面已经取得很好的结果,如在 EP 432814 中描述的,且特别地,根据在 EP 687500 中描述的,使用包含 β 沸石的催化剂。

[0010] 然而,迄今为止,由于在所述反应期间乙醇释放的水对催化剂的选择性,最重要的催化剂本身寿命的方面的性能产生负效应,因此利用常规类型的酸催化剂在苯的烷基化中直接使用乙醇得到乙苯,从工业角度证明不可实施的。

[0011] 乙醇可由生物物质,特别由衍生自生物物质的糖类的发酵得到,且因此,其作为化石来源的替代品,代表了用于石化工业的潜力原料。因此,在制备具有工业利益的中间产物的领域找到这种产物的新的升级是战略性的以及也是经济上重要的。

[0012] 然而,当使用乙醇作为苯的烷基化试剂得到乙苯时产生的水的存在对沸石和超沸石类型的酸催化剂都有负面影响。

[0013] 在工业合成乙苯中使用的常规类型的催化剂例如三氯化铝的情况下,在反应混合物中高于数百 ppm 的水的量对乙苯收率方面的催化性能造成相当大的降低。

[0014] 在沸石基催化剂的情况下,已知由于存在的水的负效应,通过乙苯的总收率降低和催化剂本身或多或少的快速失活可揭示所述负效应。

[0015] 已知所有这些负效应,且又通过在反应中存在很低的水含量—与在具体的工业应

用过程中使用乙醇作为苯的烷基化试剂得到乙苯的那些对比来证实。

[0016] 事实上,苯与乙醇的烷基化方法的工业适用性不能忽视某些参数,例如,在到反应阶段的进料中苯/乙醇的摩尔比,假定乙醇全部转化,所述摩尔比通常在3到10的范围,在反应中对应的水的浓度等于约64,000到21,000ppm。

[0017] 即使使用由乙醇和乙烯的混合物组成的烷基化试剂来实施苯的烷基化,在任何情况下,需要相当多地减少使用的乙醇的量,用于确保催化体系能够容忍的水含量因此限制方法本身的实际可能性。

[0018] C. J. Johney, A. J. Chandwadkar, G. V. Potnis, M. U. Pai, S. B. Kulcarni, "Indian Journal of Technology", vol. 15, November 1977, pages 486-489, 描述了在大气压下,在不定期取代的13-X沸石存在时苯与乙醇的烷基化。这些催化剂的活性不是很高,且迅速降低。

[0019] K. H. Chandawar, S. B. Kulkarni, P. Ratnasamy, "Applied Catalysis", 4(1982), 287-295, 描述了在ZSM-5沸石存在时苯与乙醇的烷基化,仅获得可接受的转化率,然而其在很高的温度下操作。

[0020] A. Corma, V. I. Costa-Vaya, M. J. Diaz-cabanas, F. J. Llopist, "Journal of Catalysis" 207, 46-56 (2002) 描述了在ITQ-7沸石和 β 沸石存在时苯与乙醇的烷基化。反应在大气压下用过量的苯(苯/乙醇摩尔比为4)进行,且在 β 沸石的情况下,除了形成二甲苯和其它非期望的芳香族产物,其导致严重形成多烷基化的芳香族化合物。乙醇的转化率仅为47.7%,因此,显而易见,加入的乙醇的多于50%需循环。也证实 β 沸石是失活到最大程度的催化剂。

[0021] 因此,不能容易地将用于苯与乙烯烷基化的催化剂转移到苯与乙醇,或与乙醇和乙烯的混合物(作为烷基化试剂)的烷基化反应中,因为这些催化剂通常对水很敏感,且因此在反应中形成的水的存在下,其寿命大幅度降低。

[0022] US 2009/0211943 描述一种用于降低汽油中的苯的方法,所述方法包括使苯与醇或醚在反应性的蒸馏塔中反应,因此同时:

