



(51) МПК
B01J 29/04 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)
C07C 2/86 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)
C07C 15/085 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 29/04 (2018.05); *B01J 29/70* (2018.05); *B01J 35/10* (2018.05); *B01J 37/00* (2018.05); *C07C 2/66* (2018.05); *C07C 2/86* (2018.05); *C07C 6/12* (2018.05); *C07C 15/085* (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2016114420, 14.10.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.10.2014
 Дата регистрации:
 25.12.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.10.2013 IT MI2013A001704

(43) Дата публикации заявки: 21.11.2017 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 25.12.2018 Бюл. № 36

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 16.05.2016

(86) Заявка РСТ:
IB 2014/065296 (14.10.2014)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/056167 (23.04.2015)
 Адрес для переписки:
 191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
 "НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

**БЕНЧИНИ Элена (ИТ),
 ФУА Джованни Антонио (ИТ),
 БУЦЦОНИ Роберто (ИТ)**
(73) Патентообладатель(и):
версалис С.п.А. (ИТ)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2010/029405 A2, 18.03.2010. US 2008/0035525 A1, 14.02.2008. WO 2012/175614 A1, 27.12.2012. WO 2012/175601 A1, 27.12.2012. US 6147270 A, 14.11.2000. US 5015786 A, 14.05.1991. RU 2141934 C1, 27.11.1999.

(54) Каталитическая композиция и способ ее применения для алкилирования ароматических углеводородов спиртами или смесями спиртов и олефинов

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к каталитической композиции для алкилирования ароматических углеводородов, таких как бензол или толуол, алифатическими спиртами, содержащими от 1 до 8 атомов углерода, содержащая: цеолит типа MTW, щелочные металлы, которые являются смесью ионов натрия и ионов калия, причем количество натрия составляет от 5 до 40 частей на млн., количество калия составляет от 5 до 80 частей на млн., общее

количество щелочных металлов в каталитической композиции составляет менее 200 частей на млн. (0,02 мас.%) относительно общей массы каталитической композиции и молярное отношение SiO₂/Al₂O₃ в указанном цеолите типа MTW составляет от 20 до 95. Также описан способ алкилирования ароматических углеводородов, таких как бензол или толуол, в присутствии такой каталитической композиции. Технический результат – разработка каталитической

композиции с пониженным содержанием катионов щелочных металлов, обладающей оптимальными характеристиками и сроком службы и, как следствие, производительностью, обеспечивающей пониженное образование альдегидов или кетонов, соответствующих используемым спиртам, тем самым минимизируя образование побочных продуктов реакции из

указанных альдегидов или кетонов, имеющих температуру кипения очень близкую к температуре кипения продуктов полиалкилирования, что предоставляет значительное преимущество на последующей стадии трансалкилирования. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 5 пр.

R U 2 6 7 5 8 3 7 C 2

R U 2 6 7 5 8 3 7 C 2



(51) Int. Cl.
B01J 29/04 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)
C07C 2/86 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)
C07C 15/085 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01J 29/04 (2018.05); *B01J 29/70* (2018.05); *B01J 35/10* (2018.05); *B01J 37/00* (2018.05); *C07C 2/66* (2018.05); *C07C 2/86* (2018.05); *C07C 6/12* (2018.05); *C07C 15/085* (2018.05)

(21)(22) Application: 2016114420, 14.10.2014

(24) Effective date for property rights:
14.10.2014Registration date:
25.12.2018

Priority:

(30) Convention priority:
15.10.2013 IT MI2013A001704

(43) Application published: 21.11.2017 Bull. № 33

(45) Date of publication: 25.12.2018 Bull. № 36

(85) Commencement of national phase: 16.05.2016

(86) PCT application:
IB 2014/065296 (14.10.2014)(87) PCT publication:
WO 2015/056167 (23.04.2015)

Mail address:

191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT"

(72) Inventor(s):

BENCHINI Elena (IT),
FUA Dzhovanni Antonio (IT),
BUTSTSONI Roberto (IT)

(73) Proprietor(s):

versalis S.p.A. (IT)

(54) CATALYTIC COMPOSITION AND PROCESS USING SAME FOR ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS WITH ALCOHOLS, OR MIXTURES OF ALCOHOLS AND OLEFINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a catalyst composition for the alkylation of aromatic hydrocarbons, such as benzene or toluene, with aliphatic alcohols containing from 1 to 8 carbon atoms, containing: MTW type zeolite type, alkali metals, which are a mixture of sodium ions and potassium ions, the amount of sodium ranging from 5 to 40 parts per million, the amount of potassium ranging from 5 to 80 parts per million, the total amount of alkali metals in the catalyst composition is less than 200 parts per million (0.02 wt. %) relative to the total weight of the catalyst composition and the molar ratio of SiO₂/Al₂O₃

in said MTW type zeolite ranges from 20 to 95. Also described is a method for alkylation of aromatic hydrocarbons, such as benzene or toluene, in the presence of such a catalyst composition.

EFFECT: technical result is the development of a catalyst composition with a low content of alkali metal cations, which has optimal characteristics and service life and, as a result, performance, providing reduced formation of aldehydes or ketones, corresponding to the alcohols used, thereby minimising the formation of reaction by-products from said aldehydes or ketones having a boiling point very close to the boiling point of the polyalkylation products, which provides a

significant advantage at the subsequent transalkylation stage.

15 cl, 5 ex

R U 2 6 7 5 8 3 7 C 2

R U 2 6 7 5 8 3 7 C 2

Изобретение относится к новой каталитической композиции для алкилирования ароматических углеводородов спиртами или смесями спиртов и соответствующих олефинов, где указанная композиция включает цеолит типа MTW и отличается тем, что он имеет подходящее и точно выверенное содержание одного или более щелочных металлов.

Применение указанной композиции для алкилирования ароматических углеводородов спиртами обеспечивает минимизирование образования в качестве побочного продукта альдегида или кетона, соответствующего используемому спирту, поэтому образование побочных продуктов реакции из указанных альдегидов или кетонов значительно уменьшается, причем указанные продукты имеют температуру кипения очень близкую к температуре кипения продуктов полиалкилирования и способны вызывать отравление катализатора на последующей стадии трансалкилирования для извлечения указанных полиалкилатов.

