

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 199**

51 Int. Cl.:

C07C 2/86

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2010 PCT/IB2010/003372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO11077240**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010 E 10813005 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2516359**

54 Título: **Procedimiento para preparar etilbenceno**

30 Prioridad:

23.12.2009 IT MI20092289

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.09.2019

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**MANTEGAZZA, MARIA ANGELA;
BORDES, FABRIZIO y
BUZZONI, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 725 199 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar etilbenceno

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de etilbenceno que comprende una etapa de reacción en la que una materia prima que consiste en benceno se hace reaccionar con etanol, o una mezcla de etanol y etileno, y una etapa de separación de producto obtenido. La reacción de alquilación se realiza a una presión superior a la presión atmosférica y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita beta.

Según un aspecto preferido, se usa etanol obtenido a partir de biomasas, en particular metanol obtenido a partir de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasas.

10 El procedimiento de la presente invención se caracteriza por la ausencia de efectos negativos sobre las prestaciones y la duración del catalizador debido a la presencia de grandes cantidades de agua en la mezcla de reacción, además de la ausencia de subproductos precedentes de reacciones no deseadas, y también proporciona una productividad mucho mayor con respecto a lo que se indica en el estado de la técnica.

La ausencia de efectos negativos se relaciona con el sistema catalítico usado y las condiciones particulares elegidas. Además, en el procedimiento de la presente invención, también se puede usar convenientemente etanol acuoso.

15 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar estireno en el que la primera etapa de preparación del etilbenceno se realiza por la alquilación del benceno según lo que se ha especificado anteriormente.

20 El etilbenceno es un producto intermedio importante de la industria química básica, principalmente usado como precursor para la producción de estireno, que a su vez es útil como intermedio en la preparación de polímeros y copolímeros de estireno. La síntesis industrial del estireno comprende las etapas de alquilación de benceno a etilbenceno y la transformación del etilbenceno en estireno mediante una reacción de deshidrogenación.

25 Para la alquilación del benceno con etileno para dar etilbenceno junto con catalizadores de zeolita, se usa todavía parcialmente AlCl_3 como catalizador en la industria petroquímica, en un reactor de lechada. Problemas relacionados con el impacto medioambiental y la seguridad están relacionados con los procedimientos basados en la utilización de AlCl_3 : el uso de este catalizador, de hecho, es particularmente problemático debido a la corrosión y la eliminación del catalizador agotado.

El uso de zeolitas con una estructura de faujasita para la alquilación del benceno con olefinas ligeras, tales como el etileno y el propileno, ha sido descrito por Venuto *et al.* (*J. Catal.* 5 (1.966) 81).

30 Se han obtenido excelentes resultados en cuanto a la aplicación industrial en la síntesis del etilbenceno a partir de benceno y etileno usando zeolitas con una estructura tipo beta, como se describe en el documento EP 432814 y, en particular, usando catalizadores que comprenden una zeolita beta según lo que se describe en el documento EP 687500.

35 El uso directo de etanol en la alquilación del benceno para dar etilbenceno con catalizadores ácidos de tipo convencional, sin embargo, ha demostrado hasta ahora que no es factible desde el punto de vista industrial, debido al agua liberada por el etanol durante la reacción que produce efectos negativos en las prestaciones del catalizador en cuanto a su selectividad, pero por encima de todo a la duración del catalizador mismo.

El etanol se puede obtener a partir de biomasas, en particular de la fermentación de azúcares procedentes de biomasas, y, por lo tanto, representa una materia prima potencial para la industria petroquímica como alternativa a las fuentes fósiles. Por lo tanto, es importante desde el punto de vista estratégico y también económicamente, encontrar nuevas mejoras en este producto en el campo de la producción de intermedios de interés industrial.

40 Los catalizadores ácidos tanto de tipo zeolítico como del tipo no zeolítico, sin embargo, están influidos negativamente por la presencia de agua que se produce cuando se usa alcohol etílico como agente de alquilación del benceno para dar etilbenceno.

45 En el caso de un catalizador de tipo convencional, tal como el tricloruro de aluminio, usado en la síntesis industrial del etilbenceno, cantidades de agua por encima de algunos cientos de ppm en la mezcla de reacción producen una disminución considerable en las prestaciones catalíticas en cuanto al rendimiento en etilbenceno.

En el caso de catalizadores con base de zeolita, se conoce el efecto negativo debido a la presencia de agua, que se manifiesta por una disminución del rendimiento global en etilbenceno junto con una desactivación más o menos rápida del catalizador mismo.

Todos estos efectos negativos son conocidos y también se verifican con contenidos muy bajos de agua -presentes en la reacción- con respecto a los obtenidos usando alcohol etílico como agente de alquilación del benceno para dar etilbenceno en un procedimiento de aplicabilidad industrial concreta.

