



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012128163/04, 23.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.12.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.12.2009 IT MI2009A002289

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2014 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.08.2015 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2000/066520 A1, 09.11.2000 . WO 1993/002027 A1, 04.02.1993 . WO 2009/108655 A2, 03.09.2009. RU 2189859 C2, 27.09.2002. A.Corma et al, Influence of pore-volume topology of zeolite ITQ-7 in alkylation and isomerization of aromatic compounds, Journal of catalysis, 207, 46-56, 2002. KZ 22041 A4, 15.12.2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 23.07.2012

(86) Заявка РСТ:
IB 2010/003372 (23.12.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/077240 (30.06.2011)

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

МАНТЕГАЦЦА Мария Анджела (ИТ),
БОРДЕС Фабрицио (ИТ),
БУЦЦОНИ Роберто (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

Версалис С.п.А. (ИТ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения этилбензола, который включает стадию проведения реакции алкилирования в условиях газовой фазы или смешанной фазы, на которой осуществляют взаимодействие бензола с этанолом, содержащим до 20 масс. % воды, при давлении выше атмосферного давления в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА, и стадию отделения полученного

этилбензола. Стадия отделения этилбензола от реакционной смеси следует за стадией алкилирования. Способ обеспечивает улучшенные результаты в показателях рабочих характеристик, срока службы катализатора и, следовательно, производительности в присутствии значительного количества воды, с использованием катализатора, включающего цеолит типа ВЕА, и при работе в подходящих реакционных условиях. 16 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 2/86 (2006.01)*C07C 15/073* (2006.01)*B01J 29/70* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012128163/04, 23.12.2010**(24) Effective date for property rights:
23.12.2010

Priority:

(30) Convention priority:
23.12.2009 IT MI2009A002289(43) Application published: **27.01.2014** Bull. № 3(45) Date of publication: **10.08.2015** Bull. № 22(85) Commencement of national phase: **23.07.2012**(86) PCT application:
IB 2010/003372 (23.12.2010)(87) PCT publication:
WO 2011/077240 (30.06.2011)Mail address:
191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT"

(72) Inventor(s):

**MANTEGAZZA Maria Angela (IT),
BORDES Fabrizio (IT),
BUZZONI Roberto (IT)**

(73) Proprietor(s):

Versalis S.p.A. (IT)(54) **METHOD OF PRODUCING ETHYL BENZENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing ethyl benzene, which includes a step of conducting an alkylation reaction in gas phase or mixed phase conditions, which includes reacting benzene with ethanol containing up to 20 wt % water, at pressure higher than atmospheric pressure in the presence of a catalyst system which contains a zeolite belonging to the BEA family, and a step of separating the obtained

ethyl benzene. The step of separating ethyl benzene from the reaction mixture follows the alkylation step.

EFFECT: method improves operational characteristics, the service life of the catalyst and, consequently, efficiency in the presence of a significant amount of water, using a catalyst which contains a BEA zeolite, and when operating in suitable reaction conditions.

17 cl, 2 tbl, 2 ex

Изобретение относится к способу получения этилбензола, включающему реакционную стадию, на которой осуществляют взаимодействие исходного материала, состоящего из бензола, с этанолом или смесью этанола и этилена, и стадию отделения полученного продукта. Реакцию алкилирования выполняют при давлении выше атмосферного давления и в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА.

Согласно предпочтительному воплощению используют этанол, полученный из биомассы, в частности этанол, полученный путем ферментации сахаров, извлеченных из биомассы.

Способ по настоящему изобретению отличается отсутствием отрицательного влияния на рабочие характеристики и срок службы катализатора, обусловленного присутствием большого количества воды в реакционной смеси, а также отсутствием побочных продуктов, образующихся из нежелательных реакций, и способ также обеспечивает более высокую производительность по сравнению со способами, известными из уровня техники.

Отсутствие отрицательного влияния связано с используемой каталитической системой и выбранными конкретными условиями. Кроме того, в способе по настоящему изобретению можно также подходящим образом использовать водный этанол.

Изобретение также относится к способу получения стирола, в котором первую стадию получения этилбензола осуществляют путем алкилирования бензола, как указано выше.

Этилбензол является важным промежуточным продуктом основной химической промышленности, главным образом используемым в качестве предшественника для получения стирола, который, в свою очередь, используют в качестве промежуточного продукта при получении стирольных полимеров и сополимеров. Промышленный синтез стирола включает стадии алкилирования бензола до этилбензола и превращение этилбензола в стирол путем реакции дегидрирования.

При алкилировании бензола этиленом с получением этилбензола, помимо цеолитовых катализаторов, в нефтехимической промышленности в суспензионных реакторах все еще частично используют $AlCl_3$ в качестве катализатора. С процессами, основанными на использовании $AlCl_3$, связаны проблемы влияния на окружающую среду и безопасности: фактически использование этого катализатора является особенно проблематичным из-за коррозии и утилизации отработанного катализатора.

Использование цеолитов структуры фожазита для алкилирования бензола легкими олефинами, такими как этилен и пропилен, описано Venuto et al. (J.Catal. 5, (1966) 81).

