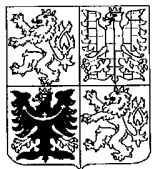


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 14.06.1999

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 19.06.1998

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/100433

(33) Země priority: US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 11.07.2001
(Věstník č. 7/2001)

(86) PCT číslo: PCT/US99/13387

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/65582

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4763

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 D 3/14

C 07 C 7/04

(71) Přihlašovatel:

WASHINGTON GROUP INTERNATIONAL, INC.,
Boise, ID, US;

(72) Původce:

Welch Vincent A., Medway, MA, US;

(74) Zástupce:

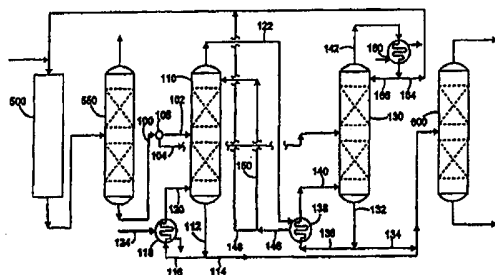
Guttmann Michal JUDr. Ing., Nad Štolou 12, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kaskádový ohřev kolon pro dělení ethylbenzenu
a styrenu**

(57) Anotace:

U zařízení pro destilační separaci styrenového monomeru z ethylbenzenu s použitím děleného nástříku z děliče tekutin (106) do dvou destilačních kolon, vysokotlaké destilační kolony (110) a nízkotlaké destilační kolony (130), se tepla hlavového proudu z vysokotlaké kolony (110) využívá ve vařáku (138) nízkotlaké kolony (130).



Kaskádový ohřev kolon pro dělení ethylbenzenu a styrenu

Oblast techniky

Tento vynález se obecně týká zlepšení separace produktového styrenu od nezreagovaného ethylbenzenu po dehydrogenaci ethylbenzenu na styren.

Běžné způsoby výroby styrenu v obvyklém komerčním provozu vycházejí z ethylbenzenu nebo bezprostředních prekurzorů produktového styrenu. V převážné většině těchto způsobů se ethylbenzen katalyticky dehydrogenuje za vzniku požadovaného produktového styrenu. V typickém případě není konverze ethylbenzenu na styren vznikající v těchto postupech ani zdaleka úplná, typicky dosahuje 50 až 70 % při jednom průchodu reaktorem. Proto je za normálních procesních poměrů reakčním produktem dehydrogenace směs obsahující značné podíly ethylbenzenu a styrenu a menší podíly vedlejších produktů reakce a nečistot jako jsou benzen, toluen, lehké koncové podíly včetně vodíku, methanu a ethylenu a těžké koncové podíly. Nezreagovaný ethylbenzen potom musí být získán zpět, oddělen od produktového styrenu a recyklován do reakčního systému dehydrogenace. Takto je směs lehkých podílů, ethylbenzenu, styrenu a těžkých podílů uváděna do destilační soustavy pro čištění produktového styrenového monomeru a separaci ethylbenzenu. Běžně se toto čištění provádí destilací, jak popisuje například patent USA č. 3 904 484 (King) zde zahrnutý ve formě odkazu.

Dosavadní stav techniky

Separace požadovaného styrenového produktu od lehkých koncových podílů, těžkých koncových podílů, benzenu a toluenu je poměrně snadná a děje se běžnými postupnými destilacemi. Pro oddělení různých složek sestává v typickém případě destilační úsek styrenové jednotky z nejméně tří nezávislých systémů kolon. První kolona v řadě

slouží ke znovuzískání lehkých složek jako je benzen a toluen (B/T kolona), druhá kolona ke znovuzískání nezreagovaného ethylbenzenu (EB/SM kolona) a poslední kolona destiluje těžké frakce z konečného styrenového produktu (dokončovací kolona). Oddělování styrenového monomeru (SM) od nezreagovaného ethylbenzenu (EB) destilací však představuje značnou obtíž hlavně v důsledku jejich obdobné těkavosti. Především jsou teploty varu ethylbenzenu a styrenu 136,15 °C respektive 146,0 °C při tlaku 760 mm Hg tak blízké, že to činí jejich oddělení frakční destilací obtížným. Obvykle se separace EB/SM docílí vakuovou destilací ve velkých, vysoce náročných a nákladných destilačních kolonách v důsledku velkého počtu teoretických pater, jichž je pro dobrou separaci potřeba. Takto se tedy zpravidla ethylbenzen, nezreagovaný v úseku dehydrogenační reakce od styrenu, odděluje v jediné destilační koloně. Při standardní konstrukci to vyžaduje velký počet teoretických pater (mezi 85 a 100) pro uskutečnění potřebné separace. Operace v jediné jednotce má za následek spotřebu 70 až 80 % celkového tepla přiváděného do destilační sekce. V typickém závodě představuje oddělení nezreagovaného ethylbenzenu od produktového styrenu přibližně 20 až 30 % spotřeby vodní páry v závodě. Kdyby mohla být spotřeba energie při separaci ethylbenzenu od styrenu v závodu o kapacitě 500.000 metrických tun ročně snížena o 50 %, úspory by ročně řádově dosáhly částky 700.000 USD.