5 La aplicabilidad industrial de un procedimiento de alquilación de benceno con alcohol etílico no puede ignorar, de hecho, algunos parámetros tales como, por ejemplo, la relación molar benceno/etanol en la alimentación de la sección de la reacción, que generalmente varía de 3 a 10 con una concentración correspondiente de agua en la reacción igual a aproximadamente 64.000 a 21.000 ppm, suponiendo la conversión total del alcohol etílico.

10 Incluso si la alquilación del benceno se realizara con un agente de alquilación que consiste en una mezcla de etanol y etileno, sería necesario en cualquier caso reducir considerablemente la cantidad de alcohol etílico usado para garantizar un contenido en agua que podría ser tolerada por el sistema catalítico, limitando así la potencialidad real del procedimiento mismo.

El documento de C. J. Johney, A. J. Chandwadkar, G. V. Potnis, M. U. Pai, S. B. Kulcarni, "*Indian Journal of Technology*", vol. 15, noviembre de 1.977, páginas 486-489, describe la alquilación del benceno con etanol, a presión atmosférica, en presencia de zeolitas 13-X sustituidas de forma variable.

15 El documento de K. H. Chandawar, S. B. Kulkarni y P. Ratnasamy, "*Applied Catalysis*", 4 (1.982), 287-295, describe la alquilación del benceno con etanol en presencia de zeolita ZSM-5, sin embargo, conversiones aceptables solo se obtienen operando a temperaturas extremadamente elevadas.

20 El documento de A. Corma, V. I. Costa-Vaya, M. J. Díaz-Cabanas y F. J. Llopist, "*Journal of Catalysis*" 207, 46-56 (2.002) describe la alquilación del benceno con etanol, en presencia de zeolita ITQ-7 y zeolita beta. La reacción se realiza a presión atmosférica, en un exceso de benceno (relación molar benceno/etanol = 4) y, en el caso de zeolitas beta, lleva a una gran formación de compuestos aromáticos polialquilados, además de la formación de xileno y otros productos aromáticos no deseados. La conversión del etanol es solo de 47,7%, por lo tanto, está claro que más del 50% de la alimentación de etanol debe ser reciclada. También se demuestra que la zeolita beta es el catalizador que se desactiva en mayor medida.

25 Por lo tanto, el catalizador usado para la alquilación del benceno con etileno no puede ser transferido fácilmente a la reacción de alquilación del benceno con alcohol etílico, o mezclas de alcohol etílico y etileno, como agente de alquilación, ya que estos catalizadores son generalmente extremadamente sensibles al agua y consecuentemente su vida en presencia del agua formada en la reacción se reduce de forma muy importante.

30 El documento US 2009/0211943 describe un procedimiento para la reducción del benceno en gasolinas que comprende hacer reaccionar el benceno y un alcohol o un éter en una columna de destilación reactiva, de forma que concurrentemente:

- los hidrocarburos de C6 y el benceno se separan de los hidrocarburos de C7+,
- el benceno reacciona al menos parcialmente con un alcohol o un éter en presencia de un catalizador de alquilación,
- 35 - y los productos alquilados se recuperan junto con los hidrocarburos de C7+ en el fondo de la columna de destilación, mientras que los hidrocarburos de C6, el alcohol o el éter que no ha reaccionado y el agua formada se recuperan en la cabeza de la columna.

40 La destilación reactiva separa los productos de reacción a medida que se forman, a continuación, se separan los productos concurrentemente con la misma reacción de alquilación., Los productos se separan por lo tanto en la misma etapa en la que tiene lugar la reacción. El agua formada por la reacción también se elimina a medida que se forma. Los ejemplos se refieren a la alquilación del benceno solo y de los datos proporcionados en estos ejemplos parece que los resultados de conversión y selectividad no se pueden calcular.

45 Ahora se ha encontrado que es posible obtener etilbenceno por alquilación del benceno con etanol, también acuoso, como agente de alquilación, o mezclas de etanol y etileno, por medio de un procedimiento que proporciona mejores resultados en cuanto a prestaciones, duración del catalizador y consecuentemente productividad, también en presencia de cantidades considerables de agua, usando un catalizador que comprende una zeolita beta y operando en condiciones de reacción adecuadas.

50 En particular, el procedimiento de la presente invención tiene las siguientes ventajas inesperadas con respecto al procedimiento de la técnica conocida en la que se usa zeolita beta: mayor conversión y selectividad del etanol a etilbenceno y alquilbencenos, mayor estabilidad del catalizador incluso en presencia de agua, donde dicha agua no solo es la formada durante la reacción sino que también puede provenir del hecho de que el etanol usado sea acuoso.

Un objetivo de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para la producción de etilbenceno como se define en la reivindicación 1.