[0023] 一将C6烃和苯与C7+烃分离,

[0024] 一在烷基化催化剂存在时,苯至少部分与醇或醚反应,

[0025] 一使烷基化产物和C7+烃在蒸馏塔底部一起回收,而使C6烃,未反应的醇或醚和形成的水从塔顶部回收。

[0026] 当反应产物形成时,反应性蒸馏将其分离,然后分离同时期的相同烷基化反应的产物。因此,在反应发生的相同步骤中将产物分离。当反应中形成水时,其也被移除。实施例只涉及苯的烷基化以及从这些实施例中提供的数据,似乎不能计算转化率和选择性结果。

[0027] 我们发现,通过一种使苯与作为烷基化试剂的乙醇(也含水),或乙醇和乙烯的混合物烷基化的方法有可能获得乙苯,所述方法也存在相当多量的水,使用含有BEA型沸石的催化剂,且在适宜的反应条件下操作,在催化剂性能,寿命和因此的生产能力方面可提供较好的结果。

[0028] 特别地,本发明的方法与已知领域中使用 β 沸石的方法相比,具有下面意想不到的优势:乙醇到乙苯和烷基苯系列化合物的转化率和选择性较高,在水存在时催化剂稳定

性也较高,其中所述的水不仅是在反应期间形成的,也可来自于使用的乙醇是含水的事实。

[0029] 因此,本发明的目的涉及一种用于制备乙苯的方法,所述方法包括:反应步骤,和获得的产物(乙苯)的分离步骤,在所述反应步骤中,在高于大气压的压力下,在含有属于 BEA 族的沸石的催化体系存在下,使苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物反应。

[0030] 在本发明的方法中不像现有的技术描述的那样,在与分离步骤不同的步骤中实施苯与乙醇的烷基化反应,在所述分离步骤中将所需产物乙苯与反应混合物分离。因此从反应混合物中分离乙苯的步骤在烷基化步骤之后。在本发明的方法中,实施烷基化反应无需同时将产物从反应混合物中移除,也就是,当产物形成时,它们没有从反应混合物中分离。

[0031] 根据优选的方面,在本发明的方法中,使用衍生自生物质的乙醇,特别由衍生自生物质的糖类发酵获得的乙醇。

[0032] 高于大气压的压力的意思是高于 1atm 的压力。所述反应可在气相,液相或混合的气-液相条件下进行。根据本发明的一个方面,可选择与反应阶段存在的所有混合物的完全气相对应的时间和温度条件下操作:因此在这种情况下,反应物和产物都在气相中。根据本发明的另一方面,可选择与所述反应产物的至少部分液相对应的时间和温度条件下操作:因此在这种情况下,反应物是在气相中,而产物至少部分是液相。

[0033] 根据本发明的另一方面,可能在这样的温度和压力条件下操作使得反应物同时在气相和液相中,以及产物至少部分在液相中。根据本发明的另一方面,可能在这样的温度条件下操作使得反应物和产物都在液相中。特别地优选在气相或混合相中进行本发明的方法。

[0034] 根据本发明的方法允许利用反应阶段的进料中苯和乙醇之间的摩尔比操作,所述摩尔比也不高,在具体的工业应用范围内,且因此不管在反应期间形成的水的总量。

[0035] 在本发明的方法中,也可使用含水乙醇,即含有按重量计至多 20% 的水,优选至多 5% 的水。

[0036] 根据优选的实施方案,使用由衍生自生物质的糖类发酵获得的乙醇。

[0037] 因此本发明的目的涉及一种用于制备乙苯的方法,所述方法包括其中苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物在高于大气压的压力下,在含有属于 BEA 族的沸石的催化体系存在下反应的步骤和分离步骤,其中使用的乙醇从生物质,优选木质纤维素的生物质获得。