Превосходные результаты с точки зрения промышленного применения были получены при синтезе этилбензола из бензола и этилена с использованием цеолитов со структурой бета-типа, как описано в EP 432814, и, в частности, при использовании катализаторов, включающих цеолит бета, как описано в EP 687500.

Однако непосредственное использование этанола при алкилировании бензола с получением этилбензола в присутствии кислотных катализаторов традиционного типа до настоящего времени оказывается непрактичным с точки зрения промышленного производства из-за воды, выделяемой этанолом в ходе реакции, которая оказывает отрицательное влияние на рабочие характеристики катализатора, в показателях селективности, но прежде всего на срок службы катализатора как такового.

Этанол можно получить из биомассы, в частности, путем ферментации сахаров, извлекаемых из биомассы, и поэтому он представляет собой потенциальное сырье для нефтехимической промышленности, в качестве альтернативы ископаемым источникам.

Следовательно, со стратегической, а также экономической точки зрения важным является поиск новых путей усовершенствования этого продукта в области производства промежуточных продуктов, представляющих интерес.

Однако кислотные катализаторы как цеолитового, так и нецеолитового типа подвержены отрицательному воздействию воды, которая образуется при использовании этилового спирта в качестве алкилирующего агента для бензола при получении этилбензола.

В случае катализатора традиционного типа, такого как трихлорид алюминия, используемого в промышленном синтезе этилбензола, количество воды более нескольких сотен ppm (частей на миллион) в реакционной смеси приводит к значительному снижению рабочих характеристик катализатора, в показателях выхода по этилбензолу.

В случае катализаторов на основе цеолитов известно отрицательное влияние, обусловленное присутствием воды, которое проявляется в снижении общего выхода по этилбензолу, а также в более или менее быстрой дезактивации катализатора как такового.

Все эти отрицательные эффекты известны и также проверены с очень низким содержанием воды, присутствующей в реакции, по отношению к содержанию воды, получаемому при использовании этилового спирта в качестве алкилирующего агента для бензола при получении этилбензола, в способе конкретного промышленного применения.

Фактически при промышленном применении способа алкилирования бензола этиловым спиртом нельзя не учитывать определенные параметры, такие как, например, молярное отношение бензол/этанол в подаче в реакционную секцию, которое обычно составляет от 3 до 10, при соответствующей концентрации воды в реакции, составляющей от примерно 64000 до 21000 ppm, при условии полной конверсии этилового спирта.

Даже если проводить алкилирование бензола с помощью алкилирующего агента, состоящего из смеси этанола и этилена, в любом случае необходимо значительно снизить используемое количество этилового спирта для обеспечения содержания воды, допустимого для каталитической системы, таким образом ограничивая действительные возможности процесса как такового.

В работе C.J.Johnney, A.J.Chandwadkar, G.V.Potnis, M.U.Pai, S.B.Kulcarni, "Indian Journal of Technology", vol.15, November 1977, pages 486-489, описано алкилирование бензола этанолом при атмосферном давлении в присутствии различным образом замещенных цеолитов 13-X. Активность этих катализаторов не слишком высока и быстро снижается.

В работе K.H.Chandwadkar, S.B.Kulcarni, P.Ratnasamy, "Applied Catalysis", 4(1982), 287-295, описано алкилирование бензола этанолом в присутствии цеолита ZSM-5, однако приемлемые степени конверсии получают только при работе при очень высоких температурах.

В работе A.Corma, V.I.Costa-Vaya, M.J.Diaz-cabanas, F.J.Llopist, "Journal of Catalysis" 207, 45-56 (2002), описано алкилирование бензола этанолом в присутствии цеолита ITQ-7 и цеолита бета. Реакцию осуществляли при атмосферном давлении при избытке бензола (молярное отношение бензол/этанол=4), и в случае бета-цеолитов это приводило к образованию большого количества полиалкилированных ароматических соединений, а кроме того, к образованию ксилола и других нежелательных ароматических продуктов. Степень конверсии этанола составляет только 47,7%, таким образом, понятно, что более 50% подаваемого этанола следует подавать рециклом. Также цеолит бета оказывается катализатором, который дезактивируется в наибольшей степени.

Поэтому катализаторы, используемые для алкилирования бензола этиленом, нельзя

легко перенести в реакцию алкилирования бензола этиловым спиртом или смесями этилового спирта и этилена в качестве алкилирующего агента, поскольку эти катализаторы обычно очень чувствительны к воде и, следовательно, их срок службы в присутствии воды, образующейся в реакции, сильно снижается.

В US 2009/0211943 описан способ снижения содержания бензола в бензинах, включающий взаимодействие бензола и спирта или простого эфира в реакционной перегонной колонне, так что одновременно:

- C_6 углеводороды и бензол отделяют от C_7+ углеводородов,

- бензол, по меньшей мере частично, взаимодействует со спиртом или простым эфиром в присутствии катализатора алкилирования,

- и алкилированные продукты извлекают вместе с C_7+ углеводородами из нижней части дистилляционной колонны, тогда как C_6 углеводороды, непрореагировавший спирт или простой эфир и образовавшуюся воду извлекают из головной части колонны.