I v podmínkách vakuové destilace se ke směsi přidává inhibitor polymerace vzhledem ke sklonu produktového styrenu polymerovat při teplotních podmínkách a době potřebné pro separaci destilací. Styren polymeruje v měřitelném stupni již při pokojové teplotě. Destilaci lze komerčně provozovat jen díky používání chemických přísad nazývaných inhibitory polymerace. V zájmu minimalizace polymerace styrenu a následného zanášení zařízení a v důsledku nutnosti

zpracovávat vysoce viskózní produktový tok se komerční destilace styrenu téměř vždy provádí ve vakuových podmínkách (například s tlakem v horní části kolony asi 40 až 120 mm Hg absolutních). V teplotním rozmezí používaném v komerčních styrenových jednotkách se rychlost polymerace neinhibovaného styrenu zdvojnásobuje při každém zvýšení teploty o 10 °C. V současnosti se rovněž používá pro zvýšení počtu pater potřebných pro uskutečnění separace jako kontaktní médium zvětšující vnitřní styčnou plochu fází pára/kapalina buď strukturované nebo nahodile strukturované náplně. Náplně samy o sobě vykazují mnohem nižší pokles tlaku ve srovnání se standardními talíři destilačních kolon. Při použití náplní dovoluje nižší pokles tlaku destilační koloně provoz při podstatně nižší teplotě na spodku kolony. V důsledku těchto rozmanitých výrobních nesnází, nákladů a omezení však již mnoho let existují dobré důvody vyvinout alternativní způsob separace, který by byl schůdnější z hlediska nákladů a technologie. Tyto problémy se pokoušelo různými způsoby řešit množství patentů.

Patent USA č. 3,515.647 (van Tessel a další) popisuje způsob čištění styrenu destilací spojenou s použitím filmové odparky s tenkým filmem rovnoměrně roztíraným na stěnách v zájmu maximalizace výtěžků znovuzískání styrenu ze zbytkového materiálu. Styren v čistotě 99 % se zde získává jako oddělený produktový tok.

Patent USA č. 3,702.346 (Kellar) popisuje způsob dehydrogenace ethylbenzenu na styren vodní párou, ve kterém se selektivita dehydrogenační reakce zlepšuje provozem usazováku pro separaci produktů z reaktoru kondenzací při tlaku nižším než atmosférickém.

Patent USA č. 3,776.970 (Strazik a další) popisuje způsob, v němž se styren permeačně odděluje od organických směsí obsahujících styren a ethylbenzen stykem této směsi s jednou stranou membrány z polyurethanového elastomeru

technologii pervaporace a odtažením směsi se zvýšenou koncentrací styrenu v parní fázi z druhé strany membrány. Polyurethanový elastomer obsahuje polyetherové nebo polyesterové skupiny.

Patent USA 3,801.664 (Blytas) popisuje další způsob, při němž se styren odděluje od ethylbenzenu ve vysokém výtěžku a čistotě. Způsob zahrnuje a) extrakci dvoufázovým rozpouštědlovým systémem, (extrahující fází je koncentrovaný roztok bezvodý dusičnan mědný/propionitril), přičemž dochází k selektivní tvorbě komplexu styrenu s mědným iontem, a rozpouštědlem pro ethylbenzen je alifatický uhlovodík C5 až C18; a b) oddělení rozpouštědlové propionitrilové fáze obsahující komplex styren-mědný ion a získání styrenu z něj.

Patent USA 3,904.484 (King) popisuje vícestupňovou destilaci zahrnující frakční destilaci výtoku z dehydrogenační reakce za atmosférického tlaku ve vícestupňové destilační jednotce s mnoha destilačními patry za účelem postupného znovuzískání styrenového monomeru, nezreagovaného ethylbenzenu a dehtových zbytků z destilace styrenu sestávajících ze styrenových polymerů, aromatických uhlovodíků C9+ a inhibitorů polymerace. Nárokované zlepšení pro tento způsob představuje recirkulace dříve zpětně získaného dehtového zbytku ze styrenu do výtoku z dehydrogenační reakce v místě proti technologickému proudu nad separací styrenového monomeru a ethylbenzenu, tak aby se zachoval objemový poměr kapalin 1 až 20 objemů dehtových zbytků ze styrenu k 20 až 1 objemu výtoku, a destilace výtoku z dehydrogenační reakce v přítomnosti recyklovaného dehtového zbytku ze styrenu.

Další využívali kondenzační teplo (tepelnou energii) z horní části destilační kolony ethylbenzen/styren k dosažení varu azeotropu ethylbenzen/voda, jak uvádí například patent USA č. 4,628.136 (Sardina). Tento způsob vyžaduje velkou plochu pro přestup tepla a použití filmové odparky se

stékajícím filmem, přičemž obojí znamená značné investiční náklady a nákladnou údržbu. Tento způsob také váže úsek dehydrogenační reakce procesu přímo na dělič ethylbenzen/styren, což nemusí být žádoucí, protože procesní poruchy v destilační sekci by mohly vést k obtížím při kontrole reaktorové sekce tohoto systému a také by mohly poškodit dehydrogenační katalyzátor.

Všechny tyto způsoby oddělení styrenového produktu od nezreagovaného ethylbenzenu za dehydrogenační reakcí podle starších patentových spisů proto mají různé nedostatky a nevýhody. Náklady jsou značné vlivem potřebného zařízení, provozních nákladů a nákladů údržby při těchto způsobech podle starších patentových spisů. Tyto a jiné nedostatky a omezení způsobů podle starších patentových spisů částečně nebo zcela překonává kaskádový vařák a jeho využití ve způsobu podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Proto je hlavním cílem tohoto vynálezu nabídnout zlešené zařízení pro oddělování ethylbenzenu od styrenového monomeru a příslušný způsob.

