



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01307

(22) Data de depozit: 05.12.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:
• BIOSINT EB SRL,
STR. CALEA VICTORIEI NR. 149,
CAM. V220, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• HUBCA GHEORGHE, BD. IULIU MANIU
NR. 51, BL. 22B, SC. B, ET. 6, AP. 69,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• CINCU CORNELIU, DRUMUL TABEREI
53, BL. R6, AP. 58, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IVĂNUȘ GHEORGHE, STR. BUESTRULUI
NR. 20, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• NATHANZOHN STRULICH, STR. AMIKAM
4, HAIFA, IL

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A ETILBENZENULUI CU
BIOETANOL PE CATALIZATORI ZEOLITICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a etilbenzenului. Procedeuul conform invenției constă din alchilarea benzenului cu bioetanol cu o concentrație de 99,9%, respectiv, azeotrop etanol/apă cu o concentrație de 96,5% bioetanol, în care reacția de alchilare are loc la temperaturi de 250...450°C, la rapoarte molare benzen/etanol de 1/1 și 4/1, la presiuni de 2...50 bar, un

debit volumetric de 15...60 l/h, pe un catalizator zeolitic în pat fix, aleși dintre zeolit ZSM-5 modificat cu ioni metalici din grupele I, II, VIII și/sau ioni metalici din seria lantanidelor.

Revendicări: 2
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE OBTINERE A ETILBENZENULUI PRIN ALCHILAREA BENZENULUI CU BIOETANOL PE CATALIZATORI ZEOLITICI

Invenția se referă la un procedeu de obținere a etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu bioetanol pe catalizatori zeolitici.

Etilbenzenul obținut din acest procedeu se utilizează ca materie primă pentru fabricarea stirenului, polistirenului și copolimerilor stirenici, produse cu multiple utilizări în domeniul sintezelor petrochimice. Principalele utilizări ale etilbenzenului sunt: fabricația de stiren iar acesta se folosește pentru fabricația de, polistiren polistiren cauciucuri sintetice, rășini poliesterice nesaturate, latexuri precum și alți copolimeri stirenici.

STADIUL TEHNICII

În prezent, etilbenzenul se obține industrial prin procedeul de alchilare catalitică a benzenului cu etilenă fie în fază lichidă, fie în fază de vapori, în sistem catalitic pe bază de clorură de aluminiu sau zeoliți. Etena necesară alchilării benzenului se obține însă prin procedee energofage și poluante de cracare la presiune scăzută a fracțiunilor de petrol, în instalații complexe și costisitoare de piroliză a hidrocarburilor care provin din resurse neregenerabile de natură petrolieră.

Astfel, din cererea de brevet EP 1188734(A1), 2002, se cunoaște un procedeu de preparare a etilbenzenului prin alchilarea și transalchilare, care cuprinde fazele de: a) realizarea unei prime zone pentru reacția de alchilare, prevăzută cu catalizator de alchilare aromatic o sită moleculară; b) alimentarea cu benzen și etilenă a primei zone a reacției de alchilare; c) reacția de alchilare în condiții de presiune și temperatură care să asigure alchilarea în fază gazoasă, pe catalizator din sită moleculară pentru a produce etilbenzenul și aromaticele polialchilate d) recuperarea produsului alchilat din zona de reacție și trimiterea lui în zona de recuperare pentru separarea și recuperarea etilbenzenului, cu separarea și recuperarea produselor aromatice polialchilate, inclusiv dietilbenzenul, e) supunerea produselor polialchilate transalchilării în zona cu

catalizator din sită moleculară, f) alimentarea cu benzen a zonei de transalchilare, g) efectuarea transalchilării în condiții care să asigure disproporționarea produsului conținând benzen nereacționat și dietilbenzen cu creșterea conținutului în etilbenzen, h) trecerea produsului din zona de transalchilare în a doua zonă de alchilare pe catalizator, i) alimentarea cu etilenă a celei de a doua zone de alchilare în condiții astfel încât benzenul nereacționat să rămână în stare lichidă ca să poată fi efectuată etilarea, j) alimentarea produsului de alchilare în a doua zonă de alchilare la zona intermediară de recuperare.

Catalizatorul din a doua zonă de alchilare este o sită moleculară ce constă din zeolit, zeolit Beta, zeolit Y sau La-Beta. Prima zonă de alchilare are un catalizator din silicat cu raportul siliciu/aluminiu de cel puțin 275, cu dimensiunea cristalului de cel puțin un micron.