Реакционная перегонка обеспечивает отделение реакционных продуктов по мере их образования, и отделение продуктов происходит одновременно с протеканием той же реакции алкилирования. Поэтому продукты отделяют на той же стадии, на которой протекает реакция. Образовавшуюся в результате реакции воду также удаляют по мере ее образования. Примеры относятся к алкилированию одного бензола, и из данных, представленных в этих примерах, не представляется возможным рассчитать степень конверсии и селективность.

Теперь обнаружена возможность получения этилбензола путем алкилирования бензола этанолом, также и водным, в качестве алкилирующего агента, или смесями этанола и этилена, посредством способа, который обеспечивает улучшенные результаты, в показателях рабочих характеристик, срока службы катализатора и, следовательно, производительности, также в присутствии значительного количества воды, с использованием катализатора, включающего цеолит типа ВЕА, и при работе в подходящих реакционных условиях.

В частности, способ по настоящему изобретению обладает следующими неожиданными преимуществами по сравнению со способами известного уровня техники, в которых используют цеолиты бета: более высокая степень конверсии и селективности этанола относительно этилбензола и алкилбензолов, более высокая стабильность катализатора, также и в присутствии воды, где указанная вода не только образуется в ходе реакции, но также может поступать из-за использования водного этанола.

Следовательно, объект настоящего изобретения относится к способу получения этилбензола, включающему стадию проведения реакции алкилирования, на которой осуществляют взаимодействие бензола с этанолом или смесью этанола и этилена, при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА, и стадию отделения полученного продукта (этилбензола), где стадия отделения этилбензола от реакционной смеси следует за стадией алкилирования.

В способе по настоящему изобретению, в отличие от известных способов, реакцию алкилирования бензола этиловым спиртом выполняют на стадии, отличной от стадии отделения, на которой требуемый продукт этилбензол извлекают из реакционной смеси. В способе по настоящему изобретению стадию алкилирования выполняют, не извлекая одновременно продукты из реакционной смеси, т.е. продукты не отделяют от реакционных смесей по мере их образования.

Согласно предпочтительному воплощению в способе по настоящему изобретению

используют этанол, получаемый из биомассы, в частности, путем ферментации сахаров, извлекаемых из биомассы.

Давление выше атмосферного давления означает величину давления выше 0,1 МПа (1 атм). Реакцию можно осуществлять в условиях газообразной, жидкой фазы или смешанной фазы газ-жидкость. Согласно воплощению настоящего изобретения можно выбирать рабочие условия давления и температуры, которые соответствуют полностью газовой фазе всей смеси, присутствующей в реакционной секции; таким образом, в этом случае как реагенты, так и продукты находятся в газовой фазе. Согласно другому воплощению настоящего изобретения можно выбирать рабочие условия давления и температуры, которые соответствуют, по меньшей мере частично, жидкой фазе продуктов реакции; таким образом, в этом случае реагенты находятся в газовой фазе, тогда как продукты являются, по меньшей мере частично, жидкими.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения возможно работать при таких условиях температуры и давления, при которых реагенты находятся как в газовой фазе, так и в жидкой фазе, а продукты находятся, по меньшей мере частично, в жидкой фазе. Согласно другому воплощению настоящего изобретения возможно работать при таких условиях температуры и давления, при которых как реагенты, так и продукты находятся в жидкой фазе. Особенно предпочтительно осуществлять способ по настоящему изобретению в газовой фазе или в смешанной фазе.

Способ по настоящему изобретению позволяет работать с молярными соотношениями бензола и этилового спирта в подаче в реакционную секцию, которые также невысоки, в пределах диапазона конкретной промышленной применимости, и поэтому не считаясь с общим количеством воды, образующейся в ходе реакции.

В способе по настоящему изобретению можно также использовать водный этанол, т.е. этанол, содержащий до 20 масс.% воды, предпочтительно до 5 масс.% воды.

Согласно предпочтительному воплощению используют этанол, полученный путем ферментации сахаров, извлекаемых из биомассы.

Таким образом, объект настоящего изобретения относится к способу получения этилбензола, включающему стадию, на которой осуществляют взаимодействие бензола с этанолом или смесью этанола и этилена, при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА, и стадию отделения, где используемый этанол получен из биомассы, предпочтительно лигноцеллюлозной биомассы.

Таким образом, реакцию алкилирования и отделение требуемого продукта, этилбензола, осуществляют на двух отдельных стадиях. Любой из известных способов получения этанола из биомассы подходит для обеспечения этанола, который можно использовать в настоящем изобретении.

В частности, используют этанол, полученный путем ферментации сахаров, извлекаемых из биомассы, предпочтительно лигноцеллюлозной биомассы, в соответствии с любым способом, известным специалистам в данной области техники. Еще более конкретно, используют этанол, который получают посредством способа, в котором биомассу, предпочтительно лигноцеллюлозную биомассу, преобразуют в сырье, которое можно использовать для ферментации, предпочтительно в форме сахаров, а затем подвергают ферментации.