[0038] 因此,烷基化反应和所需产物乙苯的分离发生在两个单独的步骤。用于从生物质获得乙醇的任何已知方法适合于提供本发明可使用的乙醇。

[0039] 特别地,根据在本领域技术人员已知的任何方法,使用衍生自生物质、优选木质纤维素的生物质的糖类发酵获得的乙醇。甚至更特别,使用通过一种方法获得的乙醇,在所述方法中,将生物质,优选木质纤维素的生物质,转化到可用于发酵的,优选以糖的形式原料,且然后经历发酵。

[0040] 因此本发明的特别目的涉及一种用于苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物的烷基化方法,所述方法包括:

[0041] 1) 使生物质,优选木质纤维素的生物质经历转化以获得可用于发酵的原料,所述原料优选以糖的形式,

[0042] 2) 使由此获得的原料经历发酵以获得乙醇,

[0043] 3) 在高于大气压的压力下,优选在气相或在混合的气-液相条件下及在含有属于

BEA 族的沸石的催化体系存在下,用由此获得的乙醇,可能在与乙烯的混合物中使苯烷基化,

[0044] 4) 分离所需产物乙苯。

[0045] 苯与乙醇的烷基化反应和所需产物乙苯的分离发生在两个单独的步骤。

[0046] 定义生物质是具有有机的,植物或动物基质的任何物质,其可指定用于能量用途,例如,作为用于制备生物燃料的原料,或可添加到燃料中的组分。

[0047] 特别地,木质纤维素生物质是包含三个主要组分:纤维素,半纤维素和木质素的复杂结构。它们的相对数量根据使用的木质纤维素生物质的类型而变化。

[0048] 纤维素是木质纤维素生物质的最大成份且由彼此通过 β -1,4- 葡萄糖苷键结合的葡萄糖分子(从约 500 到 10,000 个单元)组成。与木质纤维素生物质的总重量相比,半纤维素通常以在 10 重量%到 40 重量%范围的量存在,其以混合聚合物出现,相对短且支化,由具有 6 个碳原子的糖和也具有 5 个碳原子的糖组成。与木质纤维素生物质的总重量相比,木质素通常以在 10 重量%到 30 重量%范围的量存在。

[0049] 从生物质合成乙醇分为多个步骤且包括通过应用可获得的许多技术方法中的一种将生物质转化到可用于发酵的(通常以糖的形式)原料:所述的转化形成在合成生物-乙醇中区分多种技术方法的步骤。这个步骤之后是使用生物-催化剂(微生物例如酵母和细菌)将生物质中间产物发酵以获得在低浓度溶液中的乙醇。然后处理发酵产物以获得乙醇和可用于制备其它燃料,化学化合物,热能和电能的副产物。

[0050] 在合成乙醇的第一步,为了使木质纤维素生物质转化用于能量用途的产物的最优化,已知可使所述生物质经历处理,所述处理将木质素分离且使纤维素和半纤维素水解为简单的糖例如,葡萄糖和木糖,然后所述糖可在第二步经历发酵过程以产生乙醇。为了这个目的可使用多种方法,特别是水解、优选酸的水解,所述水解在强无机酸(通常 H_2SO_4 , HCl 或 HNO_3 , 稀释的或浓缩的)存在下,或酶水解(SHF 方法)进行。获得的产物然后经历发酵用于制备乙醇。

[0051] 根据特定方面,可同时实施第一步和第二步,例如在 *T.reesei* 真菌和 *S.cerevisiae* 酵母存在下(SSF 方法)。

[0052] 用于从生物质制备乙醇的方法描述在例如:US 5,562,777 和 US2008/0044877; "Ethanol from ligninocellulosic biomass:technology,economics and process for the production of ethanol" F.Magalhaes,R.M.Vila Cha-Baptista,4th International Conference on Hands-on Science Development,Diversity and Inclusion in Science Education2007;"Ethanol fermentation from biomass resources:current state and prospects"Y.Lin,S.Tanaka,Appl.Microbiol.Biotechnol.(2006)69:627-642;"Hydrolysis of ligninocellulosic materials for ethanol production:A review"Y.Sun,J.Cheng,Bioresource Tecnology,volume 83,Issue 1,May 2002,pages 1-11。

