

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84889

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.08.72 (P. 157212)

Pierwszeństwo: 11.08.71 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1976

MKP C07c 7/04
C07c 15/10

Int. Cl.² C07C 7/04
C07C 15/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Dee Plaines,
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób destylacji frakcjonowanej mieszaniny zdolnej do polimeryzacji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób destylacji frakcjonowanej mieszaniny zdolnej do polimeryzacji, w obecności siarki elementarnej jako inhibitora polimeryzacji.

Zastosowanie siarki elementarnej do inhibowania polimeryzacji podczas frakcjonowanej destylacji mieszaniny zawierającej związek zdolny do polimeryzacji jest dobrze znane. W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 2.166.125 i 2.188.772 omówiono metody, w których do inhibowania polimeryzacji winylowych pochodnych węglowodorów aromatycznych stosowana jest siarka elementarna, która po dodaniu rozpuszcza się całkowicie w węglowodorach. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 3.222.263 jako inhibitor polimeryzacji podczas destylacji pochodnych winylowych węglowodorów aromatycznych używana jest siarka elementarna, ale w stanie stopionym, natomiast w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 2.757.130 stosowana jest siarka elementarna jako inhibitor polimeryzacji przy oczyszczaniu heterocyklicznych związków azotowych takich, jak związek typu winylopirydyny.

W opisanych metodach dodawanie siarki elementarnej związane jest z szeregiem problemów. Stosowanie zgranulowanej siarki elementarnej uniemożliwia dokładną kontrolę ilości dodanej do układu siarki. Ze względu na różne wymiary cząstek w ładunku zgranulowanej siarki i różną jej

2

rozpuszczalność w zależności od składu ładunku i/lub temperatury, dokładna ilość dodanej siarki do inhibitowanego strumienia przepuszczanego przez zbiornik z siarką może wahać się od nadmiaru do niedomiaru siarki. W związku z tym można uzyskać niepożądany stopień polimeryzacji.

Typowe sposoby dodawania siarki w przypadku stosowania siarki stałej polegają na stykaniu się surowca lub odcieku w kolumnie ze złożem stałej siarki.

Aby przezwyciężyć niektóre z tych problemów, towarzyszących szerokim wahaniom stężenia siarki ze względu na różnice w rozpuszczalności siarki w poszczególnych strefach destylacji, zastosowano dodawanie do strefy destylacyjnej siarki w stanie stopionym. Ten sposób postępowania jest ulepszeniem w stosunku do operacji polegającej na dodawaniu stałej siarki, ponieważ dodanie określonej uprzednio ilości ciekłej siarki jest dużo łatwiejsze niż dodawanie określonej ilości siarki po rozpuszczeniu stałej siarki w danym strumieniu. Jednakże w tym sposobie postępowania występuje również szereg trudności operacyjnych. Na przykład w typowej strefie destylacyjnej, gdzie zachodzi frakcjonowanie styrenu, świeży surowiec ma temperaturę około 23°C—52°C. W tej temperaturze rozpuszczalność siarki jest niska i stopiona siarka, która się nie rozpuści, może ulegać z powrotem krystalizacji albo w samym układzie dodawania, lub tworząc warstwy w układzie de-

stylacyjnym i hamując przez to przepływ strumienia przez wypełnienie lub płytki stosowane w metodzie.