В нефтехимической промышленности в реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами помимо цеолитных катализаторов все еще частично используют катализаторы на основе фосфорной кислоты и диатомита для реакторов с неподвижным слоем или $AlCl_3$ в суспензии. Во всех случаях, реакцию алкилирования бензола пропиленом выполняют при условиях реакции, соответствующих полностью жидкой фазе смеси реагентов. Однако, со способами, основанными на использовании катализаторов на основе фосфорной кислоты и $AlCl_3$, связаны проблемы, относящиеся к воздействию на окружающую среду и к безопасности.

Получение кумола с использованием цеолита X или цеолита Y в качестве катализатора впервые было описано в 1965 году (Fnahmev Kr.M. et al., Neftekhimiya, 5, 1965, 676).

Использование цеолитов, имеющих фожазитную структуру, для алкилирования бензола легкими олефинами, такими как пропилен, было затем описано Venuto et al., J. Catal., 5, 1966, 81.

Превосходные результаты в отношении промышленного применения были получены при синтезе кумола с использованием цеолитов со структурой типа бета, как описано в EP 432814, и, в частности, с использованием катализаторов, содержащих цеолиты бета, согласно описанию в EP 687500.

После получения кумол превращают в фенол посредством стадии окисления до кумилгидропероксида, после чего следует стадия обработки кислотой, которая вызывает разрушение пероксидной связи с образованием фенола и ацетона.

Если, с одной стороны, одновременное получение фенола и ацетона в одном технологическом блоке определенно представляет положительный аспект с промышленной точки зрения, существование диспропорции в коммерческом спросе на два продукта может, с другой стороны, представлять проблему для менеджмента промышленной установки для получения фенола. Фактически необходимо помнить, что на каждый кг фенола, полученного из кумола согласно промышленному способу посредством пропилена, также получают 0,61 кг ацетона.

Учитывая, что одно из основных применений ацетона представлено метилметакрилатом (ММА), спрос на которой на рынке уменьшается, в то время как спрос на бисфенол А (БФА), фенольные смолы и капролактамы - основные применения переработки фенола - увеличивается, можно ясно понять потенциальную проблему, происходящую из совместного получения ацетона в способе получения фенола из кумола.

В US 5017729 описан способ получения фенола из кумилгидропероксида, отличающийся применением пропилена на стадии получения кумола, в котором

указанный пропилен либо полностью, либо частично получают восстановлением ацетона (полученного совместно с фенолом) водородом и последующей дегидратацией изопропилового спирта.

В этом способе очевидна весьма обременительная природа различных стадий, предназначенных для повторного получения чистого пропилена, используемого на стадии алкилирования, исходя из совместно получаемого с фенолом ацетона. В частности, в способе, предложенном Mitsui (PEP Review 95-1-1) для получения пропилена, исходя из ацетона, основное обременение капиталовложения вызвано секцией дегидратации изопропилового спирта, полученного из ацетона в секции относительного восстановления водородом, до пропилена. Стадия дегидратации ИПС до пропилена, с другой стороны, является необходимой для практического промышленного применения в силу чрезвычайной сложности выполнения алкилирования бензола непосредственно изопропиловым спиртом в качестве алкилирующего агента, когда используют кислотные катализаторы традиционного типа, из-за воды, высвобождаемой ИПС в ходе реакции, которая оказывает негативное влияние на характеристики катализатора в отношении селективности, но главным образом, в отношении срока службы самого катализатора. На кислотные катализаторы, как цеолитного, так и нецеолитного типа, фактически негативно влияет присутствие воды, полученной при использовании изопропилового спирта в качестве алкилирующего агента бензола для получения кумола.

В EP 1069100 описан способ алкилирования бензола изопропанолом, возможно смешанным с пропиленом, который заключается в осуществлении указанной реакции при условиях смешанной газо-жидкостной фазы или при условиях полностью жидкой фазы, при таких температурах и давлениях, что концентрация воды в жидкой фазе реакции не превышает 8000 масс. частей на млн., независимо от общего содержания воды в реакционной смеси. Катализатор является катализатором цеолитного типа, и предпочтительно выбран из цеолита типа бета, Y, ZSM-12 и морденита.

В EP 1069099 описан способ алкилирования бензола изопропанолом или смесями изопропанола и пропилена при условиях давления и температуры, соответствующих полностью газовой фазе смеси, присутствующей в реакционной секции, и в присутствии катализатора, содержащего цеолит бета и неорганическое связующее.

В патентной заявке EP 2328852 описан способ алкилирования бензола изопропанолом или смесью изопропанола и пропилена, который включает осуществление указанной реакции алкилирования при условиях температуры и давления, соответствующих полностью газовой фазе реагентов, и в присутствии каталитической системы, содержащей цеолит, принадлежащий к семейству MTW.

В WO 2012/175614 описан способ алкилирования ароматических углеводородов посредством алифатических спиртов, содержащих от 1 до 8 атомов углерода, который включает подачу углеводорода и спирта в головную часть реактора с неподвижным слоем, функционирующего в режиме «капельного потока», содержащего по меньшей мере один слой катализатора, включающего цеолит, выбранный из цеолитов со средними порами и цеолитами с большими порами.

При алкилировании ароматических соединений спиртами в присутствии цеолитов MTW, обычно используют отношения диоксида кремния к оксиду алюминия в цеолитной решетке со значениями, составляющими примерно 100.

Реакция алкилирования бензола алкилирующим агентом, является ли он олефином или спиртом, требует кислотного катализа и, следовательно, цеолитные катализаторы, используемые в этом типе процесса, должны находиться в кислотной форме, то есть

отрицательные заряды, присутствующие на кристаллической решетке цеолита, должны быть нейтрализованы ионами H^+ . Чтобы получить указанные цеолиты в кислотной форме, достаточной для того, чтобы сделать их активными в процессе алкилирования ароматических соединений олефинами или спиртом, полученный из синтеза цеолит,
5 который обычно находится в натриевой или калиевой форме, необходимо подвергнуть ионному обмену с ионами NH_4^+ , и полученный цеолит в аммиачной форме необходимо подвергнуть прокаливанию: получают разложение ионов NH_4^+ с образованием цеолита в кислотной форме, в которой анионные активные центры, обусловленные присутствием
10 трехвалентных металлов в кристаллической решетке цеолита, нейтрализованы ионами H^+ .