[0053] 例如通过蒸馏,将从步骤(2)获得的乙醇分离。

[0054] 优选使用的 BEA 结构型的沸石是 β 沸石。在 US 3,308,069 中第一次描述 β 沸石,且其是具有下面组成的多孔晶体材料。

[0055] $[(x/n)\text{M}(1\pm 0.1-x)\text{TEA}]\text{AlO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$

[0056] 其中 n 是 M 的氧化态, x 小于 1, y 在 5 到 100 的范围, w 从 0 到 4, M 是选自周期系统 IA, IIA, IIIA 族的那些金属(即选自过渡金属)且 TEA 是四-乙基氢氧化铵。

[0057] β 沸石也在例如 US 4,642,226 和 EP159846 中有描述。

[0058] 优选以在其结构中存在的至少 50% 的阳离子位点被氢离子占据的形式使用所述 BEA 沸石, 且特别 β 沸石。特别优选至少 90% 的阳离子位点被氢离子占据。

[0059] 在本发明中使用的催化体系可包括合适的配位体, 例如 IIIA, IVA 和 IVB 族的氧化物。所述催化体系可更优选包含担当配位体的 Si 或 Al 的氧化物。与所述催化体系相比, 优选以相对重量的量使用配位体, 范围为 5:95 到 95:5, 优选从 70:30 到 30:70。本发明的特别优选方面是使用在 EP 687500 和 EP 847802 中描述的含有 β 沸石的催化组合物。特别地, EP 687500 描述含有 β 沸石和无机配位体的催化组合物, 所述 β 沸石可原样或通过用硼、铁或镓将铝同晶型取代而改性或者按照离子交换方法通过引入碱金属或碱土金属而改性, 在所述无机配位体中的超沸石孔隙率(即催化组合物本身存在的中孔隙率和大孔隙率分数的总和获得的孔隙率)使得其由至少 25% 的分数的半径大于 $100\text{\AA}$ 的孔组成。特别地, EP 847802 描述含有 β 沸石和无机配位体的催化组合物, 所述 β 沸石可原样或通过用硼、铁或镓将铝同晶型取代而改性或者按照离子交换方法通过引入碱金属或碱土金属而改性, 在所述无机配位体中的超沸石孔隙率(即催化组合物本身存在的中孔隙率和大孔隙率分数的总和获得的孔隙率)使得其由至少 25% 的分数的半径大于 $100\text{\AA}$ 的孔组成, 且其特征在于超沸石的孔的总体积大于或等于 0.80ml/g 。

[0060] 根据本发明方法的优选方面, 所述方法在高于 1atm 和低于或等于 30atm 的反应压力下操作, 使用乙醇或乙醇和乙烯的混合物作为烷基化试剂均可。优选在高于 1atm 和低于 20atm 的压力下操作, 甚至更优选高于 2atm 和低于或等于 10atm。在本发明的目的的方法中, 苯和乙醇之间的摩尔比优选 2 到 20 的范围, 甚至更优选从 4 到 10。

[0061] 本发明的方法优选在 150°C 到 300°C , 甚至更优选从 200°C 到 270°C 的温度下操作。

[0062] 优选范围在 1 到 10h^{-1} 的 WHSV 下操作。

[0063] 当也另外使用乙烯与乙醇一起作为烷基化试剂时, 苯与烷基化试剂乙醇和乙烯之间的摩尔比优选从 2 到 20 的范围, 更优选从 4 到 10。乙醇和乙烯之间的摩尔比优选从 10 到 0.01 以及甚至更优选从 5 到 0.1 变化。

[0064] 可连续, 半连续或间歇实施苯与乙醇的烷基化。

[0065] 当所述方法连续进行时, 也可能使用包括如下的反应系统的构造操作: 在冷却, 解混和将含水相从有机相移除后, 使离开反应段的流出物的有机相部分地循环至相同反应段。