En el procedimiento de la presente invención, a diferencia de lo descrito en la técnica anterior, la reacción de alquilación del benceno con alcohol etílico se realiza en una etapa diferente de la etapa de separación, en la que el producto etilbenceno deseado se aísla de la mezcla de reacción. La etapa de separación del etilbenceno de la mezcla de reacción es, por lo tanto, subsiguiente a la etapa de alquilación. En el procedimiento de la presente invención, la reacción de alquilación se realiza sin la eliminación concurrente de los productos de la mezcla de reacción, es decir los productos no se separan de la mezcla de reacción a medida que se forman.

Según un aspecto preferido, en el procedimiento de la presente invención, se usa etanol obtenido a partir de biomásas, en particular de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomásas.

Una presión superior a la presión atmosférica significa una presión superior a 0,1 MPa (1 atmósfera). La reacción se puede realizar en condiciones de fase gaseosa, líquida o una fase mixta gas-líquido. Según un aspecto de la presente invención, se puede elegir operar en condiciones de presión y temperatura que correspondan con una fase gaseosa completa de la mezcla total presente en la sección de la reacción: en este caso, por lo tanto, tanto los reactivos como los productos están en fase gaseosa. Según otro aspecto de la presente invención, se puede elegir operar en condiciones de presión y temperatura que correspondan con al menos una fase líquida parcial de los productos de reacción: en este caso, por lo tanto, los reactivos están en fase gaseosa mientras que los productos son líquidos, al menos parcialmente.

Según un aspecto adicional de la presente invención, es posible operar en condiciones de presión y temperatura que son tales como para tener los reactivos tanto en fase gaseosa como en fase líquida, y los productos al menos parcialmente en fase líquida. Según otro aspecto de la presente invención, es posible operar en condiciones de temperatura que son tales como para que tanto reactivos como los productos estén fase líquida. Se prefiere particularmente que el procedimiento de la presente invención se realice en fase gaseosa o en fase mixta.

El procedimiento según la presente invención permite operar con relaciones molares entre el benceno y el alcohol etílico en la alimentación de la sección de la reacción que tampoco son elevadas, en el intervalo de la aplicabilidad industrial concreta, y por lo tanto independientemente de la cantidad total de agua formada durante la reacción.

En el procedimiento de la presente invención, se usa etanol acuoso, es decir etanol que contiene hasta 20% en peso de agua, preferiblemente hasta 5% de agua.

Según un modo de realización preferido, se usa etanol obtenido de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomásas.

La reacción de alquilación y la separación del producto deseado, etilbenceno, tiene lugar, por lo tanto, en dos etapas separadas. Cualquiera de los métodos conocidos para la obtención de etanol a partir de biomásas es adecuado para proporcionar etanol que puede ser utilizado en la presente invención.

En particular, se usa etanol obtenido de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomásas, preferiblemente biomásas lignocelulósicas, según cualquiera de los métodos conocidos por los expertos en la técnica. Incluso más en particular, se usa etanol que se obtiene por medio de un procedimiento en el que la biomasa, preferiblemente lignocelulósica, se transforma en una materia prima que se puede usar para la fermentación, preferiblemente en forma de azúcares, y a continuación someterse a fermentación.

Un objetivo particular de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para la alquilación de benceno en etanol, o una mezcla de etanol y etileno, como se define en la reivindicación 5.

La reacción de alquilación del benceno con etanol y la separación del producto deseado, etilbenceno, tiene lugar en dos etapas separadas.

La biomasa se define como cualquier sustancia que tiene una matriz orgánica, vegetal o animal, que puede ser destinada a fines energéticos, por ejemplo, como materia prima para la producción de biocombustibles, o componentes que pueden ser añadidos a los combustibles.

En particular, la biomasa lignocelulósica es una estructura compleja que comprende tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina. Sus cantidades relativas varían según el tipo de biomasa lignocelulósica usada.

La celulosa es el mayor constituyente de la biomasa lignocelulósica y consiste en moléculas de glucosa (de aproximadamente 500 a 10.000 unidades) enlazadas entre ellas mediante un enlace β -1,4-glucósido. La hemicelulosa, que está presente generalmente en una cantidad de varía de 10% en peso a 40% en peso con respecto al peso total de la biomasa lignocelulósica, aparece como un polímero mixto, relativamente corto y ramificado, constituido por azúcares con seis átomos de carbono y también por azúcares con cinco átomos de carbono. La lignina está presente generalmente en una cantidad que varía de 10% en peso a 30% en peso con respecto al peso total de la biomasa lignocelulósica.

La síntesis de etanol a partir de biomasa se divide en varias etapas y comprende la conversión de la biomasa en materia prima que se puede usar para la fermentación (generalmente en forma de azúcares) aplicando uno de los siguientes procedimientos tecnológicos disponibles: dicha conversión constituye la etapa que diferencia las distintas soluciones tecnológicas en la síntesis del bioetanol. Esta etapa es seguida por la fermentación de los intermedios de la biomasa usando biocatalizadores (microorganismos, tales como las levaduras y las bacterias) para obtener etanol en una disolución de baja concentración. El producto de la fermentación se procesa a continuación para obtener etanol y subproductos que pueden usarse en la producción de otros combustibles, compuestos químicos, calor y energía eléctrica.