Однако, специалисту в данной области известно, что продаваемые на рынке цеолиты в любом случае содержат остаточное количество щелочных ионов. Продаваемые на
15 рынке цеолиты ZSM-5, бета, Y, например, обычно имеют содержание щелочных металлов, в частности натрия, в пересчете на Na_2O , составляющее 0,05 масс. %, при этом коммерческие продукты с более низким содержанием, и в любом случае не ниже 0,03%, крайне редки. Эти данные можно легко найти в каталогах и на веб-сайтах крупнейших производителей цеолитов. Эти остатки являются результатом баланса
20 двух аспектов:

- количества ионных обменов, которые можно последовательно осуществить, и которым можно подвергнуть цеолит, чтобы устранить ионы щелочных металлов, однако где каждый используемый ионный обмен является обременительным с
экономической точки зрения, - того факта, что в любом случае количество кислотных
25 эквивалентов, доступных в конечном катализаторе для реакции алкилирования, значительно не изменяется в пределах определенного количества обменов.

Поэтому очевидно, что в настоящее время на основе знаний специалистов в данной области, по-видимому, не существует каких-либо причин для увеличения количества обменов, чтобы понизить в промышленных катализаторах пределы содержания
30 щелочных металлов ниже существующих.

Во время процесса алкилирования ароматических соединений спиртами возникает проблема нежелательного образования кетона или альдегида, соответствующего используемому спирту: в реакции алкилирования бензола изопропанолом, например, существует проблема образования ацетона вследствие дегидрирования изопропанола.
35 Ввиду использования кислотного катализатора ацетон, в свою очередь, претерпевает ряд последовательных реакций, которые приводят к образованию побочных продуктов, таких как ацетофенон и триметилиндены, которые имеют температуры кипения, близкие к температурам кипения диизопропилбензолов, от которых их, поэтому, нельзя легко отделить.

Диизопропилбензолы, полученные в процессе алкилирования, после извлечения из выходящего из реакции потока, необходимо обязательно подвергнуть стадии
40 трансалкилирования бензолом для получения дополнительного кумола и, таким образом, улучшения материальных характеристик способа.

Упомянутые выше побочные продукты, в частности ацетофенон и триметилиндены,
45 в случае алкилирования изопропанолом, затем подаются вместе с диизопропилбензолами на катализатор трансалкилирования, обычно на основе цеолита бета или Y, и они прочно абсорбируются на кислотных центрах, способствуя образованию кокса, который вызывает преждевременную дезактивацию катализатора.

Образование альдегида или кетона, соответствующего используемому спирту, поэтому представляет значительную проблему при алкилировании ароматических соединений спиртами, и, следовательно, требуется найти решение, которое минимизирует их образование; это привело бы к значительному улучшению характеристик и стабильности катализатора на следующей стадии трансалкилирования диизопропилбензолов.

Заявитель теперь неожиданно обнаружил, что эти нежелательные побочные реакции, образующие альдегиды или кетоны, поддерживаются присутствием примесей натрия и/или калия, которые, хотя их количество является минимальным, катализируют превращение спиртов в соответствующие карбонильные соединения посредством катализа основного типа, влияя таким образом на экономичность процесса. Присутствие указанных примесей, как указано выше, является результатом обычных процедур получения цеолитных катализаторов, известных в уровне техники, а также используемых в промышленном масштабе для получения цеолитных катализаторов в кислотной форме.

Заявитель теперь обнаружил, что использование в указанном способе алкилирования каталитической композиции, содержащей цеолит MTW и имеющей ограниченное и регулируемое содержание ионов щелочных металлов, в частности Na и/или K, позволяет минимизировать образование альдегидов или кетонов, соответствующих спирту, используемому в качестве алкилирующего агента, следовательно, также минимизируя образование побочных продуктов, имеющих температуру кипения очень близкую к температуре кипения продуктов полиалкилирования.

В способе алкилирования ароматических соединений спиртами в присутствии каталитической композиции по настоящему изобретению сохраняют его характеристики, относящиеся к отсутствию отрицательных воздействий на характеристики и срок службы катализатора, обусловленные присутствием высокого содержания воды в реакционной смеси, поддерживая без изменений очень высокую производительность.

Настоящее изобретение также относится к способу получения фенола, в котором первую стадию получения кумола осуществляют путем алкилирования бензола изопропанолом с использованием нового катализатора по настоящему изобретению.

Кумол является важным предшественником для получения фенола, в свою очередь подходящего в качестве промежуточного продукта при получении капролактама, из которого получают нейлон.

Полный способ получения фенола включает алкилирование бензола изопропанолом до кумола, окисление кумола до соответствующего гидропероксида, который путем кислотной обработки образует фенол.

Таким образом, первая цель настоящего изобретения относится к каталитической композиции, содержащей:

- цеолит типа MTW,
- один или более щелочных металлов в общем количестве меньшем или равном 0,02 масс. %.

Общее массовое количество щелочных металлов предпочтительно равно или меньше 0,015 масс. %, еще более предпочтительно равно или меньше 0,01 масс. %.

Щелочные металлы присутствуют в форме ионов, в частности катионов.

Общее количество означает количество щелочного металла, когда композиция содержит только один металл, или суммарные количества щелочных металлов, когда присутствуют два или более металлов.

Предпочтительный аспект состоит в том, что каталитическая композиция содержит

только натрий в качестве щелочного металла. Согласно другому предпочтительному аспекту каталитическая композиция по настоящему изобретению содержит только калий в качестве щелочного металла. Третий предпочтительный аспект состоит в том, что каталитическая композиция по настоящему изобретению содержит как натрий, так и калий в качестве щелочных металлов.

Предпочтительный аспект состоит в том, что молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите меньше или равно 95, когда композиция содержит только натрий в качестве щелочного металла.

Другой предпочтительный аспект настоящего изобретения состоит в том, что молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите меньше или равно 95, независимо от того, какой щелочной металл(ы) может присутствовать, в частности, когда композиция содержит только натрий, как описано выше, или только калий, или смесь натрия и калия.

