



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240431

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 15/46

(22) Přihlášeno 08 04 82
(21) (PV 2516-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 14 04 81
(3264511/23-04)SU
(89) 1002282, SU
(40) Zveřejněno 14 02 85
(45) Vydáno 15 12 86

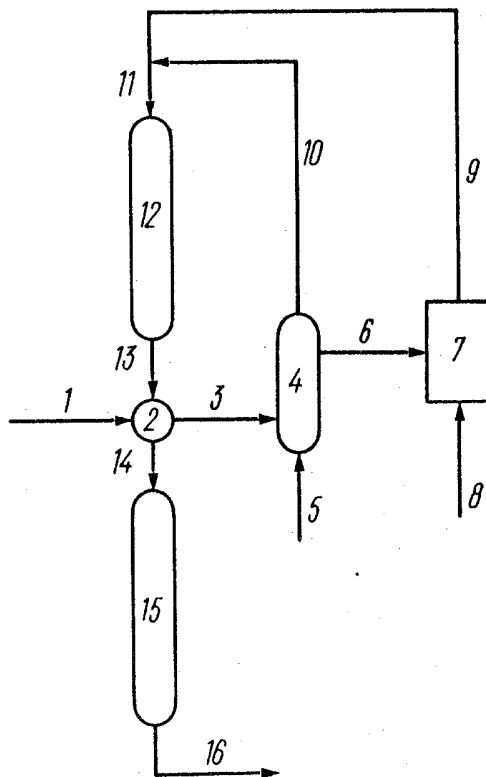
(75)
Autor vynálezu

KOVRAJSKIJ ANDREJ JEVGENĚVIČ; NĚFĚDOV JEVGENIJ SERGEJEVIČ;
ENTINA ESTĚR ABRAMOVNA; KUZMĚNKO VALENTIN VASILJEVIČ,
VORONEŽ (SU)

(54) Způsob katalytické dehydrogenace ethylbenzonu v styrenu

Vynález se týká způsobu katalytické dehydrogenace ethylbenzolu a může být využit ve výrobě styrenu.
Cílem vynálezu je zvýšení konverze ethylbenzolu.

Stanovený cíl se dosahuje tím, že ve způsobu výroby styrenu katalytickou dehydrogenací ethylbenzolu ve dvoustupňovém reaktoru s ohřevem proudu, vycházejícího z prvního stupně, pomocí vodní páry nepřímým ohřevem přehřátou vodní párou s dalším využitím vodní páry na smíchování s výchozím ethylbenzolem před prvním stupněm, podle vynálezu se přehřátá pára po nepřímém kontaktu s proudem vycházejícím z prvního stupně, využívá k ohřátí páry výchozího ethylbenzolu, pak se přehřívá v peci tak, aby poměr mezi množstvím užitečně využívaného tepla v prvním stupni a množstvím tepla, odevzdaného mezi oběma stupni byl 1:0,6 až 1,96 při konverzi ethylbenzolu na prvním stupni 30 až 43 %.



Настоящее изобретение относится к способу каталитического дегидрирования этилбензола и может быть использовано в производстве стирола.

Известен способ получения стирола дегидрированием этилбензола, согласно которому дегидрирование этилбензола в стирол осуществляется в нескольких ступенях реактора. При этом подвод тепла в первую ступень осуществляется за счет прямого смешения перегретых паров этилбензола и водяного пара, а выходящий после каждой ступени дегидрированный контактный газ перед подачей на последующую ступень перегревается до температуры реакции в косвенном перегревателе. Перегрев осуществляется пропусканием контактного газа через печь / I /.

Очевидным недостатком применения перегрева в печи является опасность загорания или взрыва в связи с возможным частичным повреждением труб при рабочих температурах.

Высокие максимальные температуры поверхности теплообмена ($700-790^{\circ}\text{C}$) приводят к увеличенному некаталитическому разложению углеводородных компонентов контактного газа с образованием примесей, приводящих в дальнейшем к затруднениям в процессе ректификации вследствие образования нерастворимого полимера и забивки им оборудования.