En la primera etapa de síntesis del etanol, con el fin de optimizar la transformación de la biomasa lignocelulósica en productos para uso energético, se sabe cómo someter dicha biomasa a un tratamiento que separa la lignina e hidroliza la celulosa y la hemicelulosa a azúcares sencillos, tales como, por ejemplo, glucosa y xilosa, que a continuación pueden someterse, en la segunda etapa, a procedimientos de fermentación para producir alcoholes. Con este objetivo se pueden usar varios procedimientos, en particular la hidrólisis, preferiblemente ácida, que se realiza en presencia de ácidos minerales fuertes, generalmente H_2SO_4 , HCl o HNO_3 , diluidos o concentrados, o hidrólisis enzimática (procedimiento SHF). El producto obtenido se somete a continuación a fermentación para la producción de etanol.

Según un aspecto particular, la primera y la segunda etapa se pueden realizar simultáneamente, por ejemplo, en presencia del hongo *T. reesei* y la levadura *S. cerevisiae* (procedimiento SSF).

Los procedimientos para la producción de etanol a partir de biomasa se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.562.777; US 2008/0044877; "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 Education 2.007*; "Ethanol fermentation from biomass resources; current state and prospects" Y. Lin, S. Tanaka, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2.006) 69: 627-642; "Hydrolysis of ligninocellulosic materials form ethanol production: a review" Y. Sun, J. Cheng, *Bioresource Technology*, Vol, 83, N° 1, mayo 2.002, páginas 1-11.

El etanol obtenido en la etapa (2) se separa, por ejemplo, mediante destilación.

La zeolita usada es zeolita beta. La zeolita beta se describió por primera vez en el documento US 3.308.069 y es un material cristalino poroso que tiene la composición:



donde n es el estado de oxidación de M, x es menor de 1, y varía de 5 a 100, w de 0 a 4, M es un metal elegido entre los grupos IA, IIA, IIIA del sistema periódico, es decir entre los metales de transición, y TEA es el hidróxido de tetraetilamonio.

La zeolita beta también se describe, por ejemplo, en los documentos US 4.642.226 y EP159846.

La zeolita beta se usa en la forma en la que los sitios catiónicos presentes en su estructura están ocupados en al menos 50% por iones hidrógeno. Se prefiere particularmente que al menos 90% de los sitios catiónicos estén ocupados por iones hidrógeno.

El sistema catalítico usado en la presente invención puede comprender ligandos adecuados, por ejemplo, óxidos de los grupos IIIA, IVA y IVB. El sistema catalítico puede contener más preferiblemente un óxido de Si o de Al que actúa como ligando. El ligando se usa preferiblemente en una cantidad relativa en peso con respecto al sistema catalítico que varía de 5:95 a 95:5, preferiblemente de 70:30 a 30:70. Un aspecto particularmente preferible de la presente invención es el uso de composiciones catalíticas que contienen la zeolita beta descrita en los documentos EP 687500 y EP 847802. En particular, el documento EP 687500 describe una composición catalítica que contiene zeolita beta, como tal o modificada por la sustitución isomórfica del aluminio con boro, hierro o galio o mediante la introducción de metales alcalinos o alcalinotérreos según procedimientos de intercambio iónico, y un ligando inorgánico, en el que la porosidad extrazeolítica, es decir la porosidad obtenida sumando las fracciones de mesoporosidad y macroporosidad presentes en la composición catalítica misma, es tal como si estuviera compuesta por una fracción de al menos 25% de poros con un radio mayor que 100 Å. En particular, el documento EP 847802 describe una composición catalítica que contiene zeolita beta, tal cual o modificada por la sustitución isomórfica del aluminio con boro, hierro o galio o mediante la introducción de metales alcalinos o alcalinotérreos según procedimientos de intercambio iónico, y un ligando inorgánico, en el que la porosidad extrazeolítica, es decir la porosidad obtenida sumando las fracciones de mesoporosidad y macroporosidad presentes en la composición catalítica misma, es tal como si estuviera compuesta por una fracción de al menos 25% de poros con un radio mayor que 100 Å y caracterizada por un volumen total de poros extrazeolíticos superior o igual a 0,80 mL/g.

Según un aspecto preferido del procedimiento de la presente invención, se opera con una presión de reacción superior a 0,1 MPa (1 atm) e inferior o igual a 3 MPa (30 atm), usando indiferentemente etanol o mezclas de etanol y etileno

como agente alquilante. Es preferible operar a una presión superior a 0,1 MPa (1 atm) e inferior a 2 MPa (20 atm), incluso más preferiblemente superior a 0,2 MPa (2 atm) e inferior o igual a 1 MPa (10 atm). En el procedimiento objetivo de la presente invención la relación molar entre el benceno y el etanol varía preferiblemente de 2 a 20, incluso más preferiblemente de 4 a 10.