Hlavním cílem tohoto vynálezu je poskytnout zařízení a způsob značného snížení nákladů za energie energeticky náročného provozu destilačního oddělení ethylbenzenu a styrenu.

Konkrétním cílem tohoto vynálezu je poskytnout účinný a úsporný způsob oddělení produktového styrenu od ostatních složek výstupního proudu z dehydrogenace ethylbenzenu.

Dalším konkrétním cílem tohoto vynálezu je poskytnout zařízení a způsob dělení ethylbenzen/styrenového nástřiku do dvou procesních proudů pro oddělené destilační zpracování za různých provozních podmínek v integrované kaskádové operaci, přičemž se tepelná energie z první destilační kolony účinně použije jako energetický vstup do druhé destilační kolony.

Rovněž je cílem tohoto vynálezu umožnit poměrně snadnou a levnou úpravu existujících styrenových jednotek pro zvětšení účinnosti výroby a snížení spotřeby energie.

Další cíle a výhody tohoto vynálezu budou zčásti zřejmé a zjevné z dalšího. Vynález proto zahrnuje - aniž by se na ně omezoval - způsoby a příslušná zařízení včetně několika stupňů a různých složek a vzájemné vztahy a pořadí jednoho nebo více takových stupňů nebo složek, jak jsou uvedeny jako příklady v následujících popisech a připojených obrázcích. Různé možné modifikace a variace zde popsaných způsobů a zařízení jsou odborníkům zjevné a všechny takové modifikace a variace jsou zahrnuty v rozsahu tohoto vynálezu.

Všeobecně řečeno tento vynález zahrnuje uspořádání dvou destilačních kolon a dělený nástřikový proud uváděný do těchto kolon, přičemž teplo obsažené v hlavovém proudu v parní fázi opouštějícím jednu kolonu se používá pro ohřev spodních frakcí na spodku druhé kolony.

Přesněji se tento vynález zaměřuje na rozdělení nástřiku obsahujícího ethylbenzen a styrenový monomer do dvou procesních proudů, které se destilují odděleně respektive ve dvou kolonách provozovaných při různých tlacích, přičemž je vysokotlaká kolona schopna dodávat při kondenzaci hlavového produktu teplo do nízkotlaké kolony. Výsledné synergie při integraci procesu a tepelná účinnost má za následek podstatně nižší náklady za energii a další odvozené úspory.

Přehled obrázků na výkrese

Obrázek 1 je průtokový diagram ilustrující typické provedení tohoto vynálezu.

Jak ukazuje obrázek 1, nástřikový proud 100, typicky přicházející z jednotky pro dehydrogenaci ethylbenzenu umístěné proti technologickému proudu a schematicky

znázorněné jako jednotka 500, a sestávající hlavně ze styrenového monomeru a nezreagovaného ethylbenzenu se rozdělí na dva procesní proudy 102 a 104 zařízením pro dělení tekutin jako je T-spoj 106. Pro úpravu a regulaci potřebného rozdělení nástřiku 100 do procesních proudů 102 a 104 se spolu s T-spojem 106 může použít ventilu nebo podobného zařízení. V závislosti na různých v dalším popsaných procesních parametrech mohou podíly nástřiku 100 vedené do procesních proudů 102 a 104 být v rozmezí asi 90:10 až asi 10:90 objemových, s výhodou však v rozmezí asi 60:40 až asi 40:60. Výhodné rozdělení nástřiku 100 v souladu s typickým souborem provozních parametrů znamená vést asi 47 % do procesního proudu 102 a 53 % do procesního proudu 104.

Jak je zjevné z obrázku 1, je procesní proud 102 uváděn do středové oblasti vysokotlaké destilační kolony 110. Vysokotlaká kolona 110 pracuje v procesních podmínkách, ve kterých je spodek kolony 110 pod tlakem asi 5-9 psia a s teplotou asi 110 - 130 °C a horní část kolony 110 je pod tlakem asi 4-7 psia a s teplotou asi 90 - 110 °C. Všeobecně platí, že teploty kondenzace a varu různých proudů v destilačním úseku jsou určeny provozním tlakem a složením proudů. V praxi jsou složení produktu více nebo méně daná a jedinou proměnnou je tlak v koloně. Proud 112 ze spodka kolony 110 obsahující hlavně styrenový monomer s čistotou asi 90-96 % se rozdělí do produktového proudu 114 (který se vede do úseku finálních operací pro další čištění) a recyklovaný proud 116. Recyklovaný proud 116 prochází vařákem 118, kde je zahříván výměnou tepla s topným proudem vařáku 124, typicky vodní párou, a vrácen do výstupního proudu z vařáku 120 do spodní oblasti kolony 110. Rozdělení spodního proudu 112 do podílu jednak pro dokončovací operace, jednak pro recykl může být v rozmezí od asi 10 % do asi 100 %, v typičtějším případě od 20 do asi 30 % v závislosti na jiných procesních parametrech.