Каталитическая композиция по настоящему изобретению предпочтительно содержит один или более щелочных металлов, выбранных из натрия, калия или их смесей.

В частности, композиции, содержащие цеолит MTW и натрий в количестве от 5 до 40 частей на млн., и/или K в количестве от 5 до 80 частей на млн., предпочтительно от 5 до 40 частей на млн., представляют собой предпочтительный аспект.

Цеолиты структурного типа MTW, которые могут быть использованы, представляют собой цеолиты ZSM-12, CZH-5, Nu-13, Theta-3 или TPZ-12. Предпочтительно используют цеолит ZSM-12.

Цеолит CZH-5 описан в GB 2079735 A, цеолит Nu-13 описан в EP 59059, цеолит Theta-3 описан в EP 162719 и цеолит TPZ-12 описан в US 4557919.

Цеолиты структурного типа MTW, которые предпочтительно используют для получения катализатора по настоящему изобретению, представляют собой алюмосиликаты, имеющие молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ больше или равное 20. Эти цеолиты описаны в A. Katovic and G. Giordano, Chem. Ind., Dekker, Synthesis of Porous Materials, 1997, 69, 127-137. Алюминий можно полностью или частично заместить В, Ga, Fe или их смесями, как описано Toktarev and lone, в Chon et al., Progress in Zeolites and Microporous Material, SSSC, vol. 105, 1997. Цеолит ZSM-12 описан в US 3832449, в Ernst et al., Zeolites, 1987, vol. 7, September и в Toktarev and lone, Chon et al., Progress in Zeolites and Microporous Material, SSSC, vol. 105, 1997.

Дополнительный особенно предпочтительный аспект состоит в том, что катализатор по настоящему изобретению содержит цеолит MTW, в частности цеолит ZSM-12, и в качестве щелочных металлов ионы Na и/или K, каждый в количестве от 5 до 30 частей на млн., еще более предпочтительно от 10 до 30 частей на млн.

Катализатор по настоящему изобретению может содержать связующее. Связующее является неорганическим и может быть, например, оксидом алюминия, диоксидом кремния, алюмосиликатом, диоксидом титана, диоксидом циркония или глиной.

Предпочтительно связующее представляет собой оксид алюминия. В связанном катализаторе цеолит и связующее могут находиться в массовом соотношении от 5/95 до 95/5, предпочтительно от 20/80 до 80/20. В предпочтительном воплощении конечный катализатор также отличается особыми характеристиками сверх цеолитной пористости, то есть частью пористости катализатора, которую нельзя отнести к качеству или количеству цеолита, присутствующего в конечном катализаторе. В частности, указанная сверх цеолитная пористость имеет значения не ниже 0,4 мл/г конечного катализатора, где указанная сверх цеолитная пористость образует часть, составляющую по меньшей

мере 30%, предпочтительно по меньшей мере 50% от пор диаметром более 100 А. Указанную сверх цеолитную пористость, то есть часть пористости катализатора, которую нельзя отнести к качеству или количеству цеолита, присутствующего в конечном катализаторе, можно получить с помощью обычных способов, хорошо известных специалистам в данной области, и она верно определяется известными способами, описанными, например, в US 8207388.

Используемое связующее и любой дополнительный компонент, добавленный на операциях составления и образования композиции, может, в свою очередь, содержать примеси ионов щелочных металлов, в частности натрия и/или калия; так как в этом случае содержание щелочных ионов, в частности натрия и/или калия, в конечном катализаторе также определяется вкладом содержания щелочных металлов связующего, этот вклад должен быть таким, чтобы конечное содержание ионов щелочных металлов, в частности Na и/или K, в катализаторе составляло, в любом случае, менее 0,02 масс. %.

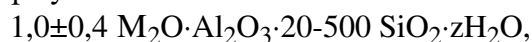
Согласно первому предпочтительному аспекту настоящего изобретения каталитическая композиция содержит цеолит MTW, предпочтительно цеолит ZSM-12, в кислотной форме, где катионные центры, присутствующие в его структуре, заняты ионами одного или более щелочных металлов в общем количестве меньшим или равным 0,02 масс. %, причем остальные катионные центры заняты ионами H⁺.

Молярное отношение SiO₂/Al₂O₃ предпочтительно меньше или равно 95, когда композиция содержит только натрий в качестве щелочного металла.

Согласно дополнительному аспекту изобретения в катализаторе цеолит MTW может находиться в связанной связующим форме.

Согласно третьему аспекту изобретения указанный цеолит может находиться в связанной связующим форме, где указанное связующее может, в свою очередь, содержать ионы одного или более щелочных металлов, в частности ионы натрия и/или калия: в этом случае общее содержание щелочных ионов, которое менее или равно 0,02 масс. %, является результатом вкладов содержания этих ионов в цеолите MTW и содержания указанных ионов в связующем.

В связи с первым указанным выше предпочтительным аспектом настоящего изобретения катализатор может быть, в частности, цеолитом ZSM-12, имеющим в его прокаленной и безводной форме молярный состав оксидов, соответствующий следующей формуле:



где

z находится в диапазоне от 0 до 60,

M представляет собой H⁺ и один или более ионов щелочных металлов, предпочтительно выбранных из ионов Na и K и их смесей, в общем количестве менее 0,02 масс. %, и предпочтительно молярное отношение SiO₂/Al₂O₃ составляет от 20 до 95, когда композиция содержит только натрий в качестве щелочного металла.

Указанный цеолит может находиться в связанной связующим форме.

В частности, указанный цеолит может находиться в связанной связующим форме, где указанное связующее, в свою очередь, может содержать один или более щелочных металлов, в частности ионы натрия и/или калия: в этом случае содержание щелочных ионов, меньшее или равное 0,02 масс. %, является результатом вкладов содержания указанных ионов в цеолите MTW и содержания указанных ионов в связующем. Любой компонент, дополнительно используемый в операциях составления и образования

композиции, содержащий примеси щелочных металлов, в свою очередь, вносит вклад в их конечное содержание в образуемой композиции.