Наиболее близок к предлагаемому способ каталитического дегидрирования этилбензола в стирол. Этот способ заключается в последовательном пропускании смеси этилбензола с водяным паром через две и более зоны каталитического дегидрирования, причем поток, выходящий из каждой реакционной зоны, подогревается до необходимой температуры путем непрямого безопасного нагрева в теплообменнике, обогреваемом перегретым водяным паром из пароперегревательной печи. Пар после теплообменника направляется в I-ю зону на смешение с исходным этилбензолом / 2 /.

Недостатком известного способа, осуществляемого в зонах, является то, что схема процесса не позволяет одновременно регулировать заданное количество тепла, вносимого в каждую из зон, и выбирать оптимальный режим распределения степени превращения этилбензола по зонам реактора, так как температура смеси на входе в реактор I-й зоны зависит от теплообмена перегретого водяного пара в межступенчатом теплообменнике. В известной схеме регулирование температуры начала реакции возможно только во 2-й ступени, за счет изменения температуры пара, поступающего из печи. Температура пара, поступающего после межступенчатого теплообменника в I-ю ступень, не регулируется, и тем самым не поддерживается необходимая температура реакции и степень превращения в I-й ступени. А так как общая степень превращения этилбензола зависит от режима первой ступени реактора, то процесс по данному способу не обеспечивает степень превращения этилбензола выше 55-60%.

Степень превращения этилбензола в стирол 55-60% обусловлена тем, что при степени превращения 60% требуется уже пар с температурой перегрева 710-720°C против 680°C при степени превращения 50% (см. пример I), а при степени превращения 70-75% температура перегретого пара

должна быть 730-750°C.

Однако при применении пара, нагретого более чем до 680-700°C, будет увеличиваться перегрев контактного газа перед второй ступенью дегидрирования, так как поверхность теплообмена - постоянная величина, в связи с чем количество подводимого тепла к первой ступени будет недостаточным. С учетом изложенного степень превращения этилбензола по данному способу не превышает 55-60%.

Целью изобретения является повышение конверсии этилбензола.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения стирола каталитическим дегидрированием этилбензола в двухступенчатом реакторе в присутствии водяного пара с подогревом потока, выходящего с первой ступени, путем непрямого нагрева перегретым водяным паром, который используют для подогрева паров исходного этилбензола, затем перегревают в печи таким образом, чтобы отношение между количеством полезно используемого тепла на первой ступени и количество тепла, подаваемого между ступенями, составляло 1:0,6 - 1,96 при конверсии этилбензола на первой ступени 30-43% с последующим использованием перегретого пара для смешения с исходным этилбензолом перед первой ступенью.

На чертеже приведена схема дегидрирования этилбензола в стирол, поясняющая предлагаемый способ.

Перегретый пар по линии 1 поступает на не прямой перегрев контактного газа в перегревателе 2, затем частично охлажденный пар по линии 3 поступает в перегреватель 4 этилбензола, куда подают этилбензол (или этилбензол + 10-20% водяного пара) по линии 5. Охлажденный перегретый пар по линии 6 подают в печь 7, обогреваемую за счет сгорания топлива, поступающего по линии 8. Перегретый водяной пар из печи 7 по линии 9 направляют

на прямое смешение с перегретыми парами этилбензола, поступающими по линии I0 из перегревателя 4. Совместный поток перегретого пара и паров этилбензола по линии II поступает на первую ступень I2 дегидрирования. Контактный газ из первой ступени дегидрирования по линии I3 подают в перегреватель 2 и далее по линии I4 - на вторую ступень I5 дегидрирования. После второй ступени дегидрирования контактный газ выводят по линии I6 на выделение стирола известными способами.

Пример I (по прототипу).