Hlavový proud 122 z kolony 110 obahuje hlavně ethylbenzen při teplotě vyšší než jsou provozní podmínky, zvláště teplota na spodku druhé nízkotlaké kolony 130. Z termodynamických důvodů musí být teplota proudu dodávajícího teplo vyšší než jakou má proud absorbující teplo. V komerční praxi musí být teplotní rozdíl mezi dvěma integrovanými tekutinami nejméně 8 až 10 °C. V tomto případě je teplota proudu 122 typicky v rozmezí asi 90 - 110 °C, zatímco teplota proudu 132 ze spodku nízkotlaké kolony 130 je typicky v rozmezí asi 70 - 95 °C. Proto může být proud 122 účinně použit ve vařáku 138 spojeném s kolonou 130 jako topný proud pro tento vařák a zdroj tepelné energie potřebné pro provoz nízkotlaké destilační kolony, jak je popsáno v dalším. Po výměně tepla ve vařáku 138 se výstupní proud 146 z tohoto vařáku, převážně ethylbenzen s poněkud nižší teplotou ve srovnání s proudem 122, rozdělí do produktového proudu ethylbenzenu 148, který se může recyklovat do dehydrogenační jednotky 500 proti technologickému proudu na obrázku 1 a do zpětného toku 150, který se vrací do horní části kolony 110.

Procesní proud 104, druhá část rozděleného nástřiku 100, se uvádí do střední části nízkotlaké destilační kolony 130. Nízkotlaká kolona 130 pracuje v provozních podmínkách, při kterých je ve spodní části kolony 130 tlak asi 1-3 psia a teplota asi 70-95 °C a v horní části kolony 130 tlak asi 0,4-1,5 psia a teplota asi 40 - 70 °C. Spodní proud 132 z kolony 130 obsahující hlavně styrenový monomer čistoty asi 90 - 96 % se rozdělí na produktový proud 134 (který se v typickém případě spojí se styrenovým proudem 114 a pošle do dokončovacích operací například do kolony 600 po technologickém proudu) a na recyklovaný tok 136. Recyklovaný tok 136 prochází vařákem 138, kde se zahřívá výměnou tepla s ethylbenzenovým proudem 122 jak je popsáno výše. Vařáková jednotka 138 obsahuje kondenzační a výměňkové prvky, takže

se proud ethylbenzenu 122 při průchodu vařákem 138 chladí a posléze částečně kondenzuje na kapalnou fázi, čímž zároveň dodává teplo recyklovanému proudu 136. Zahřátý recyklovaný proud 136 opouští vařák 138 a vrací se jako výstupní proud 140 z vařáku do nižší části kolony 130. Rozdělení spodního proudu 132 odtáženého jednak do podílu pro finální operace, jednak do podílu pro recyklaci může být od asi 10 % do asi 100 %, typičtěji od asi 20 do asi 30 % v závislosti na ostatních procesních parametrech.

Hlavový proud 142 z kolony 130 obsahuje hlavně ethylbenzen při teplotě asi 40 - 70 °C. Proud 142 se může chladit v kondenzátoru 160 tekoucí chladicí vodou 162 a pak být rozdělen na produktový proud ethylbenzenu 164, který se může recyklovat jak ukazuje obrázek 1 do dehydrogenační jednotky 500 proti technologému proudu a na zpětný tok 166, který se vrací do horní části kolony 130.

Praktické provedení a výhody tohoto vynálezu ilustrují i následující příklady.

Příklady provedení

PŘÍKLAD 1

Tento příklad se zakládá na technologii podle starších patentových spisů (nikoliv tohoto vynálezu), jež pro oddělení ethylbenzenu od styrenového monomeru používá jediné plněné destilační kolony. Zde se uvádí za účelem následného srovnání s výsledky použití způsobu podle tohoto vynálezu.

Pro uskutečnění požadované separace v jediné plněné koloně je třeba za normálních komerčních podmínek 85 až 100 teoretických pater. Ethylbenzen se odebírá jako hlavový produkt, kdežto styren se získává jako spodní proud. V typickém provedení je tlak v hlavové části 70 mm Hg absolutních a ve spodní části 145 mm Hg absolutních. Při těchto tlakových podmínkách jsou teploty v hlavové části 66

°C a ve spodní 92 °C. Teplo se do kolony dodává vařákem termosyfonového typu. Typicky se jako zdroj tepla užívá nízkotlaká pára kondenzující mezi asi 115 a 130 °C. Hlavová parní frakce z kolony kondenzuje v tepelném výměníku s chladicí vodou nebo s vzdušnými žebry. Pro snížení uhlovodíkových ztrát do vakuového systému kolony se hlavový proud po kondenzaci podchladí, typicky na asi 40 až 50 °C. Pro lepší prevenci úniku uhlovodíků do vakuového systému se kolona vybavuje také kondenzátorem s ventilátorem, který ochlazuje a kondenzuje většinu zbývajícího proudu hlavové parní frakce na asi 10 °C.