Aby pokonać niektóre trudności spowodowane odkładaniem się lub powtórным zestalaniem siarki, zastosowano odbieranie części świeżego surowca wchodzącego do kolumny i ogrzanie go do wyższej temperatury przed zmieszaniem ze stopioną siarką. Otrzymaną w rezultacie mieszaninę miesza się następnie ze świeżym surowcem, a następnie przesyła do etapu destylacji. Ten dodatkowy etap omówiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 3.222.263. Wymaga on ogrzewania płynącego strumienia od temperatury około 37°C do temperatury około 121°C, co wymaga stosunkowo wysokiej temperatury powierzchniowej wymiennika ciepła (np. 121°C), aby uzyskać efektywne ogrzanie mieszaniny bez konieczności stosowania wymiennika ciepła o dużej powierzchni. Aby uzyskać temperaturę powierzchniową bliską 121°C nie jest konieczny jedynie wzrost powierzchni wymiennika ciepła, lecz można także przedłużyć czas przebywania strumienia w wymienniku. Poza tym, proces omówiony w cytowanym opisie patentowym pociąga za sobą konieczność zastosowania zbiornika mieszania do otrzymania homogennej stężonej mieszaniny siarki. Długi czas przebywania mieszaniny w podwyższonej temperaturze w naczyniu może być przyczyną niezwyklej zależności podawanej w cytowanym opisie patentowym, a mianowicie, że wzrost siarki ponad 0,4% wagowe powoduje zwiększenie strat styrenu. Stwierdzenie to jest w sprzeczności z przewidywanymi rezultatami, jeśli chodzi o samą polimeryzację, jak pokazano na fig. 4 omawianego opisu patentowego, który wykazuje ciągłe zmniejszenie się szybkości polimeryzacji wraz ze wzrostem stężenia siarki. Ponieważ wzrost czasu i temperatury prowadzi do powstawania dalszych ilości polimeru, dlatego też system dodawania stopionej siarki nie jest w pełni zadowalający. Pomimo więc tego, że w sposobie, w którym siarka dodawana jest w trakcie mieszania do mieszaniny powyżej punktu odbioru i że znajduje się w trakcie ogrzewania, to przebiega niekorzystna polimeryzacja.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu dodawania do układu destylacyjnego siarki w postaci stałej albo stopionej w celu oddzielenia mieszaniny zawierającej związek zdolny do polimeryzacji, bez niepotrzebnego zwiększenia tendencji do polimeryzacji.

Sposób według wynalazku jest ulepszeniem sposobu dodawania siarki w procesie destylacji frakcjonowanej mieszaniny zawierającej związki zdolne do polimeryzacji, gdzie jako inhibitor polimeryzacji stosuje się siarkę pierwiastkową.

Sposób według wynalazku destylacji frakcjonowanej mieszaniny zdolnej do polimeryzacji, otrzymanej z odcieku z aparatury do odwodorniania etylobenzenu, zawierającej benzen, toluen, etylobenzen, styren, polimery styrenu i smoły, w obecności siarki jako inhibitora polimeryzacji styrenu, w którym wprowadza się mieszaninę mogącą ulegać polimeryzacji do strefy destylacji frakcjono-

nowanej w miejscu wprowadzania świeżego surowca i wytwarza strumień szczytowy benzen-toluen oraz strumień pozostałości podestylacyjnej etylobenzen-styren, polega na tym, że część tak otrzymanego strumienia pozostałości podestylacyjnej odprowadza się i ogrzewa, a następnie miesza ze stopioną siarką dla otrzymania strumienia dolnego zawierającego rozpuszczoną siarkę. Ten strumień, zawierający dodaną siarkę, miesza się następnie ze zdolną do polimeryzacji mieszaniną, wchodzącą do strefy destylacji frakcjonowanej jako surowiec. W szczególnym przypadku dolny strumień etylobenzen-styren odprowadza się ze strefy destylacji w temperaturze około 93°C—113°C i ogrzewa do temperatury około 121°C—około 149°C. Korzystnie jest, gdy około 1—10% dolnego strumienia styren-etylobenzen, pierwotnie odebranego jako strumień dolny ze strefy destylacji frakcjonowanej odprowadza się i zwraca po dodaniu siarki, do strefy destylacji.

Sposób według wynalazku stosuje się we frakcjonowaniu mieszaniny, zawierającej styren, otrzymanej z odcieku z aparatury do odwodorniania etylo-benzenu. W typowym systemie odzyskiwania styrenu ciekła część węglowodorowa odcieku odchodząca z instalacji do odwadarniania etylobenzenu, a zawierająca benzen, toluen, etylobenzen, styren, polimery styrenu i smoły, oddzielana jest w trzech kolumnach frakcjonujących w obecności siarki. W pierwszej kolumnie, frakcję C₇ (głównie benzen, toluen i wolne węglowodory C₈) usuwa się górą, a frakcję C₈ + głównie etylobenzen i styren (to jest 90% wagowych) usuwa się dołem. Ten dolny strumień C₈ + frakcjonuje się w drugiej kolumnie frakcjonującej otrzymując górny strumień etylobenzenowy z przewagą etylobenzenu (to jest mniej niż 4% styrenu) i dolny zanieczyszczony strumień styrenowy zawierający styren, polimery, smoły i siarkę. Ten dolny strumień zanieczyszczonego styrenu jest dalej frakcjonowany w trzeciej kolumnie frakcjonującej, z której górą odchodzi czysty styren, a dolny strumień zawiera polimery, smoły i siarkę.