47, II кг/час этилбензола при 540°C (теплосодержание - 302,56 ккал/кг) смешивают с I46,95 кг/час водяного пара с температурой 652°C (теплосодержание - 9II,4 ккал/кг) и полученную смесь подают в первую ступень дегидрирования при 620°C (теплосодержание - 763,6 ккал/кг). Поток контактного газа из первой ступени при 584°C (теплосодержание 743,0 ккал/кг) подают в межтрубное пространство теплообменника, через который пропускают I46,95 кг/час пара при 680°C (теплосодержание 926,8 ккал/кг). Пар охлаждается в теплообменнике до 652°C (теплосодержание 9II,4 ккал/кг), контактный газ перегревают до 604°C (теплосодержание 754,65 ккал/кг) и подают на вторую ступень дегидрирования. Контактный газ со второй ступени дегидрирования при 580°C (теплосодержание 740,9 ккал/кг) направляют на утилизацию тепла и выделение стирола известными способами.

Степень превращения этилбензола в I-й ступени - 30%, а количество полезно используемого тепла в I-й ступени $(47, II + I46,95) \cdot (763,6 - 743,0) = 3997$ ккал/час.

Степень превращения во второй ступени - 20%, а количество подведенного тепла между ступенями

$$I46,95 \cdot (926,8 - 9II,4) = 2263 \text{ ккал/час.}$$

Суммарная степень превращения этилбензола 50% при соотношении количества полезно используемого тепла на

первой ступени к количеству подведенного тепла между ступенями

$$3997,6 : 2263 = 1 : 0,566$$

Пример 2.

На дегидрирование поступает 47,11 кг/час этилбензола и 146,95 кг/час водяного пара. Весовое соотношение водяной пар/этилбензол 3,1:1. Дегидрирование проводят на пилотной установке в двух ступенях реактора. Катализатор - железо-хромкалиевый. Температура реакции (температура смеси этилбензола и пара на входе в реактор) в 1-й ступени - 628°C, во 2-й ступени - 607°C.

Распределение температур и теплотокров приведено в таблице I.

Таблица I.

Номера потоков	Количество кг/час	Температура, °C	Теплосодержание, ккал/кг
I	146,95	658	914,8
3	146,95	619	894,4
5	47,11	150	94,34
6	146,95	490	827,6
9	146,95	663	917,4
10	46,11	540	302,56
11	194,06	628	768,15
13	194,06	583	742,4
14	194,06	607	757,86
16	194,06	579	741,87

Степень превращения этилбензола в I-й ступени дегидрирования - 37,5%, а количество полезно используемого тепла $194,06 \cdot (768,15 - 742,4) = 4997$ ккал/час.

Степень превращения этилбензола во 2-й ступени дегидрирования - 23,3%, а количество подведенного тепла между ступенями $146,95 \cdot (914,8 - 894,4) = 2997,8$ ккал/час.

Суммарная степень превращения этилбензола - 60,8% при соотношении количества полезно используемого тепла на I-й ступени к количеству подведенного тепла между ступенями

$$4997 : 2997,8 = 1 : 0,6$$

Пример 3.

Условия дегидрирования те же, что в примере 2. Температура реакции в I-й ступени - 621°C , во 2-й ступени - 635°C . Распределение температур и теплоток приведено в таблице 2.

Таблица 2

Номера потоков	Количество, кг/час	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Теплосодержание, ккал/кг
I	146,95	722	949,44
3	146,95	619	894,4
5	47,11	150	94,34
6	146,95	490	827,6
9	146,95	654	912,3
10	47,11	540	302,56
11	194,06	621	764,26
13	194,06	584	743,0
14	194,06	635	784,7
16	194,06	589	758,6

Степень превращения этилбензола в I-й ступени дегидрирования 31,0%, а количество полезно используемого тепла $194,06 \cdot (764,26 - 743,0) = 4126$ ккал/час.

Степень превращения этилбензола во 2-й ступени дегидрирования 38,0%, а количество подведенного тепла между ступенями $146,95 \cdot (949,44 - 894,4) = 8088$ ккал/час.

Суммарная степень превращения этилбензола - 69,0% при отношении количества полезно используемого тепла на первой ступени к количеству подведенного тепла между ступенями

$$4126 : 8088 = 1 : 1,96.$$

Пример 4.