Таким образом, в частности, объект настоящего изобретения относится к способу алкилирования бензола этанолом или смесью этанола и этилена, включающему:

1) преобразование биомассы, предпочтительно лигноцеллюлозной биомассы, с получением сырья, которое можно использовать для ферментации, причем указанное

сырье предпочтительно находится в форме сахаров;

2) ферментацию полученного таким образом сырья с получением этанола;

3) алкилирование бензола полученным таким образом этанолом, возможно, в смеси с этиленом, при давлении выше атмосферного давления, предпочтительно в условиях газовой фазы или смешанной фазы газ-жидкость, и в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству BEA;

4) отделение требуемого продукта, этилбензола.

Реакцию алкилирования бензола этанолом и отделение требуемого продукта, этилбензола, осуществляют на двух отдельных стадиях.

Биомассу определяют как любое вещество, имеющее органическую, растительную или животную матрицу, которое может быть предназначено для энергетических целей, например, в качестве исходного материала для производства биотоплива или компонентов, которые могут быть добавлены к топливу.

В частности, лигноцеллюлозная биомасса представляет собой комплексную структуру, содержащую три основных компонента: целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин. Их относительное количество может изменяться в соответствии с типом используемой лигноцеллюлозной биомассы.

Целлюлоза является наибольшей составляющей лигноцеллюлозной биомассы и состоит из молекул глюкозы (примерно от 500 до 10000 звеньев), связанных собой через β -1,4-гликозидную связь. Гемицеллюлоза, которая обычно присутствует в количестве от 10 масс.% до 40 масс.% относительно общей массы лигноцеллюлозной биомассы, представляет собой смешанный полимер с относительно короткой и разветвленной цепью, состоящий как из сахаров с шестью атомами углерода, так и из сахаров с пятью атомами углерода. Лигнин обычно присутствует в количестве от 10 масс.% до 30 масс.% относительно общей массы лигноцеллюлозной биомассы.

Синтез этанола из биомассы разделен на различные стадии и включает конверсию биомассы в сырье, которое можно использовать для ферментации (обычно в форме сахаров), путем осуществления одного из многих известных технологических процессов; указанная конверсия образует стадию, которая разграничивает различные технические решения в синтезе биоэтанола. За этой стадией следует ферментация промежуточных продуктов, полученных из биомассы, с использованием биокатализаторов (микроорганизмов, таких как дрожжи и бактерии) с получением этанола в растворе низкой концентрации. Продукт ферментации затем обрабатывают с получением этанола и побочных продуктов, которые можно использовать в получении другого топлива, химических соединений, тепла и электрической энергии.

На первой стадии синтеза этанола, чтобы оптимизировать преобразование лигноцеллюлозной биомассы в продукты энергетического назначения, известна обработка указанной биомассы, при которой отделяют лигнин и гидролизуют целлюлозу и гемицеллюлозу до простых сахаров, таких как, например, глюкоза и ксилоза, которые затем, на второй стадии, можно подвергать процессам ферментации, чтобы получить спирты. Для этой цели можно использовать различные процессы, в частности гидролиз, предпочтительно кислотный, который выполняют в присутствии сильных неорганических кислот, обычно H_2SO_4 , HCl или HNO_3 , разбавленных или концентрированных, или ферментативный гидролиз (SHF процесс). Полученный продукт затем подвергают ферментации с получением этанола.

Согласно конкретному воплощению первую и вторую стадии можно осуществлять одновременно, например, в присутствии грибка *T.Reesei* и дрожжей *S.cerevisiae* (SSF процесс).

Способы получения этанола из биомассы описаны, например, в US 5562777; US 2008/00448774 "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 Education 2007; "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 Technology, volume 83, Issue 1, May 2002, pages 1-11.

Этанол, полученный на стадии (2), отделяют, например, путем перегонки.

Предпочтительно используемый цеолит структурного типа ВЕА представляет собой цеолит бета. Цеолит бета описан впервые в US 3308069 и представляет собой пористый кристаллический материал, имеющий состав:



где n представляет собой степень окисления М, x составляет менее 1, у составляет от 5 до 100, w составляет от 0 до 4, М представляет собой металл, выбранный из металлов групп IA, IIA, IIIA Периодической системы, т.е. из переходных металлов, и ТЕА представляет собой гидроксид тетраэтиламмония.

Цеолит бета также описан, например, в US 4642226 и EP 159845.

Цеолит ВЕА и, в частности, цеолит бета, предпочтительно используют в форме, в которой катионные активные центры, присутствующие в его структуре, заняты по меньшей мере на 50% ионами водорода. В частности, предпочтительно, чтобы по меньшей мере 90% катионных активных центров было занято ионами водорода.