Din cererea de brevet WO 2010143043(A1) se cunoaște un procedeu de alchilare a benzenului cu etanol ca agent de alchilare sau amestec de etanol și etilenă, în care reacția de alchilare este efectuată în fază gazoasă sau mixtă gaz-lichid, pe sistem catalitic care conține zeolit din familia MTW, respectiv ZSM-12. Catalizatorul mai conține până la 3% fosfor.

Ca aspect preferat este realizarea alchilării cu etanol obținut din biomasă rezultată din fermentarea zaharurilor derivate din biomasă.

Alchilarea se realizează la o temperatură de 200-400°C, o presiune de 1-20 bar, de preferință 1-6 bar.

Raportul molar dintre etanol și etilenă este de 5 : 0,1...2 : 20.

Reacția de transalchilare are loc la o temperatură de 100-300°C, presiune de 10-50 atm.

Procedeele cunoscute sunt totuși poluante pentru mediul înconjurător, datorită prezenței etilenei la alchilare, iar randamentele sunt de maximum 87-92%.

PROBLEMA TEHNICĂ

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de obținere a etilbenzenului în mediu heterogen, cu parametrii și

componente alese astfel încât să asigure un randament de 97-98% în produs final, superior procedeelor cunoscute, și care să fie ecologic, prin prezența bioetanolului ca reactant. Randamentul este ridicat datorită catalizatorului zeolitic special sintetizat în patru forme (Z1, Z2, Z3 sau Z4) dispus în strat fix într-un reactor tubular prevăzut cu trei zone de reacție, în fiecare zonă fiind două straturi de catalizator.

PREZENTAREA REVENDICĂRILOR

Procedeul de obținere a etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu un alcool, pe catalizator zeolitic, cu separarea și purificarea etilbenzenului obținut, urmat de transalchilarea produsului de blaz, separarea di și trietilbenzenilor, conform invenției constă din aceea că alchilarea benzenului se face cu bioetanol pe catalizatori zeolitici modificați cu metale, în patru faze principale care constau din:

a) prepararea unui amestec de benzen cu bioetanol de concentrație 96,5...100%, în raport molar benzen : bioetanol de 1 : 1...4 :1, de preferință un raport molar benzen : bioetanol de 2...3: 1, încălzirea amestecului la o temperatură de 350...400°C, în mediu de azot purificat, la o presiune de 2...4 atm, urmată de

b) alchilarea amestecului benzen/bioetanol cu un debit volumetric de 15...60 l/h, de preferință 15...18 l/h, în mediu de azot purificat alimentat cu un debit maxim de 2 l/h, la o temperatură de 200...450°C, de preferință de 350...400°C, o presiune de 2...50 bar, de preferință de 4...10 bar, în fază heterogenă pe strat fix sau fluid de catalizator zeolitic de tip ZSM-5 modificat cu ioni metalici din grupele I, II, VIII și/sau ioni metalici din seria lantanidelor, de preferință cu ioni de Ce, Mg, Ba, sau amestecul acestora cu lantanide, de preferință cu Nd sau Pr, după care

c) produsul alchilat care conține amestecul de produși de reacție este trecut printr-un separator pentru îndepărtarea apei de reacție apoi este trecut într-o coloană de distilare primară pentru separarea componentilor, benzenul și toluenul fiind separați de alți produși ușori dizolvați, apoi benzenul este rectificat și recirculat, produsul de blaz care conține etilbenzenul este separat pe la vârful

unei coloane de rectificare cu temperatura de 135°C, produsul de blaz care conține etilbenzenul fiind trecut într-o altă coloană de rectificare din care acesta se separă de produșii de vârf constând din trimetilbenzeni și se stochează, dietilbenzenul colectat din blaz fiind supus rectificării în vid de 10...20 mmHg, la temperatura de 75...80°C, apoi amestecat cu benzen în raport molar de 3 : 1 și trimis în reactorul de transalchilare,

d) di- și trialchilbenzenii se transalchilează pe același tip de catalizatori zeolitici cu benzen în exces, în raport molar benzen: polialchilbenzeni de 3...6: 1, de preferință un raport molar de 5...6: 1, la o temperatură de 300...450°C, de preferință de 400...450°C, și presiune de 20...30 bar, din care rezultă etilbenzen cu un randament de 97...98%.

Bioetanolul este ales dintre alcool etilic anhidru, de concentrație 99,9% și azeotrop apă-alcool etilic de concentrație 95...96,5% etanol, de preferință azeotrop de concentrație 96,5% etanol.