Условия дегидрирования те же, что в примере 2.

Температура реакции в I-й ступени - 635°C , во 2-й ступени 620°C . Распределение температур и теплотокров приведено в таблице 3.

Таблица 3

Номера потоков	Количество, кг/час	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Теплосодержание, ккал/кг
I	146,95	674	923,4
3	146,95	619	894,4
5	47,11	150	94,34
6	146,95	490	827,6
9	146,95	673	922,7
10	47,11	540	302,56
11	194,06	635	772,2
13	194,06	584	742,93
14	194,06	620	764,98
16	194,06	580	742,24

Степень превращения этилбензола в I-й ступени дегидрирования - 42,7, а количество полезно используемого тепла $194,06 \cdot (772,2 - 742,93) = 5680$ ккал/час.

Степень превращения этилбензола во 2-й ступени дегидрирования 33%, а количество подведенного тепла между ступенями $146,95 \cdot (923,4 - 894,4) = 4261,6$ ккал/час.

Суммарная степень превращения этилбензола - 75,7%, при соотношении количества полезно используемого тепла на первой ступени к количеству подведенного тепла между ступенями

$$5680 : 4261,6 = 1 : 0,75.$$

Состав исходной смеси, подаваемой на дегидрирование, и состав контактного газа после 2-й ступени реактора приведен в таблице 4.

Таблица 4

Составы исходной смеси и контактного газа

№ пп!	Компоненты	Исходная смесь	Контактный газ		
		(поток II)	(поток IO)		
		кг/час	вес. %		
			пример 2		
		кг/час	вес. %		
I!	2	3 !	4 !	5	6
I	Водород			0,61	0,31
2	CO ₂			0,88	0,45
3	Бензол			0,636	0,33
4	Толуол			1,065	0,55
5	Этилбензол	47,11	24,28	18,467	9,52
6	Стирол			25,922	13,36
7	Легкие углеводороды			0,25	0,13

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
8	Высококипящие углеводороды			0,02	0,01
9	Вода	146,95	75,72	146,21	75,34
10	Итого:	194,06	100	194,06	100
11	Степень превращения этилбензола, %	-		60,8	
12	Селективность процесса, %	-		90,5	

Продолжение таблицы 4

№ п/п	Контактный газ (поток 10)			
	пример 3		пример 4	
	кг/час	вес. %	кг/час	вес. %
I	7	8	9	10
1	0,74	0,38	0,810	0,42
2	1,102	0,57	1,271	0,65
3	0,828	0,43	1,022	0,53
4	1,286	0,66	1,605	0,83
5	14,604	7,53	11,448	5,9
6	29,060	14,97	31,561	16,26
7	0,38	0,2	0,42	0,22
8	0,03	0,02	0,04	0,02
9	146,03	75,25	145,88	75,15
10	194,06	100	194,06	100
11	69,0		75,7	
12	89,4		88,5	

Сопоставление данных, приведенных в примерах I - 4, показывает, что при использовании предлагаемого способа степень превращения этилбензола увеличивается до 61-75% против 50% по прототипу.

При этом относительный расход подведенного на де-гидрирование тепла на 1 кг превращенного этилбензола снижается.

Так, количество тепла, подведенного на дегидрирование, в расчете на I кг превращенного этилбензола в прототипе составляет:

$$\frac{47,II \cdot 302,56 + 146,95 \cdot 926,8}{47,II \cdot 0,5} = 6387 \text{ ккал/кг}$$

превращенного этилбензола.