Jak wykazano, ulepszony system dodawania siarki polega na zmieszaniu siarki z częścią strumienia dolnego, otrzymanego przy destylacji frakcjonowanej mieszaniny, zawierającej związek zdolny do polimeryzacji, w której zastosowano siarkę jako inhibitor polimeryzacji. Stosownie do tego, siarka może być dodawana zgodnie ze sposobem według wynalazku do dowolnej z trzech kolumn przeznaczonych do odzyskiwania styrenu z odcieku etylobenzenowego z reaktora odwodornienia. Lepiej jest jednak dodawać siarkę do pierwszej z szeregu trzech kolumn.

Siarkę można dodawać albo w postaci stałej, przepuszczając część strumienia dolnego nad złożem stałej siarki, ale korzystniej jest mieszać stopioną siarkę z dolnym strumieniem. Otrzymany strumień dolny, zawierający świeżo dodaną siarkę, przesyła się następnie do tego samego miejsca w strefie destylacji frakcjonowanej, do którego wprowadza się surowiec, rozprowadzając siarkę po całym systemie. Lepiej jest, jeśli dolny strumień miesza się bezpośrednio z surowcem wcho-

dzącym do kolumny, zapewniając przez to dokładny rozdział siarki w dolnych sekcjach kolumny, gdzie panują wyższe temperatury i występują w związku z tym problemy związane z polimeryzacją.

W typowym systemie destylacji jaki opisano, temperatura pozostałości podestylacyjnej jest zwykle najwyższą temperaturą w całym systemie. Dalsze ogrzewanie pozostałości podestylacyjnej, do której dodawana jest siarka nie jest konieczne, ponieważ ta ilość siarki, która ma być dodana często łatwo rozpuszcza się już w części strumienia dolnego, który przesyłany jest do miejsca wprowadzania surowca. Czy dalsze ogrzewanie jest konieczne czy też nie, zależy przede wszystkim od składu, temperatury i ilości dolnego strumienia, do którego dodawana jest siarka i jest łatwe do oceny przez specjalistów. Ilość pozostałości podestylacyjnej, zawracana do kolumny, nie powinna kolidować w sposób istotny z normalną operacją destylacyjną i stanowi zwykle około 1—10% całego strumienia dolnego.

Określanie ilości siarki opisano między innymi w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 2166125, 2188722, 2757130 i 3222263;

Lepiej jest, jeśli dodana ilość jest niższa od poziomu nasycenia strumienia dolnego. Temperatura stopionej siarki powinna być niższa od 148°C. Wyższe temperatury szybko podnoszą lepkość cieklej siarki i mogą indukować polimeryzację, na skutek ciepła zawartego w siarce, po podaniu jej do mieszaniny zdolnej do polimeryzacji. Podczas odzyskiwania styrenu na drodze destylacji frakcyjnej z odcieku z reaktora odwodornienia lepiej jest dodawać siarkę, jak to poprzednio wykazano, do części pozostałości podestylacyjnej z pierwszej kolumny frakcjonującej. W takim rozdzielaniu, w którym górą usuwany jest benzen i toluen, a węglowodory C_6 i wyższe usuwane są jako pozostałość podestylacyjna, stosuje się ciśnienie niższe od atmosferycznego, co wiąże się możliwie jak najniższymi temperaturami destylacji dla uniknięcia polimeryzacji. Typowa temperatura pozostałości podestylacyjnej wynosi około 93°C—113°C. W stosowanym systemie destylacji stwierdzono, że przez podnoszenie temperatury tej części pozostałości podestylacyjnej, do której podawana jest siarka, do około 121°C—149°C i dodawaniu siarki w temperaturze około 132°C wydajność procesu jest dobra. Mówiąc dokładniej, około 1%—10% pozostałości podestylacyjnej jest zawracane i poziom siarki w całym surowcu wchodzącym do kolumny utrzymywany jest od około 0,2% wagowych. Wymaga to około 20% wagowych siarki w strumieniu obiegowym, który w preferowanej temperaturze około 132°C nie będzie powodował wytrącania siarki w niektórych miejscach systemu.

Szczególna zaleta sposobu według wynalazku leży w tym, że zawracana część pozostałości podestylacyjnej zostaje podgrzana przed dodaniem siarki. Ponieważ ta pozostałość ma temperaturę już podwyższoną i będzie zawierała siarkę dopiero wówczas, gdy w kolumnie będzie osiągnięty stan równowagi, dlatego też skłonność do tworzenia

polimeru na skutek ogrzewania będzie zmniejszona. Ponieważ różnica temperatur pomiędzy częścią pozostałości podestylacyjnej i pożądaną ostateczną temperaturą jest mniejsza niż wtedy, gdyby dodawać siarkę do świeżego surowca, to wymagana będzie albo niższa temperatura powierzchniowa lub krótsze czasy przebywania cieczy w wymienniku ciepła. Stąd zdolność do polimeryzacji będzie zmniejszona.