[0066] 苯与烷基化试剂乙醇或乙醇和乙烯的混合物的烷基化反应, 尽管存在乙醇, 在任何情况下所述反应保持放热, 且为了维持温度在优选的范围内及降低多烷基化的芳香族化合物的副产, 可在固定床反应器内的不同层中在反应器内配置催化剂。

[0067] 在一层和另一层之间用惰性溶剂和部分苯和 / 或部分烷基化试剂, 乙醇或乙醇 / 乙烯的混合物实施急冷。

[0068] 通过如此操作, 没有增加总的苯 / 烷基化试剂比, 在单层上可能获得高的苯 / 烷基化试剂比, 具有关于乙苯的选择性和因此反应段下游的分离操作的明显优势。

[0069] 实施温度控制不仅通过反应物和 / 或惰性产物的急冷进行, 也通过层之间的级间

冷却。

[0070] 烷基化反应可适宜地在串联的两个或更多个反应器中进行,通过级间冷却控制温度。可将乙醇(可能与乙烯混合)和/或苯的进料在不同的反应器和反应器的不同层之间合理隔开,即在多于一步中添加烷基化试剂和苯。

[0071] 也可在淤浆反应器中进行烷基化反应,在所述反应器中,以微球体的形式使用 β 沸石。

[0072] 一旦反应步骤停止,可使用本领域技术人员已知的任何方法实施分离步骤。可将烷基化产物分馏,例如,在分离段使用传统的分离方法,例如液体的脱气,蒸馏和解混。

[0073] 优选将由本发明的目的的方法得到的混合物分离为基本含水相,含苯的馏分(1),含乙苯的馏分(2)和含多乙基苯(polyethylbenzene)的馏分(3)。

[0074] 用本发明的方法,可获得具有至少 80% 的乙苯的高选择性,和等于或高于 95% 的乙醇转化率,比已知的那些方法更高。

[0075] 可将所述馏分(1)循环到所述烷基化步骤。

[0076] 根据优选的方面,为了使乙苯生产最大化,也可将所述馏分(3)循环到烷基化步骤使其至少部分经历烷基转移作用,但优选在特定的反应器中实施所述烷基转移作用,在此反应器中,在烷基转移催化剂存在下,使该多乙基苯馏分与苯接触。

[0077] 因此本发明的特定目的涉及一种包括下列步骤的方法:

[0078] (a) 在高于大气压的压力下,在含有属于 BEA 族的沸石的催化体系存在下,使苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物接触;

[0079] (b) 使由步骤(a)得到的混合物经历分离以分离基本含水相,含苯的馏分(1),含乙苯的馏分(2)和含多乙基苯的馏分(3);

[0080] (c) 在含沸石的催化剂存在下,在烷基转移条件下,使馏分(3)与苯接触以获得乙苯。

[0081] 在步骤(b)中,通过解混将所述含水相移除,且剩余的有机相经历分离以分离乙苯,优选通过蒸馏。优选在步骤(b)的分离之前冷却。

[0082] 可使用本领域技术人员已知的用于多乙基苯与苯的烷基转移的任何催化剂进行步骤(c)的烷基转移反应,特别地,其可适宜地在 β 沸石或 Y 沸石,或基于 β 沸石或 Y 沸石的催化剂(特别地根据在 EP687500,EP 847802 和 W02004056475 中描述的那样制备)存在下实施。特别地,在 W02004056475 中,描述的催化剂包含 Y 沸石和无机配位体,其中所述无机配位体是 γ 氧化铝,特征在于通过在相同催化剂中存在的中孔隙率和大孔隙率的分数总和得到的孔体积大于或等于 0.7cc/g,其中所述体积的至少 30% 由具有直径大于 100nm 的孔组成。

[0083] 可选择用于所述烷基转移反应的温度条件从 100°C 到 350°C,选择压力从 10 到 50atm 且 WHSV 范围从 0.1h⁻¹到 200h⁻¹。适宜的反应条件是在例如 EP 687500,EP 847802 和 W0 2004056475 中描述的那些。