- 5 El procedimiento de la presente invención se realiza preferiblemente a una temperatura que varía de 150 a 300°C, incluso más preferiblemente de 200 a 270°C.

Es preferible operar con una WHSV (velocidad espacial horaria en peso) que varía de 1 a 10 horas⁻¹.

- 10 Cuando también se usa adicionalmente etileno como agente de alquilación junto con el etanol, la relación molar entre el benceno y el agente de alquilación de etanol más etileno varía preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 4 a 10. La relación molar entre el etanol y el etileno varía preferiblemente de 10 a 0,01 e incluso más preferiblemente de 5 a 0,1.

La alquilación del benceno con etanol se puede realizar en continuo, semicontinuo o por lotes.

- 15 Cuando el procedimiento se realiza en continuo, también es posible operar usando una configuración del sistema de reacción que incluye el reciclado parcial a la sección de reacción de la fase orgánica del efluente que sale de dicha sección de reacción, después de enfriamiento, segregación y eliminación de la fase acuosa de la fase orgánica.

La reacción de alquilación del benceno con el agente de alquilación de etanol o mezclas de etanol y etileno, en cualquier caso, sigue siendo exotérmica a pesar de la presencia de etanol y con el fin de mantener la temperatura en un intervalo preferido y reducir la producción secundaria de compuestos aromáticos polialquilados, el catalizador puede disponerse en el reactor en varias capas dentro de un reactor de lecho fijo.

- 20 Entre una capa y otra se realiza un enfriamiento brusco con disolventes inertes y parte del benceno y/o parte del agente de alquilación, alcohol etílico o una mezcla de alcohol etílico/etileno.

Operando de este modo, es posible obtener relaciones elevadas de benceno/agente de alquilación en una capa única, sin aumentar dicha relación global, con la evidente ventaja con respecto a la selectividad frente al etilbenceno y, consecuentemente, las operaciones de separación posteriores a la sección de reacción.

- 25 El control de temperatura se puede realizar no solo realizando un enfriamiento brusco de los reactivos y/o los productos inertes, sino también mediante una refrigeración intermedia entre las capas.

La reacción de alquilación se puede realizar convenientemente en dos o más reactores en serie, con refrigeración intermedia para controlar la temperatura. La alimentación del alcohol etílico, posiblemente mezclado con etileno, y/o benceno, se puede dividir adecuadamente entre los diferentes reactores y las diferentes capas del reactor, es decir el agente de alquilación y el benceno se añaden en más de una etapa.

- 30

La reacción de alquilación también se puede realizar en un reactor de lechada, en el que la zeolita beta se usa en forma de microesferas.

Una vez que la etapa de reacción ha finalizado, la etapa de separación se puede realizar usando cualquiera de los métodos conocidos por los expertos en la técnica. El producto de alquilación se puede fraccionar, por ejemplo, en una sección de separación que usa métodos de separación convencionales, tales como, por ejemplo, desgasificación, destilación y la segregación de líquidos.

- 35

La mezcla resultante del procedimiento objetivo de la invención se separa preferiblemente en una fase esencialmente acuosa, una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos.

- 40 Con el procedimiento de la presente invención, se puede obtener etilbenceno con una elevada selectividad, de al menos 80%, y una conversión de etanol igual o superior a 95%, mucho mayor que las de los procedimientos conocidos.

La fracción (1) se puede reciclar a la etapa de alquilación.

Según un aspecto preferido, con el fin de maximizar la producción de etilbenceno, la fracción (3) también se puede reciclar a la etapa de alquilación para ser sometida, al menos parcialmente, a transalquilación, pero la transalquilación se realiza preferiblemente en un reactor específico en el que esta fracción de polietilbencenos se pone en contacto con benceno en presencia de un catalizador de transalquilación.

- 45

Un objetivo particular de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento según la reivindicación 14.

En la etapa (b), la fase acuosa se elimina por segregación y la fase orgánica restante se somete a separación para aislar el etilbenceno, preferiblemente por destilación. La separación de la etapa (b) va precedida preferiblemente por un enfriamiento.

5 La reacción de transalquilación de la etapa (c) se puede realizar usando cualquiera de los catalizadores conocidos por los expertos en la técnica para la transalquilación de polietilbencenos con benceno, en particular se puede realizar convenientemente en presencia de zeolita beta o zeolita Y, o un catalizador basado en zeolita beta o en zeolita Y, en particular preparado según lo que se describe en los documentos EP 687500, EP 847802 y WO2004056475. En particular, en el documento WO2004056475, se describe un catalizador que comprende zeolita Y y un ligando inorgánico, donde el ligando inorgánico es la alúmina- γ , caracterizado por un volumen de poro, obtenido sumando la fracción de mesoporosidad y la de macroporosidad presente en el mismo catalizador, superior o igual a 0,7 cc/g, en el que al menos 30% de dicho volumen consiste en poros que tienen un diámetro mayor que 100 nanómetros.