Каталитическая система, используемая в настоящем изобретении, может включать подходящие лиганды, например оксиды элементов групп IIIA, IVA и IVB. Каталитическая система более предпочтительно может содержать оксид Si или Al, действующий как лиганд. Лиганд предпочтительно используют в относительно небольшом массовом количестве по отношению к каталитической системе, от 5:95 до 95:5, предпочтительно от 30:70 до 70:30. Особенно предпочтительно в настоящем изобретении использовать каталитические композиции, содержащие цеолит бета, описанный в EP 687500 и EP 847802. В частности, в EP 687500 описана каталитическая композиция, содержащая цеолит бета как таковой или модифицированный путем изоморфного замещения алюминия бором, железом или галлием или путем введения щелочных или щелочноземельных металлов в соответствии с операциями ионного обмена, и неорганический лиганд, в которой дополнительная нецеолитовая пористость, т.е. пористость, полученная путем суммирования доли мезопор и доли макропор, присутствующих в самой каталитической композиции, такова, что доля пор радиусом более 100 Å составляет по меньшей мере 25%. В частности, в EP 847802 описана каталитическая композиция, содержащая цеолит бета как таковой или модифицированный путем изоморфного замещения алюминия бором, железом или галлием или путем введения щелочных или щелочноземельных металлов в соответствии с операциями ионного обмена, и неорганический лиганд, в которой дополнительная нецеолитовая пористость, т.е. пористость, полученная путем суммирования доли мезопор и доли макропор, присутствующих в самой каталитической композиции, такова, что доля пор радиусом более 100 Å составляет по меньшей мере 25% и общий объем дополнительной нецеолитовой пористости больше или равен 0,80 мг/л.

Согласно предпочтительному аспекту способа по настоящему изобретению способ осуществляют при реакционном давлении более 0,1 МПа (1 атм) и меньшем или равном 3 МПа (30 атм), независимо оттого, используют ли этанол или смеси этанола и этилена

в качестве алкилирующего агента. Предпочтительно осуществлять способ при давлении выше 0,1 МПа (1 атм) и ниже 2 МПа (20 атм), еще более предпочтительно, при давлении выше 0,2 МПа (2 атм) и ниже или равном 1 МПа (10 атм). В способе по настоящему изобретению молярное отношение бензола и этанола предпочтительно составляет от 2 до 20, еще более предпочтительно от 4 до 10.

Способ по настоящему изобретению предпочтительно осуществляют при температуре от 150 до 300°C, предпочтительно от 200 до 270°.

Предпочтительно осуществлять способ при массовой часовой объемной скорости (МЧОС) от 1 до 10 час⁻¹.

Когда также дополнительно используют этилен в качестве алкилирующего агента, вместе с этанолом, молярное отношение бензола и алкилирующего агента, этанола и этилена, предпочтительно составляет от 2 до 20, более предпочтительно от 4 до 10. Молярное отношение этанола и этилена предпочтительно составляет от 10 до 0,01 и еще более предпочтительно от 5 до 0,1.

Алкилирование бензола этанолом можно производить в непрерывном, полунепрерывном или периодическом режиме.

Когда способ выполняют в непрерывном режиме, также возможна работа с использованием конфигурации реакционной системы, которая включает частичную рециркуляцию в реакционную секцию органической фазы из выходящего потока, покидающего эту реакционную секцию, после охлаждения, расслоения смеси и удаления водной фазы из органической фазы.

Реакция алкилирования бензола алкилирующим агентом этанолом или смесями этанола и этилена в любом случае остается экзотермической, несмотря на присутствие этанола, и чтобы поддерживать температуру в предпочтительном диапазоне и снизить побочное образование полиалкилированных ароматических соединений, катализатор можно размещать в реакторе в различных слоях внутри неподвижного слоя реактора.

Быстрое охлаждение выполняют между одним и другим слоем с помощью инертных растворителей и части бензола и/или части алкилирующего агента, этилового спирта или смеси этилового спирта/этилена.

Осуществляя способ таким образом, возможно, получить высокие отношения бензол/алкилирующий агент на одном слое без такого же увеличения суммарного отношения с очевидным преимуществом в отношении селективности по этилбензолу и, следовательно, операций разделения ниже по потоку от реакционной секции.

Регулирование температуры можно выполнять не только путем осуществления быстрого охлаждения реагентов и/или инертных продуктов, но также и путем промежуточного охлаждения между слоями.

Реакцию алкилирования можно подходящим образом осуществлять в двух или более реакторах, соединенных последовательно, с промежуточным охлаждением для регулирования температуры. Подачу этилового спирта, возможно, смешанного с этиленом, и/или бензола можно подходящим образом разделить между различными реакторами и различными слоями реактора, т.е. алкилирующий агент и бензол добавляют более чем на одной стадии.

Реакцию алкилирования можно также выполнять в суспензионном реакторе, где используют цеолит бета в форме микросфер.

По завершении реакционной стадии можно выполнять стадию разделения с использованием любого способа, известного специалистам в данной области техники. Продукт алкилирования можно фракционировать, например, в секции разделения, используя традиционные способы разделения, такие как, например, дегазация, перегонка

и расслоение смеси жидкостей.

Получаемую в способе по настоящему изобретению смесь предпочтительно разделяют на по существу водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы.

5 С помощью способа по настоящему изобретению можно получать этилбензол с высокой селективностью, по меньшей мере 80%, и степенью превращения этанола, равной или выше 95%, что гораздо выше этих величин в известных способах.

Фракцию (1) можно направлять рециклом на стадию алкилирования.