[0084] 将步骤(c)的烷基转移反应产物使用传统分离方法分馏,例如上面描述用于分离步骤(b)的那些。特别地,优选的方面是使用分离步骤(b)采用的同一分离段,将由步骤(c)得到的混合物加入到所述步骤(b)。

[0085] 因此本发明的特定方面涉及一种包括下列步骤的方法:

[0086] (a) 在高于大气压的压力下且在含有属于 BEA 族的沸石的催化体系存在下,使苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物接触;

[0087] (b) 使由步骤(a)得到的混合物经历分离以分离基本含水相,含苯的馏分(1),含乙苯的馏分(2)和含多乙基苯的馏分(3);

[0088] (c) 在含沸石的催化剂存在下,在烷基转移条件下,使馏分(3)与苯接触;

[0089] (d) 将由步骤(c)得到的产物再加入到步骤(b);

[0090] (e) 任选将由步骤(b)得到的馏分(1)再加入到步骤(a)和/或到步骤(c)。

[0091] 在步骤(b)中,通过解混将所述含水相移除,且剩余的有机相经历分离以分离乙苯,优选通过蒸馏。本发明的目的也包括一种用于制备苯乙烯的方法,所述方法包括以下步骤:

[0092] (a) 在高于大气压的压力下且在含有属于 BEA 族的沸石的催化体系存在下,使苯与乙醇,或乙醇和乙烯的混合物接触;

[0093] (b) 使由步骤(a)得到的混合物经历分离以分离基本含水相,含苯的馏分(1),含乙苯的馏分(2)和含多乙基苯的馏分(3);

[0094] (c) 在含沸石的催化剂存在下,在烷基转移条件下,任选使馏分(3)与苯接触;

[0095] (d) 任选循环由步骤(c)得到的产物到步骤(b);

[0096] (e) 任选循环步骤(b)得到的馏分(1)到步骤(a)和/或到步骤(c);

[0097] (f) 使在步骤(b)获得的含乙苯的馏分(2)经历脱氢以获得苯乙烯。

[0098] 在步骤(b)中,通过解混将所述含水相移除,且剩余的有机相经历分离以分离乙苯,优选通过蒸馏。在文献中步骤(f)是众所周知的,且可如例如 US 7,393,986 中描述的那样实施。

[0099] 提供下列实施例来阐明本文所要求保护的发明,而没有以任何方式限制它的范围。

[0100] 实施例 1

[0101] 使用下面描述的实验装置实施苯与乙醇的烷基化试验。

[0102] 实验装置包括用于反应物苯和乙醇的槽,反应物到反应器的进料泵,位于电加热炉内的钢反应器,反应器内的温度调节回路,反应器内的压力调节回路,反应器流出物的冷却主体以及液体和气态产物的收集系统。

[0103] 特别地,所述反应器包括具有机械密封系统且直径约等于 1.5cm 的圆柱型钢管。

[0104] 沿着所述反应器的较大轴,存在具有直径等于 1.5mm 的温度测量孔,里面的热电偶沿着反应器的较大轴自由滑动。

[0105] 使用按照 EP 847802 实施例 3 中的描述制备的 β 沸石,将按照 EP 847 802 实施例 4 中的描述制备的基于 β 沸石的挤压成型催化剂和水铝矿形式的氧化铝加到所述反应器中。

[0106] 催化剂存在半径大于 **100Å** 的孔隙率高于 35% 的级分,且超沸石孔体积等于 0.81ml/g。其特征对应于 EP 847802 表 I 中所示的那些。将催化剂造成粒状且筛分为 0.8—1mm 的级分。将一定量的惰性材料加到催化剂床层的上面和下面以完成床层。