Ve výše popsaném systému je pro jednotku s kapacitou 500.000 MTA (metrických tun ročně) produktového styrenu spotřeba tepla v koloně 28,5 milionů kcal/hod (113 mm Btu/hod). Pro podporu této separace je třeba též asi 54.300 kg vodní páry za hodinu a 2.970 kubických metrů za hodinu oběhové chladicí vody. Reprezentativní selektivní údaje pro simulovaná patra kolony odpovídající tomuto příkladu jsou v tabulce 1:

Tabulka 1

Patro	Teplota °C	Tlak psia	Tok z patra kgmol/hod.		Nástřik
			pára	kapalina	
93 ⁵	10,0	0,870	-	5,8	
92 ⁴	45,0	1,064	12,4	2451,7	
91 ³	65,5	1,354	2837,3	2684,0	6,0 ¹
90	66,2	1,370	3063,7	2682,9	
...					
65	76,9	1,773	3014,2	3506,9	994,1 ²
...					
4	91,6	2,755	2939,4	3555,0	
3	91,8	2,772	2940,6	3556,2	
2	91,9	2,788	2941,7	3553,8	
1	92,4	2,804	2939,3	-	

- ¹ Nástřík do patra 91 = 6,0 kgmol/hod. (únik vzduchu)
- ² Nástřík do patra 65 = 994,1 kgmol/hod.
- ³ Hlavový proud v parní fázi z patra 91 = 2837,3 kgmol/hod.
- ⁴ Kapalný proud z patra 92 = 379,0 kgmol/hod.
 Proud v parní fázi vent. z patra 92 = 12,4 kgmol/hod.
 Proud v parní fázi odebíraný z patra 93 = 6,7 kgmol/hod.
- ⁵ Proud v parní fázi z patra 93 = 6,7 kgmol/hod.
 Spodní tok = 614,4 kgmol/hod.
 Vnitřní refluxní poměr = 7,1
 Spotřeba tepla v koloně = 28,506 milionů kcal/hod.
 Patro 93 představuje kondenzátor s ventilátorem
 Patro 92 představuje hlavní kondenzátor
 Patro 91 představuje svrchní část kolony
 Patro 1 představuje odtah z vařáku

PŘÍKLAD 2

Tento příklad představuje provedení tohoto vynálezu znázorněného na obrázku 1, v němž se smíšený nástřík obsahující ethylbenzen a styrenový monomer rozdělí na dva procesní proudy pro destilaci ve dvou destilačních kolonách v kaskádě, pracujících v rozdílných tlakových a teplotních podmínkách. Tlaky v kolonách jsou takové, že kondenzační teplota v horní části jedné kolony je vyšší než teplota na spodku druhé kolony. Protože hlavová parní frakce z vysokotlaké kolony kondenzuje při teplotě vyšší než je teplota na spodku nízkotlaké kolony, může se tok této parní frakce použít jako zdroj tepla pro nízkotlakou kolonu, což má za následek překvapivé zlepšení účinnosti a synergie procesu.

V tomto příkladu podle vynálezu pracuje nízkotlaká kolona s hlavovým tlakem 36 mm Hg absolutních (0,677 psia) a tlakem na spodku kolony 100 mm Hg absolutních (1,934 psia).

Při tomto tlaku na spodku je bod varu směsné kapalné spodní frakce $82,6^{\circ}\text{C}$. Vysokotlaká kolona pracuje s hlavovým tlakem 290 mm Hg absolutních (5704 psia) a tlakem na spodku kolony 365 mm Hg absolutních. Při tomto provozním tlaku kondenzuje hlavová parní frakce z vysokotlaké kolony při $101,7^{\circ}\text{C}$, jež je pro potřeby tohoto vynálezu dostatečně vyšší než je teplota směsné kapalné spodní frakce nízkotlaké kolony ($82,6^{\circ}\text{C}$). Protože je zde potřebná tepelná hnací síla, může se použít hlavový proud s vyšším tlakem ve vařáku pro ohřev recyklovaného spodního proudu z nízkotlaké kolony. V takovém systému se tepelná energie kaskádově převádí z jedné kolony do druhé. V tomto příkladě se veškerý přiváděný nástřík dělí tak, že 47 % veškerého nástříku se uvádí do vysokotlaké kolony. Rozdělení nástříku mezi kolony se nastavuje tak, aby potřebná kondenzace hlavového proudu z vysokotlaké kolony byla v souladu s potřebným ohřevem nástříku pro nízkotlakou kolonu. Jediné teplo dodávané do tohoto dvoukolonového systému jde do vařáku vysokotlaké kolony v množství 16,58 mmkcal/hod. (65,9 mm Btu/hod). Podobně jediný významnější stupeň, kde se v tomto dvoukolonovém systému odvádí teplo, představuje chladič nízkotlaké kolony. Odhadovaná spotřeba energií a médií pro tento integrovaný systém je přiváděná vodní pára 31.600 kg/hod. a 1500 m³/hod. oběhové chladicí vody. Toto představuje 40% úspory ve spotřebě vodní páry a asi 50% úspory oběhové chladicí vody ve srovnání nároky na ohřev a chlazení v příkladu 1.

Reprezentativní selektivní údaje pro simulovaná patra nízkotlaké a vysokotlaké kolony vztahující se k tomuto příkladu jsou uvedeny níže v tabulkách II-A (nízkotlaká kolona) a II-B (vysokotlaká kolona).