AVANTAJE

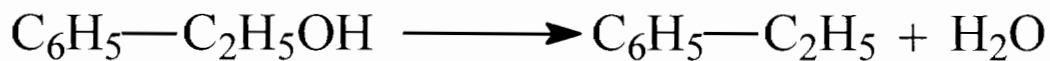
Aplicarea procedurii conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- se înlocuiește etilena cu alcool etilic produs din resurse vegetale regenerabile, față de etilenă, care se obține prin procedee energofage de piroliză a hidrocarburilor provenite din petrol, care este o resursă fosilă neregenerabilă, pe cale de epuizare;
- bioetanolul utilizat în procedeu este obținut printr-un procedeu mai puțin agresiv față de mediu, fără emisii de gaze nocive în atmosferă;
- resursele vegetale din care se fabrică bioetanolul sunt regenerabile, și practic inepuizabile; pe cale industrială bioetanolul se obține prin fermentația zahărului, amidonului, celulozei;
- consumul de benzen pentru obținerea a 1t etilbenzen este același, de 0,751 t, iar consumul de bioetanol este de 0,443 t pe tona de etilbenzen față de 0,228t etilenă, datorită masei moleculare mai mari a bioetanolului, de 46, față de masa moleculară a etilenei, de 28.
- Se pot utiliza instalațiile existente care folosesc catalizatori cu clorură de aluminiu, prin adaptarea acestora relativ ușoară, prin înlocuirea sistemului

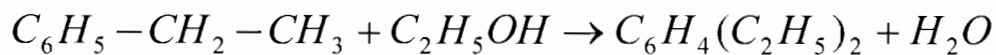
de reacție cu un sistem de alchilare în strat fix cu catalizatori zeolitici de tip Z1-Z4; adaptarea instalațiilor existente aduce economii de aprox.50%, pentru aceeași capacitate.

Procedeeul de obținere a etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu bioetanol, pe catalizatorul zeolitic de tip ZSM-5 modificați cu ioni metalici, care fac obiectul cererii de brevet de invenție nr....., are loc prin trecerea amestecului de reacție alcătuit din benzen și bioetanol peste catalizatorul zeolitic dispus în strat fix într-un reactor tubular prevăzut cu trei zone de reacție, fiecare cu câte două straturi de catalizator.

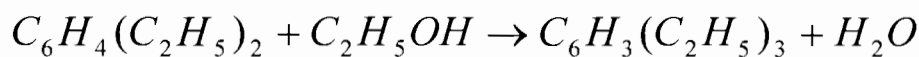
Reacția chimică de alchilare este :



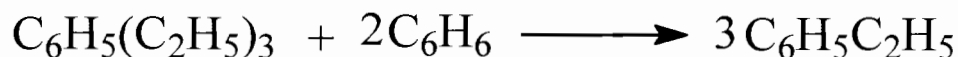
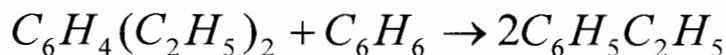
Introducerea unui substituent în structura benzenului activează nucleul aromatic, reacția de alchilare continuând cu formarea dietilbenzenului și a polialchilbenzenilor:



o,m,p dietil benzen



Di- și trietilbenzenii se supun unui proces de transalchilare pe același tip de catalizator, cu exces de benzen, rezultatul fiind obținerea de etilbenzen:



Fazele procedurii de alchilare a benzenului cu bioetanol în fază heterogenă pe catalizatori zeolitici sunt următoarele :

1. Prepararea amestecului benzen-bioetanol,
2. Reacția de alchilare a benzenului cu bioetanol,
3. Separarea și purificarea etilbenzenului,
4. Transalchilarea dietilbenzenilor

prezentate în figura 1.

EXEMPLU DE REALIZARE

Amestecul de reacție alcătuit din benzen și bioetanol de 96.5% este preparat într-un vas cu amestecare, într-un raport molar 2:1, după care este preluat de o pompă dozatoare cu debitul de 18 l/h și trimis în reactorul de alchilare, după ce în prelabil este încălzit cu ajutorul unui preîncălzitor la temperatura de 400°C.

Reactorul de alchilare este de tip monoțevă în care este dispus catalizatorul zeolitic ZSM-5 modificat cu ioni metalici. Reacția de alchilare are loc la o presiune de 4 bar. În calitate de gaz purtător se utilizează azot purificat de 99,99% concentrație cu un debit de maxim de 2 l/h. Timpul de staționare în reactorul de alchilare este de 12 h⁻¹.