10 Las condiciones de temperatura de la reacción de transalquilación se pueden elegir entre 100°C a 350°C, la presión se elige de 1 a 5 MPa (10 a 50 atm) y la WHSV varía de 0,1 horas⁻¹ a 200 horas⁻¹. Las condiciones de reacción adecuadas son, por ejemplo, las descritas en los documentos EP 687500, EP 847802 y WO2004056475.

15 El producto de la reacción de transalquilación de la etapa (c) se fracciona usando métodos de separación convencionales, por ejemplo, los descritos anteriormente para la etapa de separación (b). En particular, un aspecto preferido es usar la misma sección de separación adoptada para la etapa de separación (b), alimentando la mezcla resultante de la etapa (c) a dicha etapa (b).

Un aspecto particular de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento según la reivindicación 15.

20 En la etapa (b), la fase acuosa se elimina por segregación y la fase orgánica restante se somete a separación para aislar el etilbenceno, preferiblemente por destilación.

Los objetivos de la presente invención también comprenden un procedimiento para preparar estireno según la reivindicación 16.

25 En la etapa (b) la fase acuosa se elimina por segregación y la fase orgánica restante se somete a separación para aislar el etilbenceno, preferiblemente por destilación. La etapa (f) es bien conocida en la bibliografía y se puede realizar, por ejemplo, como se describe en el documento US 7.393.986.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención reivindicada en la presente memoria sin limitar, sin embargo, su alcance en ningún modo.

Ejemplo 1

30 Se realiza un ensayo de alquilación de benceno con alcohol etílico usando el dispositivo experimental descrito a continuación.

35 El dispositivo experimental consiste en tanques para los reactivos benceno y alcohol etílico, bombas de alimentación de los reactivos al reactor, un reactor de acero situado dentro de un horno de calentamiento eléctrico, un bucle de regulación de la temperatura dentro del reactor, un bucle de regulación de la presión dentro del reactor, un agente de enfriamiento del efluente del reactor y un sistema de recogida de los productos líquidos y gaseosos.

En particular, el reactor consiste en un tubo de acero cilíndrico con un sistema de sellado mecánico y un diámetro igual a 1,5 cm.

A lo largo del eje mayor del reactor, hay una cavidad termométrica que tiene un diámetro igual a 1,5 mm dentro de la cual hay un termopar libre para deslizarse a lo largo del eje mayor del reactor.

40 Se carga en el reactor un catalizador extruido basado en una zeolita beta preparada como se describe en el ejemplo 4 del documento EP 847802, usando la zeolita beta preparada como se describe en el ejemplo 3 del documento EP 847802 y alúmina en forma de bohemita.

45 El catalizador tiene una fracción que tiene una porosidad con un radio superior a 100 Å mayor que 35% y el volumen de poro extrazeolítico es igual a 0,81 mL/g. Las características corresponden a las indicadas en la tabla I del documento EP 847802. El catalizador se granula y se tamiza en una fracción de 0,8-1 mm. Se carga una cantidad de material inerte por encima y por debajo de lecho catalítico para completar el lecho.

Los reactivos benceno y etanol se alimentan en el reactor con una configuración co-corriente. El etanol en este ejemplo es etanol anhidro.

Las condiciones de reacción a las que se realizó el ensayo en las primeras 170 horas de operación son las siguientes:

- temperatura de reacción: 250°C
- presión de reacción: 1 MPa (10 atm)
- WHSV: 2,7 horas⁻¹
- [benceno]/[etanol] en la alimentación: 5 mol/mol

5 Estas condiciones hacen que la reacción tenga lugar en fase gaseosa.

La atribución del estado físico de la mezcla de reactivos se obtiene tanto por comparación con los diagramas de fase existentes para los componentes y las mezclas en cuestión, como mediante cálculo, adoptando la ecuación de estado RKS (Soave. G. *Chem. Eng. Sci.* 27, 1.197 (1.972)). Los parámetros de interacción para esta ecuación se obtienen a partir de la regresión de los datos experimentales de la bibliografía que relacionan los equilibrios líquido-vapor y las solubilidades recíprocas de las mezclas hidrocarburo-agua (C. C. Li, J. J. McKetta *J. Chem. Eng. Data* 8, 271-275 (1.963) y C. Tsonopoulos, G. M. Wilson *ALCHE Journal* 129, 990-999 (1.983)).