Когда катализатор по изобретению содержит связующее, особенно предпочтительный аспект состоит в том, что указанный катализатор находится в форме гранул, имеющих диаметр от 1,5 до 5 мм, и длину от 1 до 50 мм, с твердостью большей или равной 8 кг. Гранулы, имеющие диаметр от 1,5 до 3 мм, являются предпочтительными. Длина гранул предпочтительно может находиться в диапазоне от 2 до 40 мм, еще более предпочтительно от 4 до 30 мм. Предпочтительной является твердость большая или равная 9 кг, еще более предпочтительно более 10 кг.

Катализатор по настоящему изобретению получают из цеолита MTW в форме, непосредственно получаемой из синтеза с подходящими и точно определенными ионными обменами, чтобы достичь требуемого содержания ионов щелочного металла, особенно Na и/или K, в конечном катализаторе.

Цеолит MTW, получаемый непосредственно из синтеза, содержит катионные центры, по существу занятые ионами одного или более щелочных металлов, в частности Na и/или K, в соответствии со способом получения и используемыми реагентами.

Указанный цеолит в катионной форме подвергают некоторому количеству обменов, которые являются такими, чтобы достичь количества остаточного содержания ионов щелочных металлов, в частности Na и/или K, соответствующего изобретению. Указанные обмены осуществляют, используя способы, применяемые в уровне техники, например, обмен осуществляют с помощью водного раствора солей аммония, например ацетата аммония, и последующей конечной тепловой обработки, чтобы разложить аммиачную форму цеолита и преобразовать ее в протонную форму. Способы ионного обмена, которые можно использовать для получения катализаторов по настоящему изобретению, описаны, например, в Townsend R. P., 1991, Ion Exchange in Zeolites, в van Bekkum, EM Flanigen and JS Jansen eds., Introduction to Zeolite Science and Practice, Stud. Surf. Sci. Catal. vol. 58, pp 359-390 (Elsevier), и в Townsend R. P., Harjula R., 2002, Ion exchange in molecular sieves by conventional techniques, in H. G. Karge and J. Weitkamp eds., Post-synthesis modification I, pp.1-42 (Springer, Berlin/Heidelberg).

Указанные ионные обмены можно повторить, возможно, в сочетании с тепловой обработкой.

Заявитель обнаружил, что используя каталитическую композицию по настоящему изобретению с пониженным содержанием катионов щелочных металлов, можно получить алкилирование ароматических углеводородов спиртами посредством способа, который помимо обеспечения оптимальных результатов в отношении характеристик, срока службы катализатора и, следовательно, производительности, неожиданно приводит к пониженному образованию альдегидов или кетонов, соответствующих используемым спиртам, таким образом минимизируя образование побочных продуктов, имеющих температуры кипения, близкие к температурам кипения продуктов полиалкилирования - это отражается на следующей стадии трансалкилирования, на которой пониженное присутствие этих побочных продуктов вызывает значительно меньшую дезактивацию катализатора трансалкилирования.

Следовательно, цель настоящего изобретения относится к способу алкилирования ароматических углеводородов спиртами или смесями используемого спирта и соответствующего олефина, который включает осуществление указанной реакции алкилирования в присутствии катализатора, содержащего:

- цеолит типа MTW,
- один или более щелочных металлов в общем количестве менее 0,02 масс. %.

Особенно предпочтительный аспект состоит в том, что молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите меньше или равно 95, когда композиция содержит только натрий в качестве щелочного металла.

5 В качестве ароматического углеводорода предпочтительно используют бензол или толуол, при этом бензол еще более предпочтителен.

В качестве спирта предпочтительно используют алифатический спирт, содержащий от 1 до 8 атомов углерода, еще более предпочтительно этиловый спирт, изопропиловый спирт, н-пропиловый спирт, н-бутиловый спирт, изобутиловый спирт, вторбутиловый спирт, третбутиловый спирт.

10 Ароматическое соединение предпочтительно представляет собой бензол, а спирт выбирают из этанола и изопропанола.

Спирт можно использовать в смеси с соответствующим олефином. В частности, этанол можно использовать в смеси с этиленом, а изопропанол можно использовать в смеси с пропиленом.

15 Реакцию можно проводить в газовой фазе, смешанной фазе или в жидкой фазе.

Реакционные условия предпочтительно соответствуют полностью газовой фазе реагентов, то есть функционированию при условиях давления и температуры, которые таковы, что реагенты находятся исключительно в газовой фазе.

20 Согласно одному аспекту настоящего изобретения можно работать при условиях давления и температуры, которые также соответствуют полностью газовой фазе всей смеси, присутствующей в реакционной секции: поэтому, в этом случае не только реагенты, но также продукты находятся в газовой фазе.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения можно выбрать такие условия температуры и давления, которые соответствуют также по меньшей мере частично жидкой фазе продуктов реакции: в этом случае, поэтому, реагенты находятся в газовой фазе, в то время как продукты являются, по меньшей мере частично, жидкостью.

Согласно предпочтительному аспекту способа по настоящему изобретению можно работать при температуре реакции от 150°C до 230°C , при давлении реакции от 100 кПа до 2 МПа (от 1 до 20 бар). Предпочтительно работать при таких условиях, что 30 реагенты находятся полностью в газовой фазе, и независимо от этого используя спирт или смеси спирта и соответствующего олефина в качестве алкилирующего агента.

Предпочтительно работать при давлении ниже 1 МПа (10 бар), предпочтительно от 500 кПа до 900 кПа (от 5 до 9 бар).

35 Молярное отношение ароматического соединения к спирту предпочтительно составляет от 2 до 10, еще более предпочтительно от 2 до 4.

40 Когда олефин также дополнительно используют в качестве алкилирующего агента совместно с соответствующим спиртом, молярное отношение ароматического соединения к алкилирующему агенту, спирту и олефину, предпочтительно составляет от 2 до 10, более предпочтительно от 2 до 4. Молярное отношение спирта к олефину предпочтительно составляет от 10 до 0,01, еще более предпочтительно от 5 до 0,1.

Алкилирование ароматического углеводорода согласно способу по настоящему изобретению можно выполнять в непрерывном, полунепрерывном или периодическом режиме.