Tabulka II-A (nízkotlaká kolona)

Patro	Teplota °C	Tlak psia	Tok z patra kgmol/hod.		Nástřik
			pára	kapalina	
93 ⁵	10,0	0,387	-	12,9	
92 ⁴	37,8	0,483	17,8	1268,1	
91 ³	50,0	0,677	1473,4	1332,5	3,8 ¹
90	50,8	0,691	1534,1	1334,8	
...					
65	64,3	1,040	1512,0	1739,0	524,1 ²
...					
4	81,7	1,892	1449,9	1773,1	
3	81,9	1,906	1450,6	1773,8	
2	82,1	1,920	1451,3	1772,9	
1	82,6	1,934	1450,4	-	

¹ Nástřik do patra 91 = 3,8 kgmol/hod. (únik vzduchu)

² Nástřik do patra 65 = 524,1 kgmol/hod.

³ Hlavový proud parní frakce z patra 91 = 1473 kgmol/hod.

⁴ Kapalný proud z patra 92 = 200,5 kgmol/hod.

Proud parní frakce vent. z patra 92 = 17,8 kgmol/hod.

⁵ Proud parní frakce z patra 93 = 4,8 kgmol/hod.

Spodní proud = 322,5 kgmol/hod.

Vnitřní refluxní poměr = 6,6

Přívod tepla do nízkotlaké kolony (z vysokotlaké kolony) = 14,270 milionů kcal/hod.

Tabulka II-B (vysokotlaká kolona)

Patro	Teplota °C	Tlak psia	Tok z patra kgmol/hod.		Nástřík
			pára	kapalina	
93 ⁵	10,0	5,318	-	148,9	
92 ⁴	101,7	5,511	152,8	1610,4	
91 ³	103,9	5,704	1787,1	1626,3	3,8 ¹
90	104,3	5,719	1799,2	1626,7	
...					
65	111,1	6,095	1764	2085,1	464,8 ²
...					
4	119,4	7,013	1787,9	2080,1	
3	119,5	7,028	1788,2	2080,3	
2	119,6	7,043	1788,5	2077,7	
1	120,0	7,058	1785,8	-	

¹ Nástřík do patra 91 = 3,8 kgmol/hod. (únik vzduchu)

² Nástřík do patra 65 = 464,8 kgmol/hod.

³ Hlavový proud parní frakce z patra 91 = 1787,1 kgmol/hod.

⁴ Kapalný proud z patra 92 = 172,8 kgmol/hod.

Proud parní frakce vent. z patra 92 = 152,8 kgmol/hod.

⁵ Proud parní frakce z patra 93 = 3,9 kgmol/hod.

Spodní proud = 291,9 kgmol/hod.

Vnitřní refluxní poměr = 9,4

Tepelný nárok kolony = 16,580 milionů kcal/hod.

PŘÍKLAD 3

Jak již bylo uvedeno, v závodech na výrobu styrenového monomeru (SM) dehydrogenací ethylbenzenu (EB) se ethylbenzenový nástřík typicky konvertuje z 50 % až 70 % při jednom průchodu. Nezreagovaný ethylbenzen se potom musí znovuzískat a oddělit od produktového styrenu dříve než se recykluje do reakčního systému. V reakční sekci též vznikají složky lehčí než ethylbenzen a složky těžší než styren. Tato

směs lehkých složek, ethylbenzenu, styrenu a těžkých podílů se v typickém případě uvádí do destilační soustavy pro přečištění styrenového monomeru a znovuzískání ethylbenzenu. Běžná praxe je provést toto čištění třístupňovou destilací.

Pro separaci výše uvedených složek sestává typicky destilační sekce styrenové jednotky ze tří nezávislých kolonových systémů. První kolona v řadě získává lehké složky jako je benzen a toluen (B/T kolona) a v obrázku 1 je schematicky ukázána jako kolona 550; druhá kolona slouží ke znovuzískávání nezregovaného ethylbenzenu (EB/SM kolona); a poslední kolona destiluje těžké podíly z finálního produktového styrenu (dokončovací kolona) a na obrázku 1 je uvedena jako kolona 600.

Typická tříkolonová sestava v destilační sekci styrenové jednotky poskytuje další příležitost demonstrovat překvapivé a zcela neočekávané výhody tohoto vynálezu ve srovnání s možnými alternativami konfigurací kaskádového vařáku, jež se mohou při pohledu zvenčí zdát podobnými komfiguracím podle vynálezu, ale vedou k velice odlišným výsledkům z hlediska nákladů a energetické účinnosti.

Příklady 3 a 4 ilustrují účinek použití obecné koncepce kaskádového přenosu tepelné energie z jednoho kolonového systému na druhý v běžné tříkolonové sestavě použité v destilačním úseku styrenové jednotky, ale bez nové koncepce podle vynálezu rozdělení proudu EB/SM do dvou procesních proudů pro oddělenou destilaci ve dvou destilačních kolonách EB/SM řazených kaskádově. Pro provedení v příkladu 3 se upravila běžná tříkolonová sestava pro kaskádový převod tepla z hlavové parní fáze jednotky ethylbenzen/styren (EB/SM) (což je střední kolona v obvyklé sestavě) do koncové kolony, jež odstraňuje těžké podíly (dokončovací kolona).