10 Согласно предпочтительному аспекту, чтобы максимизировать выработку этилбензола, фракцию (3) также можно направлять рециклом на стадию алкилирования, чтобы по меньшей мере частично подвергнуть ее трансалкилированию, но трансалкилирование предпочтительно выполняют в специальном реакторе, где указанную фракцию полиэтилбензолов приводят в контакт с бензолом в присутствии катализатора трансалкилирования.

15 Следовательно, частное воплощение настоящего изобретения относится к способу, включающему следующие стадии:

а) приведение бензола в контакт с этанолом или со смесью этанола и этилена при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА;

20 б) осуществление разделения смеси, получаемой на стадии (а), чтобы разделить по существу водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы;

в) приведение фракции (3) в контакт с бензолом в присутствии катализатора, содержащего цеолит, в условиях трансалкилирования, чтобы получить этилбензол.

25 На стадии (б) водную фазу удаляют путем расслаивания смеси и оставшуюся органическую фазу подвергают разделению для отделения этилбензола, предпочтительно путем перегонки. Разделению на стадии (б) предпочтительно предшествует охлаждение.

30 Реакцию трансалкилирования стадии (в) можно выполнять с использованием любого катализатора, известного специалистам в данной области техники, для трансалкилирования полиэтилбензолов бензолом, в частности его можно подходящим способом выполнять в присутствии цеолита бета, или цеолита Y, или катализатора на основе цеолита бета или цеолита Y, в частности, полученного, как описано в EP 687500, EP 847802 и WO 2004056475. В частности, в WO 2004056475 описан катализатор, 35 включающий цеолит Y и неорганический лиганд, где неорганический лиганд представляет собой γ -оксид алюминия, отличающийся объемом пор, который получен путем суммирования доли мезопор и доли макропор в этом катализаторе, большим или равным $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$, где по меньшей мере 30% указанного объема состоит из пор, имеющих диаметр более 100 нм.

40 Температуру для реакции трансалкилирования можно выбирать в диапазоне от 100°C до 350°C , давление выбирают в диапазоне от 1 до 5 МПа (от 10 до 50 атм), и МЧОС составляет от $0,1 \text{ час}^{-1}$ до 200 час^{-1} . Подходящими реакционными условиями являются, например, описанные в EP 687500, EP 847802 и WO 2004056475.

45 Продукт реакции алкилирования со стадии (в) фракционируют с использованием традиционных способов разделения, например таких, как описаны выше для стадии разделения (б). В частности, предпочтительно использовать ту же секцию разделения, которая установлена для стадии разделения (б), подавая смесь, полученную на стадии (в), на указанную стадию (б).

Поэтому частный аспект настоящего изобретения относится к способу, включающему следующие стадии:

- а) приведение бензола в контакт с этанолом или смесью этанола и этилена при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА;
- б) осуществление разделения смеси, получаемой на стадии (а), чтобы разделить по существу водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы;
- в) приведение фракции (3) в контакт с бензолом в присутствии катализатора, содержащего цеолит, в условиях трансалкилирования;
- г) повторную подачу продукта, получаемого на стадии (в), на стадию (б);
- д) при необходимости, повторную подачу фракции (1), получаемой на стадии (б), на стадию (а) и/или на стадию (в).

На стадии (б) водную фазу удаляют путем расслаивания смеси и оставшуюся органическую фазу подвергают разделению для отделения этилбензола, предпочтительно путем перегонки. Цели настоящего изобретения также включают обеспечение способа получения стирола, включающего следующие стадии:

- а) приведение бензола в контакт с этанолом или смесью этанола и этилена при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА;
- б) осуществление разделения смеси, получаемой на стадии (а), чтобы разделить по существу водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы;
- в) при необходимости, приведение фракции (3) в контакт с бензолом в присутствии катализатора, содержащего цеолит, в условиях трансалкилирования;
- г) при необходимости, подачу рециклом продукта, получаемого на стадии (в), на стадию (б);
- д) при необходимости, подачу рециклом фракции (1), получаемой на стадии (б), на стадию (а) и/или на стадию (в);
- е) осуществление дегидрирования фракции (1), получаемой на стадии (б), содержащей этилбензол, с получением стирола.

На стадии (б) водную фазу удаляют путем расслаивания смеси и оставшуюся органическую фазу подвергают разделению для отделения этилбензола, предпочтительно путем перегонки. Стадия (е) хорошо известна в технике, и ее можно выполнять, например, как описано в US 7393986.

Нижеследующие примеры представлены для иллюстрации заявляемого здесь изобретения, однако они никоим образом не ограничивают область его защиты.

Пример 1

Эксперимент по алкилированию бензола этиловым спиртом выполняли с использованием экспериментальной установки, описанной ниже.

Экспериментальная установка состоит из емкостей для реагентов, бензола и этилового спирта, питающих насосов для подачи реагентов в реактор, стального реактора, расположенного внутри электронагревательной печи, контура регулирования температуры внутри реактора, контура регулирования давления внутри реактора, охлаждающего агента для охлаждения выходящего из реактора потока и системы сбора жидких и газообразных продуктов.

В частности, реактор состоит из цилиндрической стальной трубы с механической системой герметизации, имеющей диаметр примерно 1,5 см.

Вдоль большей оси реактора расположен термопарный карман диаметром 1,5 мм, внутри которого установлена термопара, с возможностью перемещения вдоль большей оси реактора.

