



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205778

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³

C 07 C 1/24

C 07 C 15/46

(22) Přihlášeno 23 04 79

(21) [PV 2807-79]

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 30 12 82

[75]

Autor vynálezu

MIRIANAŠVILI VIKTOR MICHAJLOVIČ, DALIN MARK ALEXANDROVIČ,
SEREBRЯKOV BORIS ROSTISLAVOVIČ, BAKU, KOVRAJSKIJ ANDREJ
JEVGENJEVIČ, VORONĚŽ, SALAMOV RAFAEL GJUL BALA OGLY,
SMIRNOVA NINEL ANDREJEVNA, BAKU a ENTINA ESTER ABRAMOVNA,
VORONĚŽ (SSSR)

[54] Způsob výroby styrenu

Vynález se týká ropného průmyslu, obzvláště způsobu výroby styrenu.

Předložený vynález nachází použití při získávání styrenu katalytickou dehydratací methylfenylkarbinolu při společné výrobě propylenoxidu a styrenu. Styren se využívá hlavně při výrobě polystyrenu a při výrobě butadien-styrenového kaučuku.

Většina známých způsobů dehydratace alkylaromatických alkoholů se provádí v parní fázi na katalyzátorech za přítomnosti vodní páry. Jako katalyzátory se používají kysličník titanu, kysličník křemičitý, kysličník hliníkový a jiné vhodné látky. Dehydratace se provádí při teplotách v rozmezí 180 °C až 280 °C. Při výrobě styrenu tímto způsobem nepřesahuje výtěžek produktu 80 % hmotnostních a výtěžek vysokovroucích vedlejších produktů je v rozmezí 2 až 4 % hmotnostní (francouzské patentové spisy č. 1 459 796, 1 460 574, 1 469 326, patentové spisy USA č. 3 350 422, 3 351 635 a 3 442 963).

Je známý způsob výroby styrenu z methylfenylkarbinolu za adiabatických podmínek na kysličníku hliníovém nebo kysličníku titaničitém jako katalyzátorech za přítomnosti vodní páry při atmosférickém tlaku a při teplotě v rozmezí 270 °C až 300 °C (francouzský patentový spis č. 1 460 520).

Když dehydratační reakce methylfenylkarbino-

lu probíhá za vyšší spotřeby tepla, je nutné k dosažení úplné přeměny methylfenylkarbinolu zavádět větší množství přehřáté vodní páry (15 molů vody na 1 mol methylfenylkarbinolu), což představuje vyšší spotřebu energie a nutnost vzít v úvahu čištění vody a výrobu páry.

V průběhu tohoto způsobu nastává kromě toho přehřátí methylfenylkarbinolu, což vede ke vzniku velkého množství vysokovroucích vedlejších produktů, což nutně snižuje výtěžek konečného produktu.

Účelem předloženého vynálezu je tedy zvýšení výtěžku styrenu za současného snížení spotřeby energie.

Úkol předloženého vynálezu spočívá v tom, aby se zlepšila technologie katalytické dehydratace v parní fázi methylfenylkarbinolu, což by umožnilo snížit tvorbu vysokovroucích vedlejších produktů a zvýšit selektivitu uvažovaného způsobu.

Daný úkol byl podle vynálezu vyřešen tím, že se při způsobu výroby styrenu dehydratací methylfenylkarbinolu v parní fázi na dehydratačním katalyzátoru za přítomnosti vodní páry a za adiabatických podmínek provádí podle předloženého vynálezu dehydratace methylfenylkarbinolu dvoustupňově, přičemž teplota kontaktního plynu, který opouští první stupeň a přichází ke druhému stupni je regulována tak, že

jeho teplota na vstupu do prvního dehydratačního stupně je stejná nebo se jí blíží.

Jako dehydratační katalyzátor se používá například kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník titaničitý a ostatní vhodné látky.

Jedna výhodná forma provedení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se dehydratace uskutečňuje na kysličníku hlinitém při teplotě kontaktního plynu, která na vstupu do každého stupně leží v oblasti 260 °C až 300 °C. Molární poměr methyلفenylkarbinol — vodní pára je v prvním stupni 1 : 10.

Objemová rychlost methyلفenylkarbinolu v obou dehydratačních stupních leží v rozmezí 0,5 až 3 deg⁻¹.

Hlavní výhodou způsobu podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že se prakticky úplně vyloučí tvorba vedlejších vysokovroucích produktů, přičemž selektivita způsobu se tím zvýší na 99 %.