Teplo se v typickém případě dodává do dokončovací kolony dvěma nezávislými vařáky. První vařák, který je větší a zajišťuje větší část tepla přiváděného do kolony, pracuje

při nižší teplotě, kdežto druhý menší vařák dodává teplo při vyšší teplotě. Vyšší teplota je nutná pro stripování vyšších polymerů ze styrenového monomeru. Pro účinné stripování polymerů ze styrenu se stripování při vysoké teplotě obvykle provádí při teplotě asi 130 °C. Při této zvýšené teplotě by při destilaci styrenu kaskádové užití vařáku pro stripování zbytků spolu s dalšími proudy nebylo praktické. Větší nízkoteplotní vařák dokončovací kolony je však pro kaskádovou aplikaci vařáku vhodný. Dvě uvažované kolony (EB/SM a dokončovací kolona) by mohly mít například tyto provozní parametry:

Standardní provozní charakteristiky

	<u>Kolona EB/SM</u>	<u>Dokončovací kolona</u>
Hlavová teplota kondenzace °C)	45	45
Hlavový tlak (psia)	1,354	0,773
Teplota spodního toku (°C)	93	98
Přívod tepla do systému (mmkcal/hod)	7,3	3,4

Celkový přívod tepla potřebný pro tento dvoukolonový systém je 10,7 mmkcal/hod (7,3 + 3,4). Přívod tepla do dokončovací kolony pochází z vysokoteplotních i nízkoteplotních zdrojů. Pro získání dostatečné tepelné hnací síly pro dokončovací kolonu z hlavové parní fáze kolony EB/SM se musí zvýšit tlak v koloně EB/SM a tlak ve dokončovací koloně se musí snížit. Při stejné průtokové rychlosti nástřiku a stejném složení produktu jako ve výše uvedeném standardním případě se v dalším uvádí jeden vhodný soubor provozních podmínek pro aplikaci kaskádového ohřevu v příkladu 3.

Úprava kaskádového ohřevu

	<u>Kolona EB/SM</u>	<u>Dokončovací kolona</u>
Hlavová teplota	105	38
kondenzace (°C)		
Hlavový tlak (psia)	6,575	0,580
Teplota spodní frakce (°C)	123	96
Přívod tepla do		
systému (mmkcal/hod)	8,9	3,3
Získatelné nízkoteplotní		
teplo (mmkcal/hod)	-	2,8

V tomto případě se používá hlavová parní fáze EB/SM pro ohřev spodní frakce dokončovací kolony. Část hlavového proudu v parní fázi kondenzuje ve vařáku dokončovací kolony umístěném na spodku kolony. Zbytek parní fáze z kolony EB/SM nepoužitý v kaskádovém vařáku se uvádí do kondenzátoru s chladicí vodou. Při výše uvedených provozních podmínkách je rozdíl teplot dosažitelný pro kaskádové ohřevu přibližně 9 °C (105 °C - 96 °C). Čisté množství tepelné energie dodávané v tomto příkladu do kolon je 9,4 mmkcal/hod (8,9 + 3,3 - 2,8).

Při nezbytném vyšším provozním tlaku kolony EB/SM se zmenší množství těkavých podílů hlavních složek ethylbenzenu a styrenového monomeru, takže je zapotřebí o 20 % více energie pro dosažení stejného stupně frakcionace jako při standardním řešení (7,3 oproti 8,9 mmkcal/hod.) Zatímco tato úprava kaskádového ohřevu na jedné straně umožňuje znovuzískání energie z kolony EB/SM jejím kaskádovým převodem do dokončovací kolony, nutnost provozovat kolonu EB/SM při vyšším tlaku naopak zvyšuje potřebné množství přiváděné energie. Kaskádový ohřev vcelku v tomto příkladu přináší úsporu asi 1,3 mmkcal/hod. Při současných cenách energie to znamená roční úsporu na nákladech za energii asi 100.000 USD.

Provoz kolony EB/SM za vyšších tlaků a teplot však vyžaduje značné zvýšení rychlosti přidávání polymerizačního inhibitoru. Při vyšších teplotách nutných při úpravě kaskádového ohřevu je rychlost polymerace styrenu v EB/SM koloně 7 až 8 krát vyšší než ve standardním případě (bez kaskádového ohřevu). Jestliže se například rychlost dávkování polymerizačního inhibitoru zdvojnásobí, bude přírůstek výdajů za inhibitor přibližně stejný jako předpokládané úspory za energii vlivem kaskádového ohřevu. Kromě toho lze očekávat, že se za těchto podmínek rovněž sníží výtěžek konverzí na těžké podíly a polymery. Proto lze při celkovém hodnocení úpravy podle příkladu 3 uzavřít, že zvýšené náklady za inhibitor ruší všechny předpokládané úspory na nákladech za energii při tomto způsobu. Navíc, protože kaskádový ohřev nutně zvyšuje investiční výdaje ve srovnání se standardním provedením, výnos této úpravy kaskádového ohřevu zřejmě nemůže překročit prahové hodnoty požadované pro ospravedlnění tohoto způsobu energetické úspory. Proto příklad 3 odradí odborníky od pokusů zařadit technologii kaskádového ohřevu do běžného systému destilace EB/SM.