45 Когда способ выполняют в непрерывном режиме, можно также работать с использованием конфигурации реакционной системы, в которой предусмотрено частичное рециркулирование в реакционную секцию органической фазы потока, выходящего из той же реакционной секции, после охлаждения, расслоения смеси и удаления водной фазы из органической фазы.

Согласно предпочтительному аспекту настоящего изобретения способ алкилирования осуществляют при условиях «капельного потока», как описано в патентной заявке WO 2012/175614.

Еще одна цель настоящего изобретения относится к способу алкилирования ароматических углеводородов посредством алифатических спиртов, содержащих от 1 до 8 атомов углерода, который включает подачу углеводорода и спирта в головную часть реактора с неподвижным слоем, функционирующего в режиме «капельного потока», содержащего по меньшей мере один слой катализатора, включающего:

- цеолит типа MTW,

- один или более щелочных металлов в общем количестве менее 0,02 масс. %.

В частности указанный способ, осуществляемый в непрерывном режиме, включает:

(а) смешивание в жидкой фазе по меньшей мере одного ароматического углеводорода (А), спирта, содержащего от 1 до 8 атомов углерода (В), и рециркулируемого потока (С), поступающего из секции выгрузки реактора алкилирования,

(б) подачу смеси, полученной на стадии (а), предварительно нагретой до температуры реакции, в головную часть реактора алкилирования с неподвижным слоем, функционирующего в режиме «капельного потока», содержащего по меньшей мере один слой катализатора, включающего:

- цеолит типа MTW,

- один или более щелочных металлов в общем количестве менее 0,02 масс. %,.

(в) охлаждение реакционной смеси в секции выгрузки для получения органической фазы, содержащей алкилированный ароматический углеводород, и водную фазу, по существу состоящую из реакционной воды,

(г) разделение органической фазы на рециркулируемый поток (С), направляемый в головную часть реактора алкилирования для смешивания фазы с реагентами, и конечный поток, содержащий алкилированный ароматический углеводород.

Дополнительный предпочтительный аспект настоящего изобретения относится к непрерывному способу алкилирования ароматических углеводородов посредством C₁-C₈ алифатических спиртов в реакторе алкилирования с неподвижным слоем,

включающему:

(а) смешивание в жидкой фазе по меньшей мере одного ароматического углеводорода (А) с C₁-C₈ спиртом (В) с молярным отношением А/В выше 1, предпочтительно от 1,5 до 5,

(б) разбавление смеси, поступающей из стадии (а), рециркулируемым потоком, поступающим из секции выгрузки реактора алкилирования, так, чтобы получить рециркулируемое массовое отношение С/АВ рециркулируемого потока (С) к смеси реагентов (АВ) в диапазоне от 1,5:1 до 10:1,

(в) подачу полученной конечной смеси, предварительно нагретой до температуры реакции, в головную часть реактора алкилирования с неподвижным слоем, действующего в режиме «капельного потока», содержащего по меньшей мере один слой катализатора, включающего:

- цеолит типа MTW,

- один или более щелочных металлов в общем количестве менее 0,02 масс. %,.

(г) охлаждение реакционной смеси непосредственно ниже по потоку от реактора алкилирования в секции выгрузки, чтобы получить органическую фазу, содержащую алкилированный ароматический углеводород, и водную фазу, по существу состоящую из реакционной воды,

(д) разделение органической фазы на рециркулируемый поток (С), направляемый в

головную часть реактора алкилирования для смешивания фазы с реагентами, и конечный поток, содержащий алкилированный ароматический углеводород.

Полученный таким образом конечный поток можно затем направить в последующие фазы способа, такие как трансалкилирование.

5 Расход реагентов в реакторе алкилирования является таким, что он обеспечивает МЧОС (массовую часовую объемную скорость), например, от 1 до 8 ч^{-1} , и предпочтительно от 2 до 6 ч^{-1} .

10 Режим типа «капельного потока» предпочтительно получают с помощью управления условиями работы реактора алкилирования так, что имеют газовую фазу, по существу состоящую из реагентов, и жидкую фазу, по существу состоящую из продукта алкилирования, то есть моноалкилированного ароматического углеводорода и, возможно, полиалкилированных углеводородов.

15 Вода, которая, в свою очередь, образуется в реакции, распределена между газовой фазой и жидкой фазой, и преимущественно она находится в газовой фазе.

20 Внутри реактора алкилирования температура реакции предпочтительно составляет от 160 до 250°C , более предпочтительно от 180 до 230°C с внутренним давлением, которое может составлять от 1 до 10 МПа, более предпочтительно от 1 до 5 МПа. Специалист в данной области способен выбрать для каждого ароматического соединения и для каждого спирта условия температуры и давления, при которых в реакторе алкилирования, функционирующем в режиме «капельного потока», образуются газовая фаза и жидкая фаза, в частности, условия давления и температуры, которые делают возможным работу с реагентами, которые находятся в газовой фазе, и продуктами, которые находятся в жидкой фазе. Все аспекты, описанные в WO 2012/175614, можно применять и использовать в способе по настоящему изобретению.

25 Цели настоящего изобретения также включают, в частности, способ получения фенола, включающий следующие стадии:

30 1) алкилирование бензола изопропанолом или смесью изопропанола и пропилена с получением кумола и воды, которое включает осуществление указанной реакции алкилирования полностью в газовой фазе и в присутствии каталитической системы, включающей:

- цеолит типа MTW,
- один или более щелочных металлов в общем количестве менее 0,02 масс. %,
- 2) окисление полученного таким образом кумола до кумилгидропероксида,
- 35 3) обработка кумилгидропероксида кислотами для получения смеси фенола и ацетона,
- 4) гидрирование ацетона до изопропанола, который подают рециклом на стадию (1).

40 Стадию (1) осуществляют согласно указанным выше аспектам способа алкилирования по настоящему изобретению, включая конкретное воплощение с использованием описанного выше режима «капельного потока». На стадии (2) кумол, полученный со стадии (1), окисляют воздухом с получением кумилгидропероксида, который, в свою очередь, обрабатывают кислотой с получением смеси фенола и ацетона, которую фракционируют для отделения фенола от ацетона. На стадии (3) полученный на стадии (2) ацетон частично или полностью гидрируют до изопропилового спирта, который возвращают на стадию (1).