Sposób według wynalazku, jak również korzyści odzyskiwania produktu ubocznego dla otrzymania stosunkowo czystego styrenu, wyjaśnia załączony schemat, ilustrujący odwodornienie etylobenzenu do styrenu, nie ograniczając jednak jego zakresu do specyficznych surowców, szybkości strumienia, warunków prowadzenia procesu, katalizatorów itd. Aparaty takie, jak zawory, regulatory, pompy, kompresory, rozdzielacze, reboilery itd. zostały wyeliminowane na schemacie, a pokazano jedynie te zbiorniki i rurociągi, które są konieczne dla kompletnego i jasnego zrozumienia sposobu według wynalazku.

Czysty strumień etylobenzenu wprowadza się przewodem 1 i miesza ze strumieniem zawracanego etylobenzenu wchodzącego przewodem 2. Otrzymaną mieszaninę przesyła się przewodem 1 do strefy gorącego odwodornienia 3. Strefa odwodornienia 3, katalizator, warunki procesu itp. nie są wielkościami krytycznymi w sposobie według wynalazku. W typowym systemie odwodornienia strefa 3 składa się z szeregu reaktorów odwodornienia z wewnętrznym podgrzewaniem pomiędzy każdą sekcją reakcji. W strefie 3 powstaje produkt reaktorowy wychodzący w temperaturze około 593°C, jeśli strefa odwodornienia 3 zawiera gorącą strefę odwodornienia. Ten odciek, który usuwa się przewodem 4, chłodzi się, w sposób nie pokazany na schemacie, do temperatury około 38°C i przesyła do odstojnika produktów reaktorowych.

W odstojniku produktów reaktorowych 5 odciek z reaktora dzieli się na fazę gazową, fazę węglowodorową i fazę wodną. Fazę wodną usuwa się przewodem 6, a fazę gazową, składającą się z CO_2 , CO , N_2 , CH_4 , etanu, etylenu itp. usuwa się przewodem 7. Otrzymaną fazę węglowodorową usuwa się następnie do dalszego rozdzielania na drodze destylacji frakcjonowanej przewodem 8, miesza się ze strumieniem zawierającym siarkę, wchodzącym przewodem 9 i przesyła do kolumny benzenotoluenowej 10. Dokładniej, w układzie na skalę przemysłową 16919 kg węglowodoru/godzinę usuwa się ze strefy rozdzielania 5 przewodem 8, zawierającym około 40% molowych etylobenzenu i około 52% molowych styrenu. Typowa kolumna 10 posiada około 30—50 pól, a surowiec wchodzi do środkowej sekcji kolumny. Otrzymaną mieszaninę węglowodorowo-siarkową, która przechodzi do środkowej sekcji kolumny benzenowo-toluenowej 10, rozdziela się na strumień C, usuwany górą przewodem 11, zawierający około 812 kg/godz. benzenu i toluenu, około 11,3 kg/godz. związków gazowych, zwykle nie usuniętych przewodem 7 i około 12,7 kg/godz. pary wodnej. Usunięty jako pozostałość po destylacji przewodem 12 produkt jest

mieszaniną węglowodorów C_8 i wyższych, zawierającą etylobenzen, styren, polimery styrenu, smoły i siarkę, których źródło będzie opisane w dalszej części. Kolumnę benzenowo-toluenową 1 utrzymuje się w temperaturze i ciśnieniu przeciętnie rzędu około 37°C i 100 mm Hg absolutnych, a temperatura pozostałości po destylacji i ciśnienie wynosi około $102,8^{\circ}\text{C}$ i 210 mmHg absolutnych. Równowagę termiczną utrzymuje się przez odprowadzenie części pozostałości podestylacyjnej przewodem 12 i przesyła część tej porcji do reboilera 13, w którym utrzymuje się stałą temperaturę pozostałości po destylacji — $102,8^{\circ}\text{C}$ przez odparowanie przynajmniej części produktów dolnych i wprowadzenie otrzymanej, odparowanej mieszaniny do dolnej części kolumny destylacyjnej przewodem 12. Drugą część strumienia dolnego, zawierającego około 0,63% wagowych siarki, odprowadza się z przewodu 12 z szybkością około 453,6 kg/godz. przewodem 14. Strumień ten ogrzewa się do temperatury około $102,8^{\circ}\text{C}$ przez pośredni wymiennik ciepła 15 i otrzymaną ogrzaną mieszaninę przesyła się przewodem 9, miesza się z około 101,1 kg/godz. stopionej siarki elementarnej, wychodzącej z naczynia z siarką przewodem 17. Tę mieszaninę z siarką przesyła się następnie przewodem 9 i miesza z węglowodorami, odprowadzanymi z osadnika produktów reakcji przewodem 8. Całkowite wymieszanie uzyskuje się dzięki otworom mieszającym w przewodzie 9. Dodanie siarki w pokazany sposób i w opisanych ilościach daje stężenie siarki w węglowodorach wchodzących do kolumny destylacyjnej 10, wynoszące 0,6% wagowych i jest ono dostateczne dla zahamowania w niej polimeryzacji styrenu.