Количество тепла, подведенного на дегидрирование, в расчете на I кг превращенного этилбензола при отношении количества полезно используемого тепла на I-й ступени к количеству тепла между ступенями I : 0,6

$$\frac{47,II \cdot 94,34 + 146,95 \cdot 914,8 + 146,95 \cdot (917,4 - 827,6)}{47,II \cdot 0,608} =$$

$$= 5309 \text{ ккал/кг превращенного этилбензола.}$$

Количество тепла, подведенного на дегидрирование, в расчете на I кг превращенного этилбензола, при отношении количества полезно используемого тепла на I-й ступени к количеству тепла, подведенного между ступенями, I : 1,96

$$\frac{47,II \cdot 94,34 + 146,95 \cdot 949,44 + 46,95(912,3 - 827,6)}{47,II \cdot 0,69} =$$

$$= 4812,0 \text{ ккал/кг превращенного этилбензола.}$$

Количество тепла, подведенного на дегидрирование, в расчете на I кг превращенного этилбензола, при отношении количества полезно используемого тепла на I-й ступени к количеству тепла, подведенного между ступенями, I : 0,75

$$\frac{47,II \cdot 94,34 + 146,95 \cdot 923,4 + 146,95 \cdot (922,7 - 827,6)}{47,II \cdot 0,757} =$$

$$= 4321,5 \text{ ккал/кг превращенного этилбензола.}$$

Итак, относительное количество тепла на дегидрирование на 1 кг превращенного этилбензола снижается на 14-30%.

Дальнейшее увеличение подвода тепла между ступенями до соотношения 1 : 2 нецелесообразно, так как требует повышения температуры греющего пара и температуры на входе в ступени дегидрирования, что приводит к снижению селективности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения стирола каталитическим дегидрированием этилбензола в двухступенчатом реакторе в присутствии водяного пара с подогревом потока, выходящего с первой ступени, путем непрямого нагрева перегретым водяным паром с последующим использованием последнего для смешения с исходным этилбензолом перед первой ступенью, отличающийся тем, что, с целью увеличения конверсии этилбензола, перегретый водяной пар после непрямого контакта с потоком, выходящим с первой ступени, используют для перегрева паров исходного этилбензола, затем перегревают в печи таким образом, чтобы отношение между количеством полезно используемого тепла на первой ступени и количеством тепла, подведенного между ступенями, составляло $1:0,6-1,96$ при конверсии этилбензола на первой ступени 30-43%.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент США № 3330878, кл. 260-669, опубликован в 1967.
2. Патент США № 3326996, кл. 260-669, опубликован в 1967 (прототип).

А Н Н О Т А Ц И Я

Изобретение относится к способу каталитического дегидрирования этилбензола и может быть использовано в производстве стирола.

Цель изобретения - повышение конверсии этилбензола.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения стирола каталитическим дегидрированием этилбензола в двухступенчатом реакторе в присутствии водяного пара с подогревом потока, выходящего с первой ступени, путем непрямого нагрева перегретым водяным паром с последующим использованием последнего для смешения с исходным этилбензолом перед первой ступенью, согласно изобретению, перегретый водяной пар после непрямого контакта с потоком, выходящим с первой ступени, используют для перегрева паров исходного этилбензола, затем перегревают в печи таким образом, чтобы отношение между количеством полезно используемого тепла на первой ступени и количеством тепла, подведенного между ступенями, составляло $1:0,6-1,96$ при конверсии этилбензола на первой ступени 30-43%.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob získání styrenu katalytickým dehydrováním ethylbenzolu ve dvoustupňovém reaktoru za pomoci vodní páry ohřívající proud, vycházející z prvního stupně, cestou nepřímého ohřevu přehřátou vodní parou s dalším využitím páry k mísení s výchozím ethylbenzolem před prvním stupněm, se vyznačuje tím, že s cílem zvýšení konverze ethylbenzolu, přehřátá vodní pára po nepřímém kontaktu s proudem, vycházejícím z prvního stupně, využívá k přehřátí páry výchozího ethylbenzolu, pak se přehřívá v peci takovým způsobem, aby poměr mezi množstvím užitečně využívaného tepla v prvním stupni a množstvím tepla přiváděného mezi stupně, byl 1:0,6 až 1,96 při konverzi ethylbenzolu na prvním stupni 30 až 43 %.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Státním výborem pro vynálezy a objevy SSSR, Moskva, SU.

1 výkres

240431