Gazele care părăsesc reactorul de alchilare cu temperatura de 410°C sunt trecute printr-un recuperator de căldură pentru preîncălzirea amestecului de reacție, după care intră într-un condensator răcit cu apă de 20°C. Faza lichidă condensată intră într-un vas separator în care se separă apa (cea de reacție și cea din alcoolul de 96,5% concentrație) de produsul alchilat. Gazele necondensabile (în principal azot, etenă rezultată prin deshidratarea alcoolului etilic și CO₂) antrenează cantități însemnate de benzen care este separat prin condensare și recirculat. Produsul alchilat este trimis într-o coloană de rectificare primară în care se separă benzenul, toluenul și produșii ușori dizolvați în acesta. Coloana de recuperare a benzenului are 20 talere teoretice, funcționează la presiune normală, temperatura în vârful coloanei fiind de 80,2-80,4°C.

Etilbenzenul este separat într-o coloană de înaltă eficacitate (60 de talere teoretice) care funcționează la presiune normală, temperatura în vârful coloanei fiind de 135°C.

Produsul de blaz conține trimetilbenzen și dietilbenzen (în procesul de alchilare pe catalizatori zeolitici nu se obțin nu se obțin trietilbenzeni). Trimetilbenzenul se separă într-o coloană de rectificare terțiară care funcționează la presiunea de 10-20 mm col Hg și temperatura de 75-80°C. Dietil benzenul pur separat este amestecat cu benzen în raport molar benzen/DEB=4:1 și trimis în reactorul de tranasalchilare care are aceeași construcție ca reactorul de alchilare, procesul având loc pe același tip de catalizator dispus în pat fix, la temperatura de 450°C și presiunea de 20 bar. Amestecul de reacție care conține benzen nereacționat, etil benzen și dietilbenzen nereacționat este separat în aceeași coloană de rectificare primară în care este separat produsul alchilat rezultat în urma procesului de alchilare directă a benzenului cu bioetanol.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu un alcool, pe catalizator zeolitic, cu separarea și purificarea etilbenzenului obținut, urmat de transalchilarea produsului de blaz, separarea di și trietilbenzenilor, **caracterizat prin aceea că** alchilarea benzenului se face cu bioetanol pe catalizatori zeolitici modificați cu metale, în patru faze principale care constau din:
 - a) prepararea unui amestec de benzen cu bioetanol de concentrație 96,5...100%, în raport molar benzen : bioetanol de 1 : 1...4 :1, de preferință un raport molar benzen : bioetanol de 2...3: 1, încălzirea amestecului la o temperatură de 350...400°C, în mediu de azot purificat, la o presiune de 2...4 atm, urmată de
 - b) alchilarea amestecului benzen/bioetanol cu un debit volumetric de 15...60 l/h, de preferință 15...18 l/h, timp de staționare (5-40)h, de preferință 5-15 h⁻¹, în mediu de azot purificat alimentat cu un debit maxim de 2 l/h, la o temperatură de 200...450°C, de preferință de 350...400°C, o presiune de 2...50 bar, de preferință de 4...10 bar, în fază heterogenă pe strat fix sau fluid de catalizator zeolitic de tip ZSM-5 modificat cu ioni metalici din grupele I, II, VIII și/sau ioni metalici din seria lantanidelor, de preferință cu ioni de Ce, Mg, Ba, sau amestecul acestora cu lantanide, de preferință cu Nd sau Pr, după care
 - c) produsul alchilat care conține amestecul de produși de reacție este trecut într-o coloană de distilare primară pentru separarea componentilor, benzenul fiind separat de toluen și alți produși ușori dizolvați, apoi rectificat și recirculat, produsul de blaz care conține etilbenzenul este separat pe la vârful unei coloane de rectificare cu temperatura de 135°C, produsul de blaz care conține etilbenzenul fiind trecut într-o altă coloană de rectificare din care acesta se separă de produșii de vârf constând din trimetilbenzeni și se

stochează, dietilbenzenul colectat din blaz fiind supus rectificării în vid de 10...20 mmHg, la temperatura de 75...80°C, apoi amestecat cu benzen în raport molar de 3 : 1, de preferință (5-6):1, și trimis în reactorul de transalchilare,

- d) di- și trialchilbenzenii se transalchilează pe același tip de catalizatori zeolitici cu benzen în exces, în raport molar benzen: polialchilbenzeni de 3...6: 1, de preferință un raport molar de 5...6: 1, la o temperatură de 300...450°C, de preferință de 400...450°C, și presiune de 20...30 bar,

din care rezultă etilbenzen cu un randament de 97...98%.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** bioetanolul este ales dintre alcool etilic anhidru, de concentrație 99,9% și azeotrop apă-alcool etilic de concentrație 95...96,5% etanol, de preferință azeotrop de concentrație 96,5% etanol.