[0107] 使用下流式构造将反应物苯和乙醇加到反应器中。在这个实施例中乙醇为无水乙醇。

[0108] 在第一个 170 运行小时内进行试验的反应条件如下：

[0109] 反应温度：250℃

[0110] 反应压力：10atm

[0111] WHSV：2.7h⁻¹

[0112] 进料中的 [苯]/[乙醇]：5 摩尔 / 摩尔

[0113] 这些条件使得反应发生在气相中。

[0114] 通过与用来讨论的组分和混合物的现有相图比较和也通过采用 RKS 状态方程 (Soave, G. Chem. Eng. Sci. 27, 1197, (1972)) 计算获得反应混合物的物理状态属性。从涉及液—气平衡和烃—水混合物的相互溶解性的文献 (C. C. Li, J. J. McKetta Jul. Chem. Eng. Data 8271-275 (1963) 和 C. Tsonopoulos, G. M. Wilson ALCH E Journal 29, 990-999, (1983)) 的实验数据回归获得方程的相互作用参数。

[0115] 将应用到上面方程的反应体系关于组分同化, 对所述体系：

[0116] [苯]/[乙醇] = 5

[0117] [苯]/[水] = 5

[0118] 在从 0 到 170 小时运行周期内, 定期将来自反应器的流出物送到气相色谱进行分析。乙醇的转化率总是完全的。当反应物乙醇完全转化时, 体系中存在的全部的水的浓度等于 4.2% (运行周期 = 0 - 170 小时)。继续试验且在 330 到 360 小时的运行周期内, 使用 4.7 的 [苯]/[乙醇] 比, 定期将离开反应器的混合物送入到气相色谱进行分析。乙醇的转化率总是完全的且水的浓度等于 4.4%。

[0119] 乙苯 / 乙醇 (EB / 乙醇) 和烷基芳香烃 / 乙醇 (Ar / 乙醇) 的选择性, 其中烷基芳香烃指乙苯, 二乙基苯和聚乙基苯, 在所述两个运行周期内几乎保持恒定。

[0120] 在所述两个运行周期内获得的平均值如在表 1 中所示。

[0121] 表 1

[0122]

运行周期	[苯]/[乙醇]	H ₂ O	选择性 (摩尔 %)	
(小时)	(摩尔/摩尔)	(wt %)	[EB]/[乙醇]	[Ar]/[乙醇]
0 - 170	5.0	4.2	85.8	99.7
330 - 360	4.7	4.4	85.0	99.7

[0123] 实施例 2

[0124] 在大气压下, 在 550℃ 的空气中处理所述催化剂持续 24 小时之后, 继续实施例 1 的试验超过 360 小时。然后在氮气流中将温度调至 250℃ 以及压力调到 10atm。中断氮气进入且将苯和含水乙醇 (按重量计 95% 乙醇) 作为反应物进料, 持续操作 318 小时, 且又用含水乙醇 (按重量计 80% 乙醇) 持续操作 66 小时。

[0125] 定期将来自反应器的流出物送到气相色谱进行分析。乙醇的转化率证明总是完全的。当反应物乙醇完全转化时, 体系中存在的全部的水的浓度 (因此也包括与乙醇一起进料的水) 等于按重量计约 4.1% 和 6.2%。

[0126] 试验进行的反应条件和在两个运行周期期间获得的平均选择性值如在表 2 中所

示。尽管运行时间很长且尽管反应物本身含有高浓度的水,在所述两个运行周期期间获得的乙苯 / 乙醇(EB/ 乙醇)和烷基芳香烃 / 乙醇(Ar/ 乙醇)的选择性,其中烷基芳香烃指乙苯,二乙基苯和聚乙基苯,保持很高的值。

[0127] 表 2

[0128]

运行周期 (小时)	360 - 678	679 - 744
含水乙醇滴定度	95 %	80 %
当反应物乙醇完全转化时体系中存在的全部的水 (wt %)	4.1	6.2
摩尔/摩尔 苯/乙醇	5.96	5.87
WHSV h ⁻¹	2.69	2.75
选择性		
[EB]/[乙醇]	84.69	82.05
[Ar]/[乙醇]	99.63	99.26