45 Согласно предпочтительному аспекту в конце первой стадии после отделения путем фракционирования требуемого продукта, кумола, который подают на следующую стадию окисления, остающуюся фракцию полиизопропилбензолов используют в отдельной стадии для реакции трансалкилирования бензолом для извлечения

дополнительного кумола.

Реакцию трансалкилирования можно осуществлять, используя любые катализаторы, известные специалисту в данной области для трансалкилирования полиизопротилбензолов бензолом, в частности, ее можно удобно осуществлять в присутствии цеолита бета или катализатора на основе цеолита бета, в частности, полученного согласно описанию в EP 687500 и EP 847802. Температурные условия для реакции трансалкилирования могут быть выбраны от 100°C до 350°C, давление выбирают от 1 до 5 МПа (от 10 до 50 атм.) и МЧОС от 0,1 ч⁻¹ до 200 ч⁻¹.

Согласно настоящему изобретению катализатор, используемый на стадии трансалкилирования, поддерживает свою активность в течение более длительного периода времени, поскольку он не отравляется типичными побочными продуктами алкилирования, проводимого в соответствии с предшествующим уровнем техники, в котором присутствует образование продуктов конденсации карбонильных соединений, образованных из спиртов, используемых в качестве алкилирующих агентов.

На стадии (2) кумол, поступающий со стадии (1) и, возможно, со стадии трансалкилирования, окисляют до кумилгидропероксида. Кумилгидропероксид затем превращают в фенол и ацетон. Окисление до кумилгидропероксида и последующее превращение в фенол можно осуществить, например, как описано в US 5017729. На последней стадии часть ацетона или весь ацетон, полученный в качестве побочного продукта на стадии (2), гидрируют до изопропилового спирта, который повторно подают на начальную стадию.

Следующие примеры представлены для иллюстрации заявленного в данном документе изобретения без ограничения его целей каким-либо образом.

Пример 1 (по изобретению)

150 г порошка цеолита ZSM-12 ZD06047 (Zeolyst), имеющего молярное отношение SiO₂/Al₂O₃, равное 65, содержащего 0,01 масс. % Na и 0,03 масс. % K, подвергают ионному обмену в течение 1 часа при 60°C с раствором, полученным путем растворения 150 г ацетата аммония в 1800 мл воды.

Полученный таким образом продукт промывают 3 раза 1,5 литрами воды и затем сушат при 120°C в течение по меньшей мере 2 часов, получая высушенный продукт.

После сушки цеолитный порошок прокаливают при 580°C в течение 4 часов.

122,3 г цеолита ZSM-12, полученного после прокаливания, и 132 г псевдобемита (pseudo-bohemite) Versal V200 смешивают в сухом виде в течение 4 часов в планетарном смесителе Erweka. Затем добавляют 190 мл 5%-ого водного раствора уксусной кислоты, медленно и при перемешивании, в течение 4 часов.

Полученную таким образом пасту экструдировывают в гранулы, имеющие диаметр 2 мм и длину 10 мм, которые оставляют выдерживаться в течение 2 суток в атмосферных условиях.

В конце выдерживания гранулы прокаливают при 580°C в течение 4 часов.

Получают экструдированный катализатор, имеющий примерно 55% активной фазы, содержащей:

Na=23 части на млн.

K=5 частей на млн.

Экструдированный катализатор имеет следующие характеристики:

Твердость=11,8 кг

Насыпная плотность=0,59 г/см³

Объем пор (по внедрению ртути)=0,47 см³/г

Плотность гранул=1,16 г/см³

Площадь поверхности (БЭТ)=281 м²/г.

Фракция сверх цеолитной пористости, равная 59%, имеет поры диаметром более 100

5 А.

Пример 2 (по изобретению)

150 г такого же цеолита ZSM-12 ZD06047 (Zeolyst), как использовали в примере 1, подвергают ионному обмену в течение 1 часа при 60°C с раствором, полученным путем растворения 150 г ацетата аммония в 1800 мл воды.

10 Полученный таким образом продукт промывают 3 раза 1,5 литрами воды и затем сушат при 120°C в течение по меньшей мере 2 часов.

134 г цеолита ZSM-12, полученного после сушки, и 145 г псевдобемита Versal V200 смешивают в сухом виде в течение 4 часов в планетарном смесителе Egweka.

15 Затем добавляют 205 мл 5%-ого водного раствора уксусной кислоты, медленно и при перемешивании, в течение 4 часов.

Полученную таким образом пасту экструдировывают в гранулы, имеющие диаметр 2 мм и длину 10 мм, которые оставляют выдерживаться в течение 2 суток в атмосферных условиях.

20 В конце выдерживания гранулы прокаливают при 580°C в течение 4 часов.

Получают экструдированный катализатор, имеющий примерно 55% активной фазы, содержащей:

Na=28 частей на млн.

K=10 частей на млн.

25 Экструдированный катализатор имеет следующие характеристики:

Твердость=12,8 кг

Насыпная плотность=0,62 г/см³

Объем пор (по внедрению ртути)=0,43 см³/г

30 Плотность гранул=1,25 г/см³

Площадь поверхности (БЭТ)=280 м²/г.

Фракция сверх цеолитной пористости, равная 56%, имеет поры диаметром более 100

А.

Пример 3 (сравнительный)

35 150 г порошка такого же цеолита ZSM-12 ZD06047 (Zeolyst), как использовали в примере 1, и 162 г псевдобемита Versal V200 смешивают в сухом виде в течение 4 часов в планетарном смесителе Egweka.

Затем добавляют 200 мл 5%-ого водного раствора уксусной кислоты, медленно и при перемешивании, в течение 4 часов.

40 Полученную таким образом пасту экструдировывают в гранулы, имеющие диаметр 2 мм, которые оставляют выдерживаться в течение 2 суток в атмосферных условиях.

В конце выдерживания гранулы прокаливают при 580°C в течение 4 часов.

Получают экструдированный катализатор, имеющий примерно 55% активной фазы, содержащей:

45 Na=80 частей на млн.

K=140 частей на млн.