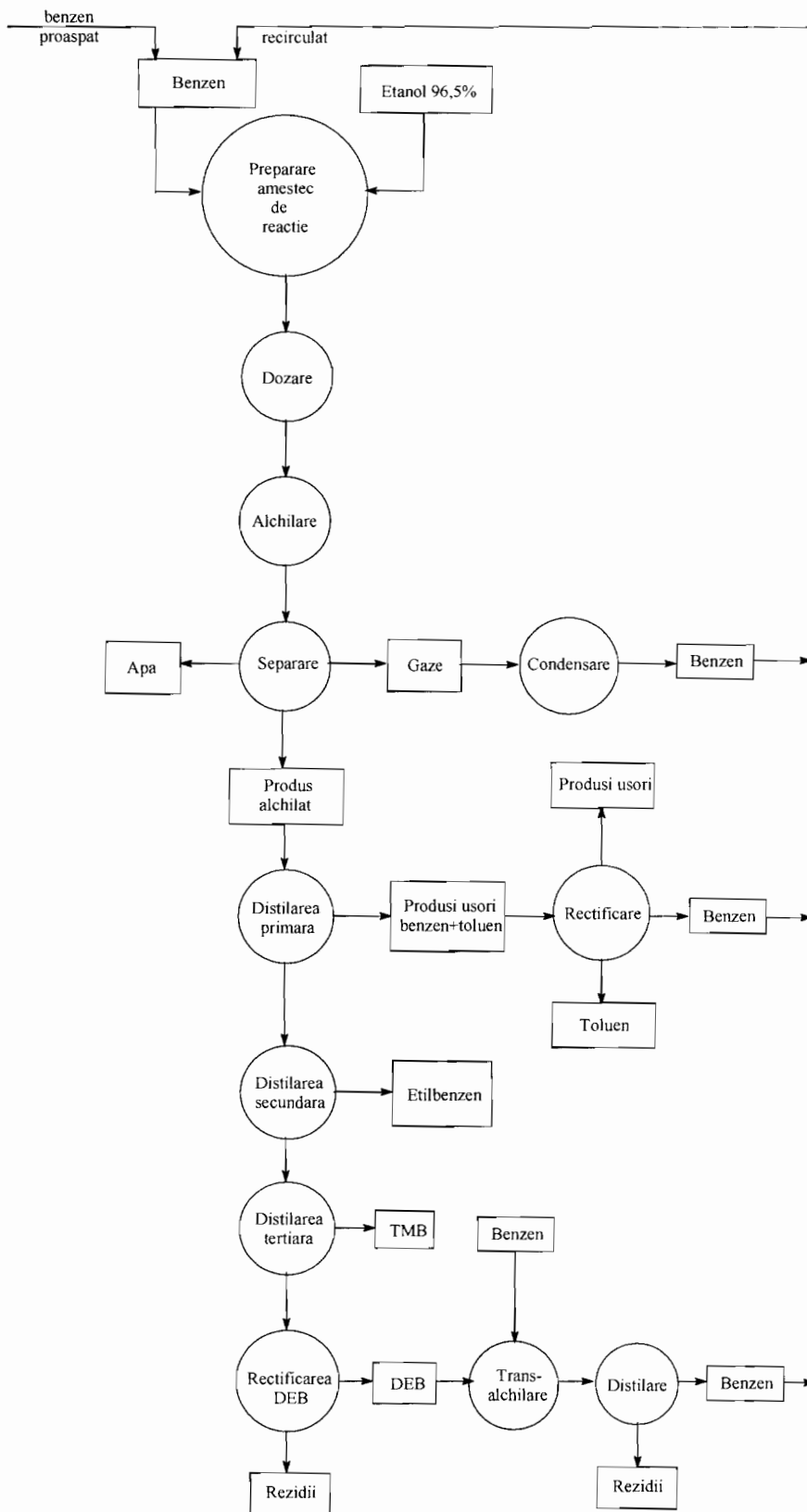


Figura 1. Fluxul tehnologic pentru sinteza etilbenzenului