El sistema de reacción al que se aplica la ecuación anterior se asimila, con respecto a las composiciones, al sistema:

$$[\text{benceno}]/[\text{etanol}] = 5$$

$$[\text{benceno}]/[\text{agua}] = 5$$

15 Durante el periodo de operación que varía de 0 a 170 horas, el efluente del reactor se envía periódicamente cromatógrafo de gases para ser analizado. La conversión del etanol es siempre completa. La concentración total de agua presente en el sistema con la conversión completa del reactivo etanol es igual a 4,2% (t. o. = 0-170). El ensayo prosigue y en el periodo de operación que varía de 330 a 360 horas, en el que se usa una relación [benceno]/[etanol] de 4,7, la mezcla que sale del reactor se envía periódicamente a un cromatógrafo de gases para ser analizada. La conversión del etanol es siempre completa y la concentración de agua es igual a 4,4%.

Las selectividades etilbenceno/etanol (EB/etanol) y alquilaromáticos/etanol (Ar/etanol), donde alquilaromáticos se refiere a etilbenceno, dietilbencenos y polietilbencenos, permanecieron casi constantes durante los dos periodos de operación.

Los valores medios obtenidos durante los dos periodos de operación se indican en la tabla 1:

25 Tabla 1

t. o. (horas)	[benceno]/[etanol] (mol/mol)	H ₂ O (% en peso)	Selectividad (% en moles)	
			[EB]/[etanol]	[Ar]/[etanol]
0-170	5,0	4,2	85,8	99,7
330-360	4,7	4,4	85,0	99,7

Ejemplo 2

El ensayo del ejemplo 1 prosigue más allá de 360 horas, después de tratar el catalizador, a presión atmosférica, en aire a 550°C durante 24 horas. La temperatura se lleva entonces a 250°C en un flujo de nitrógeno y la presión a 1 MPa (10 atm). La alimentación de nitrógeno se suspende y se alimentan como reactivos benceno y etanol acuoso al 95% en peso de EtOH, durante 318 horas de operación, y etanol acuoso a 80% en peso de EtOH durante 66 horas de operación adicionales.

El efluente del reactor se envía periódicamente a un cromatógrafo de gases para ser analizado. Se observa que la conversión del etanol es siempre completa. La concentración total de agua, comprendiendo consecuentemente también el agua alimentada junto con el etanol, presente en el sistema con la conversión completa del reactivo etanol es igual a aproximadamente 4,1% y 6,2% en peso.

Las condiciones de reacción en las que se realizó el ensayo y los valores medios de la selectividad obtenidos durante los dos periodos de operación se indican en la tabla 2. Las selectividades etilbenceno/etanol (EB/etanol) y alquilaromáticos/etanol (Ar/etanol), donde alquilaromáticos se refiere a etilbenceno, dietilbencenos y polietilbencenos, obtenidas durante los dos periodos de operación permanecieron en valores extremadamente elevados, a pesar del elevado número de horas de operación y a pesar de la elevada concentración de agua que contenían los reactivos mismos.

ES 2 725 199 T3

Tabla 2

t. o. (horas)	360-678	679-744
Titulación del EtOH acuoso	95%	80%
Agua total presente en el sistema con conversión completa del reactivo etanol (% en peso)	4,1	6,2
benceno/etanol mol/mol	5,96	5,87
WHSV h ⁻¹	2,69	2,75
Selectividad		
[EB]/[etanol]	84,69	82,05
[Ar]/[etanol]	99,63	99,26