В реактор загружают экструдированный катализатор на основе цеолита бета, полученный, как описано в примере 4 EP 847802, с использованием цеолита бета, полученного, как описано в примере 3 EP 847802, и оксида алюминия в форме бемита.

Катализатор содержит более 35% пор радиусом более 100 Å и объем дополнительных нецеолитовых пор составляет 0,81 мг/л. Соответствующие характеристики указаны в Таблице I EP 847802. Катализатор гранулируют и подвергают рассеву с получением фракции 0,8-1 мм. Выше и ниже каталитического слоя загружают инертный материал для комплектования слоя.

Реагенты бензол и этанол подают в реактор с нисходящим потоком. Этанол в этом примере представляет собой безводный этанол.

В течение первых 170 часов работы эксперимент осуществляли при следующих реакционных условиях.

Температура реакции: 250°C

Давление реакции: 1 МПа (1 атм)

МЧОС: 2,7 час⁻¹

Отношение [бензол]/[этанол] в подаче: 5 моль/моль

Эти условия приводят к протеканию реакции в газообразной фазе.

Определение физического состояния смеси реагентов проводят как путем сравнения с существующими фазовыми диаграммами для рассматриваемых компонентов и смесей, так и путем расчета с использованием уравнения состояния Редлиха-Квонга-Соаве (РКС) (Soave G. Chem. Eng. Sci 27, 1197 (1972)). Параметры взаимодействия для этого уравнения получают из регрессии литературных экспериментальных данных, относящихся к состояниям равновесия жидкость-пар и взаимной растворимости водно-углеводородных смесей (C.C.Li, J.J.McKetta Jul. Chem. Eng. Data 8 271-275 (1963) и C.Tsonopoulos, G.M. Wilson ALChE Journal 129, 990-999, (1983)).

Реакционную систему, к которой применяют вышеуказанное уравнение, приравнивают, в отношении состава, к системе:

$[\text{бензол}]/[\text{этанол}]=5$

$[\text{бензол}]/[\text{вода}]=5$.

В течение периода работы, который составлял от 0 до 170 часов, выходящий из реактора поток периодически направляют в газовый хроматограф для анализа.

Конверсия этанола всегда полная. Содержание общего количества воды, присутствующей в системе при полной конверсии реагирующего этанола, составляет 4,2% (время работы = 0-170 часов). Эксперимент продолжают и в течение периода работы от 330 до 360 часов, когда используют отношение [бензол]/[этанол], составляющее 4,7, смесь, выходящую из реактора, периодически направляют в газовый хроматограф для анализа. Конверсия этанола всегда полная и содержание воды составляет 4,4%.

Селективность этилбензол/этанол (ЭБ/этанол) и алкилароматические соединения/этанол (Ар/этанол), где к алкилароматическим соединениям относятся этилбензол, диэтилбензолы и полиэтилбензолы, оставалась почти постоянной в течение этих двух периодов работы.

Средние значения, полученные в течение двух периодов работы, указаны в таблице 1.

Таблица 1				
Время работы, часы	[бензол]/[этанол], моль/моль	H ₂ O, масс. %	Селективность, мол. %	
			[ЭБ]/[этанол]	[Ар]/[этанол]
0-170	5,0	4,2	85,8	99,7
330-360	4,7	4,4	85,0	99,7

Пример 2

Эксперимент примера 1 продолжают более 360 часов, после обработки катализатора при атмосферном давлении на воздухе при 550°C в течение 24 часов. Затем температуру доводят до 250°C в токе азота и при давлении 1 МПа (10 атм). Подачу азота временно прекращают и подают бензол и водный этанол при концентрации 95 масс. % EtOH в качестве реагентов, в течение 318 часов работы, и водный этанол при концентрации 80 масс. % EtOH подают в течение последующих 66 часов работы.

Выходящий из реактора поток периодически направляют в газовый хроматограф для анализа. Конверсия этанола оказывается всегда полной. Содержание общего количества воды, соответственно также включающей воду, подаваемую с этанолом, присутствующей в системе при полной конверсии реагирующего этанола, составляет примерно 4,1 масс. % и 6,2 масс. %.

Реакционные условия, при которых выполняли эксперимент, и средние значения селективности, полученные в течение этих двух периодов работы, указаны в таблице 2. Селективность этилбензол/этанол (ЭБ/этанол) и алкилароматические соединения/этанол (Ар/этанол), где к алкилароматическим соединениям относятся этилбензол, диэтилбензолы и полиэтилбензолы, полученная в течение этих двух периодов работы, оставалась чрезвычайно высокой, несмотря на большее количество часов работы и несмотря на высокую концентрацию воды, содержащейся в самих реагентах.