Экструдированный катализатор имеет следующие характеристики:

Твердость=9,1 кг

Насыпная плотность=0,52 г/см³

Объем пор (по внедрению ртути)=0,54 см³/г

Плотность гранул=1,01 г/ см³

5 Площадь поверхности (по БЭТ)=278 м²/г.

Фракция сверх цеолитной пористости, равная 64%, имеет поры диаметром более 100

А.

Пример 4. Испытание катализаторов

10 Испытание алкилирования бензола выполняют изопропиловым спиртом, используя описанное далее экспериментальное устройство.

Указанное экспериментальное устройство состоит из баков для реагентов: бензола и изопропилового спирта, насосов, подающих реагенты в реактор, блока предварительного нагрева реагентов, стального реактора, расположенного внутри электрической нагревательной печи, контура управления температурой внутри реактора, 15 контура управления давлением внутри реактора, системы охлаждения выходящего из реактора потока и сбора жидких и газообразных продуктов.

Более конкретно, реактор состоит из цилиндрической стальной трубы с механической системой герметизации и диаметром, равным примерно 2 см. Вдоль главной оси реактора 20 предусмотрен канал для ввода термопар, имеющий диаметр равный 1 мм, в котором расположена термопара, с возможностью ее скольжения вдоль главной оси реактора.

Катализатор примера 1 загружают в реактор. Выше и ниже каталитического слоя загружают некоторое количество инертного материала, чтобы дополнить его.

25 Бензол и изопропанол (ИПС), предварительно нагретые и предварительно смешанные в специальном смесителе, подают в реактор восходящим потоком.

30 Продукты реакции анализируют посредством газовой хроматографии. Условия реакции, при которых выполняют испытание, являются следующими:

Температура реакции: 195°C

Давление реакции: 500 кПа (5 бар)

35 МЧОС: 2 ч⁻¹

Бензол/ИПС в сырье: 3,2 моль/моль

Общая концентрация воды, присутствующей в системе полного превращения изопропилового спирта, равна приблизительно 5%.

40 Селективность в течение всего испытания оказывается равной 83,6% для селективности кумол/ИПС (кумол по отношению к общему превращенному ИПС) и 99,0% для селективности Ар/ИПС (кумол+диизопропилбензол+триизопропилбензол по отношению к полному превращенному ИПС).

Удельное получение ацетона оказывается равным 0,74 кг на тонну кумола.

Пример 5. Сравнительное испытание

45 Пример 4 повторяют, используя катализатор примера 3. Принимают такое же экспериментальное устройство, как использованное в примере 4, при тех же рабочих условиях.

Селективность в течение всего испытания оказывается равной 82,1% для селективности кумол/ИПС и 98,7% для селективности Ар/ИПС. В частности, удельное 45 получение ацетона оказалось равным 2,58 кг на тонну кумола; следовательно, более чем в три раза выше по отношению к тому, что получено в примере 4, в котором используют катализатор по изобретению.

(57) Формула изобретения

1. Каталитическая композиция для алкилирования ароматических углеводородов, таких как бензол или толуол, алифатическими спиртами, содержащими от 1 до 8 атомов углерода, содержащая:

- цеолит типа MTW,
- 5 - щелочные металлы, которые являются смесью ионов натрия и ионов калия, отличающаяся тем, что
- количество натрия составляет от 5 до 40 частей на млн.,
- количество калия составляет от 5 до 80 частей на млн.,
- общее количество щелочных металлов в каталитической композиции составляет
- 10 менее 200 частей на млн. (0,02 мас.%) относительно общей массы каталитической композиции и
- молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в указанном цеолите типа MTW составляет от 20 до 95.

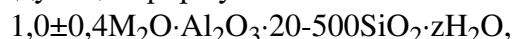
2. Композиция по п. 1, в которой общая масса ионов щелочных металлов меньше или равна 0,015%.

3. Композиция по п. 1, содержащая связующее.

4. Композиция по п. 1, содержащая цеолит MTW в кислотной форме, в котором катионные центры, присутствующие в его структуре, заняты ионами Na^+ и K^+ и

20 остающиеся катионные центры заняты ионами H^+ .

5. Композиция по п. 4, в которой цеолит представляет собой цеолит ZSM-12, имеющий в его обожженной и безводной форме молярный состав оксидов, соответствующий следующей формуле:



25 где z находится в диапазоне от 0 до 60,

M представляет собой H^+ и ионы Na^+ и K^+ , в общем количестве менее 0,02 мас.% по отношению к общей массе каталитической композиции.

6. Композиция по п. 3 в форме гранул, имеющих диаметр, находящийся в диапазоне от 1,5 до 5 мм, и длину, находящуюся в диапазоне от 1 до 50 мм, с твердостью большей или равной 8 кг.

7. Композиция по п. 3, имеющая сверхцеолитную пористость не ниже 0,4 мл/г, в которой указанная сверхцеолитная пористость по меньшей мере на 30% характеризуется порами, имеющими диаметр более **100 Å**.

8. Способ алкилирования ароматических углеводородов, таких как бензол или толуол, алифатическими спиртами, содержащими от 1 до 8 атомов углерода, который включает осуществление указанной реакции алкилирования в присутствии каталитической композиции по п. 1.

9. Способ по п. 8, в котором ароматический углеводород является бензолом или толуолом.

10. Способ по п. 8, в котором спирт представляет собой этанол или изопропанол.

11. Способ по п. 8, в котором спирт применяют в смеси с соответствующим олефином.

12. Способ по п. 8, осуществляемый в газовой фазе, смешанной фазе или жидкой фазе.

13. Способ по п. 12, осуществляемый при условиях реакции, соответствующих полностью газовой фазе реагентов.

14. Способ по п. 8, осуществляемый при условиях капельного потока.

15. Способ по п. 8, в котором ароматический углеводород представляет собой бензол, спирт представляет собой изопропанол, продукт алкилирования представляет собой

кумол, и указанный способ включает следующие дополнительные стадии:

- окисление полученного таким образом кумола до кумилгидропероксида,
- обработка кумилгидропероксида кислотами, чтобы получить смесь фенола и ацетона,

5 - гидрирование ацетона до изопропанола, который возвращают на стадию алкилирования.

10

15

20

25

30

35

40

45