



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01307**

(22) Data de depozit: **05.12.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2014** BOPI nr. 1/2014

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

(73) Titular:
• **BIOSINT E.B. S.R.L., CALEA VICTORIEI
NR.149, CAM.V220, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

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

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5691463; RO 110937 B1; RO 110474 B1

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

Examinator: ing. TEODORESCU DANIELA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 128505 B1

RO 128505 B1

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

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

În prezent, etilbenzenul se obține industrial prin procedeul de alchilare catalitică a
9 benzenului cu etilena 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
11 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
13 neregenerabile de natură petrolieră.

Astfel, din cererea de brevet **EP 1188734 (A1)**, 2002, se cunoaște un procedeu de
15 preparare a etilbenzenului prin alchilarea și transalchilare, care cuprinde fazele de: a) realiza-
rea unei prime zone pentru reacția de alchilare, prevăzută cu catalizator de alchilare aromatic
17 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
19 gazoasă, pe catalizator din sită moleculară, pentru a produce etilbenzenul și aromatischele
polialchilate; d) recuperarea produsului alchilat din zona de reacție și trimiterea lui în zona
21 de recuperare pentru separarea și recuperarea etilbenzenului, cu separarea și recuperarea
produselor aromatice polialchilate, inclusiv dietilbenzenul; e) supunerea produselor
23 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
25 disproportționarea produsului conținând benzen nereacționat și dietilbenzen cu creșterea
conținutului în etilbenzen; h) trecerea produsului din zona de transalchilare în a doua zonă
27 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
29 etilarea; j) alimentarea produsului de alchilare în a doua zonă de alchilare la zona
intermediară de recuperare.

31 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
33 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
35 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
37 conține zeolit din familia MTW, respectiv, ZSM-12. Catalizatorul mai conține până la 3%
fosfor.

39 Ca aspect preferat este realizarea alchilării cu etanol obținut din biomasă rezultată
din fermentarea zaharurilor derivate din biomasă. Alchilarea se realizează la o temperatură
41 de 200...400°C, o presiune de 1...20 bari, de preferință, 1...6 bari. Raportul molar dintre
etanol și etilena este de 5 : 0,1 ... 2 : 20. Reacția de transalchilare are loc la o temperatură
43 de 100...300°C, presiune de 10...50 atm.

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

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de
47 obținere a etilbenzenului în mediu heterogen, cu parametrii și componente alese astfel încât
să asigure un randament de 97...98% în produs final, superior procedeelelor cunoscute, și

RO 128505 B1

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. 1 3

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: 5 7 9

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: 11 13

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 bari, de preferință, de 4...10 bari, 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 15 17 19

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 componentelor, 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, 21 23 25 27 29

d) di- și trietilbenzenii 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 bari, din care rezultă etilbenzen cu un randament de 97...98%. 31 33

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. 35 37

Aplicarea procedurii conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se înlocuiește etilena cu alcool etilic produs din resurse vegetale regenerabile, față de etilena care se obține prin procedee energofage de piroliză a hidrocarburilor provenite din petrol, care este o resursă fosilă neregenerabilă, pe cale de epuizare; 39 41

- bioetanolul utilizat în procedeu este obținut printr-un procedeu mai puțin agresiv față de mediu, fără emisii de gaze nocive în atmosferă; 43

- resursele vegetale din care se fabrică bioetanolul sunt regenerabile, și practic inepuizabile; pe cale industrială bioetanolul se obține prin fermentația zahărului, amidonului, celulozei; 45

- 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 0,228 t etilenă, datorită masei moleculare mai mari a bioetanolului, de 46, față de masa moleculară a etilenei, de 28. 47

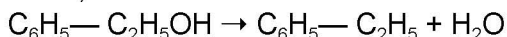
RO 128505 B1

1 Se pot utiliza instalațiile existente care folosesc catalizatori cu clorură de aluminiu,
2 prin adaptarea acestora relativ ușoară, prin înlocuirea sistemului de reacție cu un sistem de
3 alchilare în strat fix cu catalizatori zeolitici de tip Z1-Z4; adaptarea instalațiilor existente aduce
4 economii de aproximativ 50%, pentru aceeași capacitate.

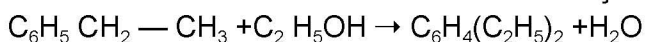
5 Bioetanolul utilizat, care este obținut din resurse regenerabile vegetale cum sunt: sorg
6 zaharat, sfeclă, cereale etc., înlocuiește etena, ceea ce constituie, alături de tipul de catalizator
7 zeolitic modificat utilizat, o noutate în domeniu, pe plan mondial, realizând astfel un produs
8 mai puțin poluant pentru mediul ambiant.

9 Procedul de obținere a etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu bioetanol conform
10 invenției, pe catalizatorii zeolitici de tip ZSM-5 modificați cu ioni metalici, care fac obiectul cererii
11 de brevet de invenție **RO a 2011 01306** din 05.12.2013, are loc prin trecerea amestecului de
12 reacție alcătuit din benzen și bioetanol peste catalizatorul zeolitic dispus în strat fix într-un
13 reactor tubular prevăzut cu trei zone de reacție, fiecare cu câte două straturi de catalizator.

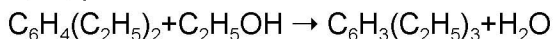
14 Reacția chimică de alchilare este:



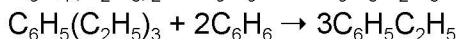
16 Introducerea unui substituent în structura benzenului activează nucleul aromatic, reacția
17 de alchilare continuând cu formarea dietilbenzenului și a polialchilbenzenilor:



19 o, m, p dietil benzen



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



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

- 27 - prepararea amestecului benzen-bioetanol,
- 28 - reacția de alchilare a benzenului cu bioetanol,
- 29 - separarea și purificarea etilbenzenului,
- 30 - transalchilarea dietilbenzenilor, prezentate în fig. 1.

31 Se dă în continuare un exemplu de realizare a procedului conform invenției.

32 Amestecul de reacție alcătuit din benzen și bioetanol de 96,5% este preparat într-un
33 vas cu amestecare, într-un raport molar 2:1, după care este preluat de o pompă dozatoare
34 cu debitul de 18 l/h și trimis în reactorul de alchilare, după ce în prealabil este încălzit cu ajutorul
35 unui preîncălzitor la temperatura de 400°C.

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

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

RO 128505 B1

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.	1
Produsul de blaz conține trimetilbenzen și dietilbenzen (în procesul de alchilare pe catalizatori zeolitici 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. Dietilbenzenul pur separat este amestecat cu benzen în raport molar benzen/DEB=4:1 și trimis în reactorul de transalchilare 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 bari. 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.	3 5 7 9 11

RO 128505 B1

Revendicări

1

3

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:

5

7

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

11

13

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 maximum de 2 l/h, la o temperatură de 200...450°C, de preferință, de 350...400°C, o presiune de 2...50 bari, de preferință, de 4...10 bari, 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

17

19

c) produsul alchilat care conține amestecul de produși de reacție este trecut într-o coloană de distilare primară pentru separarea componentelor, 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,

21

23

25

27

d) di- și trietilbenzenii 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 bari, din care rezultă etilbenzen cu un randament de 97...98%.

29

31

33

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.