Таблица 2			
Время работы, часы	360-678	679-674	
Концентрация водного EtOH	95%	80%	
Общее количество воды, присутствующей в системе при полной конверсии реагирующего этанола, масс. %	4,1	6,2	
Бензол/EtOH, моль/моль	5,96	5,87	
МЧОС, час ⁻¹	2,69	2,75	
Селективность			
[ЭБ]/[этанол]	84,69	82,05	
[Ар]/[этанол]	99,63	99,26	

Формула изобретения

1. Способ получения этилбензола, включающий стадию проведения реакции алкилирования, выполняемую в условиях газовой фазы или смешанной фазы, на которой осуществляют взаимодействие бензола с этанолом, содержащим до 20 масс. % воды, при давлении выше атмосферного давления в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству BEA, и стадию отделения полученного этилбензола, где стадия отделения этилбензола от реакционной смеси следует за стадией алкилирования.

2. Способ получения этилбензола по п. 1, включающий стадию, на которой осуществляют взаимодействие бензола с этанолом при давлении выше атмосферного давления в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству BEA, и стадию разделения, где используемый этанол получают из биомассы.

3. Способ по п. 2, включающий:

а) преобразование биомассы с получением сырья, которое можно использовать для

ферментации;

б) ферментацию полученного таким образом сырья с получением этанола;

в) алкилирование бензола полученным таким образом этанолом при давлении выше атмосферного давления и в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА;

г) отделение полученного продукта, этилбензола.

4. Способ по п. 1, в котором цеолит структурного типа ВЕА представляет собой цеолит бета.

5. Способ по п. 1, в котором цеолит используют в форме, в которой катионные активные центры, присутствующие в его структуре, по меньшей мере на 50% заняты ионами водорода.

6. Способ по п. 1, в котором используемая каталитическая система включает лиганд.

7. Способ по п. 1, в котором каталитическая система содержит:

- цеолит бета как таковой или модифицированный как таковой или

модифицированный путем изоморфного замещения алюминия бором, железом или галлием или путем введения щелочных или щелочноземельных металлов в соответствии с операциями ионного обмена,

- неорганический лиганд,

и имеет такую дополнительную нецеолитовую пористость, т.е. пористость,

полученную путем суммирования доли мезопор и доли макропор, присутствующих в самой каталитической композиции, что доля пор радиусом более 100 Å составляет по меньшей мере 25%.

8. Способ по п. 1, в котором каталитическая система включает:

- цеолит бета как таковой или модифицированный как таковой или

модифицированный путем изоморфного замещения алюминия бором, железом или галлием или путем введения щелочных или щелочноземельных металлов в соответствии с операциями ионного обмена,

- неорганический лиганд,

и имеет такую дополнительную нецеолитовую пористость, т.е. пористость,

полученную путем суммирования доли мезопор и доли макропор, присутствующих в самой каталитической композиции, что доля пор радиусом более 100 Å составляет по меньшей мере 25%, причем указанная каталитическая композиция характеризуется объемом дополнительной нецеолитовой пористости, равным или более 0,80 мл/г.

9. Способ по п. 1, выполняемый при давлении выше 0,1 МПа (1 атм) и ниже или равном 3 МПа (30 атм).

10. Способ по п. 1, в котором молярное отношение бензола и этанола составляет от 2 до 20.

11. Способ по п. 1, выполняемый при МЧОС от 1 до 10 час⁻¹.

12. Способ по п. 1, выполняемый при температуре от 150 до 300°C.

13. Способ по п. 12, выполняемый при температуре от 200 до 270°C.

14. Способ по п. 1, в котором на реакционной стадии получают смесь, которую разделяют на по существу водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы.

15. Способ по п. 1, включающий следующие стадии:

а) приведение бензола в контакт с этанолом при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА;

б) осуществление разделения смеси, получаемой на стадии (а), чтобы разделить по

существо водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы;

в) приведение фракции (3) в контакт с бензолом в присутствии катализатора, содержащего цеолит, в условиях трансалкилирования, чтобы получить этилбензол.

16. Способ по п. 1, включающий следующие стадии:

а) приведение бензола в контакт с этанолом при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА;

б) осуществление разделения смеси, получаемой на стадии (а), чтобы разделить по существу водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы;

в) приведение фракции (3) в контакт с бензолом в присутствии катализатора, содержащего цеолит, в условиях трансалкилирования, чтобы получить этилбензол;

г) подачу рециклом продукта, получаемого на стадии (в), на стадию (б);

д) при необходимости, подачу рециклом фракции (1), получаемой на стадии (б), на стадию (а) и/или на стадию (в).

17. Способ получения этилбензола по одному или более предшествующих пунктов, включающий следующие стадии:

а) приведение бензола в контакт с этанолом при давлении выше атмосферного давления, в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству ВЕА;

б) осуществление разделения смеси, получаемой на стадии (а), чтобы разделить по существу водную фазу, фракцию (1), содержащую бензол, фракцию (2), содержащую этилбензол, и фракцию (3), содержащую полиэтилбензолы;

в) при необходимости, приведение фракции (3) в контакт с бензолом в присутствии катализатора, содержащего цеолит, в условиях трансалкилирования;

г) при необходимости, подачу рециклом продукта, получаемого на стадии (в), на стадию (б);

д) при необходимости, подачу рециклом фракции (1), получаемой на стадии (б), на стадию (а) и/или на стадию (в);

е) осуществление дегидрирования фракции (1), получаемой на стадии (б), содержащей этилбензол, с получением стирола.