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para la producción de etilbenceno que comprende una etapa de reacción de alquilación en la que se hace reaccionar benceno con etanol, o con una mezcla de etanol y etileno, donde dicho etanol contiene hasta 20% en peso de agua, a una temperatura que varía de 150 a 300°C, a una presión superior a la presión atmosférica,
- 5 en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita beta y un ligando en el que al menos 50% de los sitios catiónicos presente en la estructura de la zeolita beta están ocupados por hidrógeno, y una etapa de separación del etilbenceno obtenido, en el que la etapa de reacción de alquilación se realiza sin la eliminación concurrente de los productos de la mezcla de reacción y la etapa de separación del etilbenceno de la mezcla de reacción es subsiguiente a la etapa de alquilación,
- 10 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, realizado en condiciones de fase gaseosa, fase líquida o fase mixta gas-líquida.
- 3.- El procedimiento según la reivindicación 2, realizado en condiciones de fase gaseosa o de fase mixta.
- 4.- El procedimiento para la producción de etilbenceno según la reivindicación 1, en el que el etanol usado se obtiene a partir de biomásas.
- 15 5.- El procedimiento según la reivindicación 4, que comprende:
- someter a la biomasa a transformación para obtener una materia prima que se puede usar para fermentación,
 - someter a la materia prima así obtenida a fermentación para obtener etanol,
 - alquilar el benceno con el etanol así obtenido, posiblemente en una mezcla con etileno, como se ha definido en la reivindicación 1,
 - 20 separar el producto etilbenceno obtenido.
- 6.- El procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema catalítico contiene:
- una zeolita beta, tal cual o modificada por medio de la sustitución isomórfica del aluminio con boro, hierro o galio, o por la introducción de metales alcalinos o alcalinotérreos según procedimientos de intercambio iónico,
 - un ligando inorgánico,
- 25 y tiene una porosidad extrazeolítica, es decir la porosidad obtenida sumando las fracciones de mesoporosidad y macroporosidad presentes en la composición catalítica misma, que es tal como si estuviera compuesto por una fracción de al menos 25% de poros con un radio superior a 100 Å.
- 7.- El procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema catalítico contiene:
- una zeolita beta, tal cual o modificada por medio de la sustitución isomórfica del aluminio con boro, hierro o galio, o por la introducción de metales alcalinos o alcalinotérreos según procedimientos de intercambio iónico,
 - un ligando inorgánico,
- 30 y tiene una porosidad extrazeolítica, es decir la porosidad obtenida sumando las fracciones de mesoporosidad y macroporosidad presentes en la composición catalítica misma, que es tal como si estuviera compuesto por una fracción de al menos 25% de poros con un radio superior a 100 Å, caracterizándose dicha composición catalítica por un volumen de poros extrazeolíticos superior o igual a 0,80 mL/g.
- 35 8.- El procedimiento según la reivindicación 1, realizado a una presión superior a 0,1 MPa (1 atm) e inferior o igual a 3 MPa (30 atm).
- 9.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar entre el benceno y el etanol, o entre el benceno y el etanol más etileno, varía de 2 a 20.
- 40 10.- El procedimiento según la reivindicación 1, realizado a una WHSV que varía de 1 a 10 horas⁻¹.
- 11.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa una mezcla de etanol y etileno, y una relación molar entre el etanol y el etileno que varía de 10 a 0,01.
- 12.- El procedimiento según la reivindicación 1, realizado a una temperatura que varía de 200 a 270°C.
- 45 13.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene una mezcla de la etapa de reacción que se separa en una fase esencialmente acuosa, una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos.
- 14.- El procedimiento según la reivindicación 1 ó 13, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) hacer reaccionar benceno con etanol, o con una mezcla de etanol y etileno, donde dicho etanol contiene hasta 20% en peso de agua, a una temperatura que varía de 150 a 300°C, a una presión superior a la presión atmosférica, en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita beta y un ligando en el que al menos 50% de los sitios catiónicos presentes en la estructura de la zeolita beta están ocupados por hidrógeno;
- 10 b) someter la mezcla resultante de la etapa (a) a una separación para separar una fase esencialmente acuosa, una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos, donde la etapa de la reacción de alquilación se realiza sin la eliminación concurrente de los productos de la mezcla de reacción;
- c) poner la fracción (3) en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita en condiciones de transalquilación, para obtener etilbenceno.

15.- El procedimiento según la reivindicación 1 ó 14, que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) poner benceno en contacto con etanol, o con una mezcla de etanol y etileno, donde dicho etanol contiene hasta 20% en peso de agua, a una temperatura que varía de 150 a 300°C, a una presión superior a la presión atmosférica y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita beta y un ligando en el que al menos 50% de los sitios catiónicos presentes en la estructura de la zeolita beta están ocupados por hidrógeno;
- 20 b) someter la mezcla resultante de la etapa (a) a una separación para separar una fase esencialmente acuosa, una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos, donde la etapa de la reacción de alquilación se realiza sin la eliminación concurrente de los productos de la mezcla de reacción;
- c) poner la fracción (3) en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita en condiciones de transalquilación,
- 25 d) reciclar el producto resultante de la etapa (c) en la etapa (b);
- e) posiblemente, reciclar la fracción (1) resultante de la etapa (b) en la etapa (a) y/o en la etapa (c).

16.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones precedentes para preparar estireno, que comprende las siguientes etapas:

- 30 a) poner benceno en contacto con etanol, o con una mezcla de etanol y etileno, donde dicho etanol contiene hasta 20% en peso de agua, a una temperatura que varía de 150 a 300°C, a una presión superior a la presión atmosférica y en presencia de un sistema catalítico que contiene una zeolita beta y un ligando en el que al menos 50% de los sitios catiónicos presentes en la estructura de la zeolita beta están ocupados por hidrógeno;
- 35 b) someter la mezcla resultante de la etapa (a) a una separación para separar una fase esencialmente acuosa, una fracción (1) que contiene benceno, una fracción (2) que contiene etilbenceno y una fracción (3) que contiene polietilbencenos;
- c) posiblemente, poner la fracción (3) en contacto con benceno, en presencia de un catalizador que contiene una zeolita en condiciones de transalquilación,
- d) posiblemente reciclar el producto resultante de la etapa (c) en la etapa (b);
- 40 e) posiblemente, reciclar la fracción (1) resultante de la etapa (b) en la etapa (a) y/o en la etapa (c);
- f) someter la fracción (2) obtenida en la etapa (b) que contiene etilbenceno a deshidrogenación para obtener estireno, donde la etapa de la reacción de alquilación se realiza sin la eliminación concurrente de los productos de la mezcla de reacción.