Czystą pozostałość podestylacyjną z kolumny benzenowo-toluenowej usuwa się przewodem 18 z szybkością około 16 184 kg/godz. i przesyła do kolumny frakcjonującej etylobenzenu 19, którą utrzymuje się w temperaturze i ciśnieniu u góry kolumny około 51°C i 35 mmHg, a temperatura pozostałości podestylacyjnej i ciśnienie wynosi około $105,5^{\circ}\text{C}$ i 240 mmHg. Górą kolumny frakcjonującej 19 przewodem 2 usuwany jest strumień zawracanego etylobenzenu, który przechodzi do strefy odwodornienia 3. Jako pozostałość podestylacyjna usuwany jest przewodem 20 strumień zanieczyszczonego styrenu, zawierający styren, polimery styrenu, smoły i siarkę. Ten strumień zanieczyszczonego styrenu przechodzi następnie przewodem 20 do kolumny oczyszczania styrenu 21, gdzie zanieczyszczona mieszanina styrenu jest rozdzielana na strumień górny, odchodzący przewo-

dem 22, zawierający stosunkowo czysty styren i strumień dolny, odchodzący przewodem 23 zawierający polimery styrenu, smoły i siarkę. Dokładniej temperatura i ciśnienie w górze kolumny frakcjonującej 21 utrzymywane jest na wysokości około $54,4^{\circ}\text{C}$ i 30 mmHg, a temperatura i ciśnienie pozostałości podestylacyjnej wynosi 98°C i 100 mmHg.

Jak pokazano, świeżą siarkę elementarną dodaje się do kolumny benzenowo-toluenowej 10 w ten sposób, że dodaje się siarkę do części pozostałości podestylacyjnej w niej otrzymanej i mieszając otrzymaną mieszaninę zawierającą świeżą siarkę i surowiec przesyła od kolumny destylacyjnej. Chociaż na schemacie tego nie pokazano, taką samą koncepcję można zastosować w kolumnie etylobenzenu 19 przez mieszanie siarki z częścią pozostałości podestylacyjnej z zanieczyszczonym styrenem lub podobnie wykorzystać tę koncepcję w kolumnie frakcjonującej 21, przez zmieszanie siarki ze spolimeryzowaną pozostałością smołową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób destylacji frakcjonowanej mieszaniny zdolnej do polimeryzacji, otrzymanej z odcieku z instalacji do odwodornienia etylobenzenu, zawierającej benzen, toluen, etylobenzen i styren, w obecności siarki jako inhibitora polimeryzacji styrenu, polegający na wprowadzeniu mieszaniny zdolnej do polimeryzacji do strefy destylacji frakcjonowanej w miejscu wprowadzania surowca odbierając ze szczytu kolumny strumień, złożony z benzeno-toluen, a z dołu kolumny strumień pozostałości podestylacyjnej, złożony z etylobenzenu i styrenu, **znamienny tym**, że część pozostałości podestylacyjnej odprowadza się, ogrzewa i miesza ze stopioną siarką, a następnie miesza się z mieszaniną zdolną do polimeryzacji, zasilającą strefę destylacji frakcjonowanej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień pozostałości podestylacyjnej ogrzewa się od temperatury 93°C — 113°C do temperatury 121°C — 149°C .

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 1—10% strumienia pozostałości podestylacyjnej, zawierającego styren-etylobenzen, usuniętego pierwotnie jako pozostałość podestylacyjna ze strefy destylacji frakcjonowanej, odprowadza się, i po dodaniu siarki miesza ze zdolną do polimeryzacji mieszaniną, zasilającą strefę destylacji frakcjonowanej.