Další důležitou výhodou je snížení spotřeby páry z 15 molů na 10 molů na 1 mol methyلفenylkarbinolu, čímž se sníží potřeba energie na celý způsob.

Následující příklady slouží k bližšímu vysvětlení způsobu podle vynálezu:

Příklad 1

Způsob se provádí za adiabatických podmínek ve dvoustupňovém reakčním zařízení, opatřeném výměníkem tepla, který je umístěn mezi oběma stupni. Každý stupeň reaktoru obsahuje 10 l kysličníku hlinitého. Smísí se 10 kg/h methyلفenylkarbinolu s 15 kg/h vodní páry. Získaná směs se zahřeje na teplotu 275 °C a vede se do prvního stupně reaktoru. Vlivem reakčního tepla endothermní dehydratační reakce klesne teplota vycházejícího kontaktního plynu na 245 °C. Kontaktní plyn se ohřeje opět průchodem tepelným výměníkem na teplotu 275 °C a při této teplotě se zavádí do druhého dehydratačního stupně. Reakční produkty opouštějí druhý reakční stupeň ve směsi s vodní parou se vedou do tepelného výměníku a potom do odlučovacího zařízení, kde se srazí a rozdělí.

Organický podíl se analyzuje chromatograficky.

Získá se: 0,9 kg/h methyلفenylkarbinolu,

7,7 kg/h styrenu, 0,035 kg/h ethylbenzenu. Vysokovroucí vedlejší produkty nebyly zjištěny. Výtěžek představuje 90% konverzi a odpovídá 99,55% selektivitě na styren.

Příklad 2

Způsob se provádí ve stejném dvoustupňovém zařízení, jako je popsáno v příkladě 1.

15 kg/h methyلفenylkarbinolu se smísí se 22 kg/h vodní páry, reakční směs se zahřeje na teplotu 290 °C a zavede se do prvního stupně reaktoru. Na základě reakčního tepla probíhající endothermní dehydratační reakce, klesne teplota na výstupu prvního stupně na 260 °C. Páry se dále zahřejí na ploše tepelného výměníku na teplotu 290 °C a zavedou se do druhého stupně reaktoru. Páry vystupující z druhého stupně reaktoru se v odlučovacím zařízení srazí a rozdělí.

Získá se: 1,5 kg/h methyلفenylkarbinolu, 11,4 kg/h styrenu, 0,095 kg/h ethylbenzenu, což odpovídá 90% konverzi a 99,2% selektivitě na styren. Tvorba vysokovroucích vedlejších produktů nebyla zjištěna.

Příklad 3

Způsob se provádí v jednostupňovém adiabatickém reaktoru (známý způsob).

7 kg/h methyلفenylkarbinolu se smísí s 15,5 kg/h vodní páry, reakční směs se zahřeje na teplotu 280 °C a zavede se do reaktoru s obsahem kysličníku hlinitého. Páry vycházející z reaktoru se vedou do odlučovače, kde se srazí a rozdělí.

Získaný organický podíl se analyzuje chromatograficky. Získá se: 0,6 kg/h methyلفenylkarbinolu, 5,2 kg/h styrenu, 0,03 kg/h ethylbenzenu a 0,245 kg/h vysokovroucích produktů, což představuje 91% konverzi, 95,5% selektivitu na styren a 4,0% selektivitu ve vztahu na vysokovroucí produkty.

Srovnání příkladů 1 a 2 s příkladem 3, který popisuje známý stav, ukazuje, že předložený vynález zvyšuje selektivitu způsobu vyloučením tvorby vysokovroucích produktů na 99 % a snižuje molární poměr methyلفenylkarbinol—vodní pára na 1 : 10, což umožňuje snížení spotřeby energie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby styrenu dehydratací methyلفenylkarbinolu v parní fázi na dehydratačních katalyzátorech za přítomnosti vodní páry a za adiabatických podmínek, vyznačený tím, že se dehydratace methyلفenylkarbinolu provádí dvoustupňově, přičemž teplota kontaktního plynu, který vychází z prvního stupně a vchází do druhého stupně je nastavena tak, že je stejná, nebo se blíží teplotě kontaktního plynu vstupujícího do prvního stupně.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se dehydratace provádí na kysličníku hlinitém při teplotě na vstupu do obou stupňů v rozmezí 260 °C až 300 °C.
3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že se kontaktní plyn zahřívá před vstupem do druhého stupně na teplotu, kterou měl při vstupu do prvního stupně.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se methyلفenylkarbinol a vodní pára zavádí do prvního stupně v molárním poměru 1 : 10.