PŘÍKLAD 4

Druhou možnou úpravu kaskádového ohřevu v běžném destilačním systému EB/SM představuje ohřev první kolony v destilační sestavě (kolona B/T) hlavovou parní fází z kolony EB/SM. Tepelný nárok první kolony (kolona pro odstranění benzenu a toluenu) představuje jen 10 % celkové energie dodávané do destilačního úseku. Při malých tepelných nárocích kolony B/T nelze v typickém případě ospravedlnit dodatečné investice do kaskádového ohřevu. Kromě toho, protože nástřík do této první kolony obsahuje rozpuštěné lehké plyny, není praktické snížení tlaku v této koloně. Snížení tlaku v této koloně má za následek značné zvýšení

ztráty uhlovodíků ve vakuovém systému kolony. Při normální teplotě spodního toku kolony B/T kolem 100 °C je kaskádový ohřev obtížný, ledaže by zdroj tepla měl teplotu kolem 108-110 °C. I zde má provoz kolony EB/SM při této zvýšené hlavové teplotě za následek značný vzrůst rychlosti polymerace styrenu. Podobně jako při úpravě dokončovací kolony popsané dříve v příkladu 3 zruší výdaje za větší množství inhibitoru polymerace jakékoliv energetické úspory. Ani zde nelze z ekonomických důvodů za normálních okolností ospravedlnit kaskádový ohřev benzen-toluenové kolony hlavovým proudem z kolony EB/SM. Stejně jako v příkladu 3 odradí příklad 4 odborníky od pokusů zařadit technologii kaskádového ohřevu do běžného systému destilace EB/SM.

Pro odborníky je zjevné, že na výše popsaném zařízení a způsobu jeho užití lze provést další změny a modifikace bez překročení rozsahu tohoto vynálezu a je úmyslem přihlašovatele, aby veškerý obsah výše podaného popisu vynálezu byl interpretován v ilustrativním a nikoliv v omezujícím smyslu. Konkrétně, třebaže různá provedení tohoto vynálezu se popisovala ve vztahu k separaci ethylbenzenu od styrenového monomeru ve styrenové jednotce vyrábějící styren dehydrogenací ethylbenzenu, zde popsané zařízení a způsob mohou mít podobně výhodné použití v případě dalších směsí ethylbenzenu a styrenu stejně jako při separaci jiných uhlovodíkových směsí, v nichž složky vykazují přibližně shodné těkavosti s důsledky v jejich obtížném rozdělení destilací.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

(původní- pro informaci Úřadu)

1. Zařízení pro destilační separaci první uhlovodíkové sloučeniny z uhlovodíkové směsi sestávající hlavně z uvedené první uhlovodíkové sloučeniny a druhé uhlovodíkové sloučeniny s podobnou těkavostí,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje:

a. první a druhé destilační zařízení pro destilaci alespoň části uvedené uhlovodíkové směsi za rozdílných tlakových a teplotních podmínek, přičemž jedno z uvedených destilačních zařízení zahrnuje destilační kolonu s vyšším tlakem a připojený zdroj tepelné energie, a druhé destilační zařízení zahrnuje destilační kolonu s nižším tlakem a připojený zdroj tepelné energie;

b. dělič tekutin pro rozdělení proudu uvedené uhlovodíkové směsi do uvedeného prvního a druhého procesního proudu;

c. první a druhé potrubí pro dopravu uvedeného prvního a druhého podílu do destilačních kolon uvedeného prvního a druhého destilačního zařízení;

d. třetí potrubí pro dopravu hlavového proudu z kolony, odtaženého z horní části této destilační kolony s vyšším tlakem na místo tepelné výměny;

e. zařízení pro výměnu tepla v uvedeném místě tepelné výměny, v němž si uvedený hlavový proud z kolony vyměňuje teplo se spodním proudem kolony odtaženým z nižší části destilační kolony s nižším tlakem, tak aby se zvýšila teplota spodního proudu kolony; a

f. zařízení pro recyklaci uvedeného ohřátého spodního proudu z kolony do destilační kolony s nižším tlakem.

2. Zařízení podle nároku 1, v y z n a č u j í c í

s e t í m, že uvedené zařízení pro dělení tekutin též zahrnuje regulační zařízení pro regulaci průtoku, umožňující regulovat kvantitativní poměr uvedeného prvního a druhého procesního proudu.

3. Zařízení podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené zařízení pro výměnu tepla v uvedeném místě výměny tepla zahrnuje vařák.

4. Zařízení podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zdroj tepelné energie spojený s každou destilační kolonou zahrnuje vařák.

5. Zařízení podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též zahrnuje čtvrté potrubí pro recyklaci alespoň části uvedeného hlavového proudu z kolony z uvedeného místa výměny tepla do destilační kolony s vyšším tlakem.

6. Soustava k výrobě přečištěného styrenového monomeru z ethylbenzenového nástřiku dehydrogenací a následnou separací, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedená soustava zahrnuje:

a. dehydrogenační reaktor plněný dehydrogenačním katalyzátorem a mající jednak vstup do dehydrogenačního reaktoru, jednak výstup z dehydrogenačního reaktoru;

b. dělič za výstupem z uvedeného dehydrogenačního reaktoru v přímočarém uspořádání sloužící pro rozdělení proudu tekutiny z výstupu uvedeného dehydrogenačního reaktoru do prvního a druhého podílu;

c. první potrubí napojené na uvedené dělicí zařízení pro přívod uvedeného prvního podílu do první destilační kolony;

d. druhé potrubí napojené na uvedené dělicí zařízení pro přívod uvedeného druhého podílu do druhé destilační kolony;

e. zařízení pro kaskádový ohřev spojené s uvedenou druhou destilační kolonou, přičemž uvedené zařízení pro kaskádový ohřev zahrnuje: zařízení pro odtažení spodního proudu z druhé kolony a to z její spodní části; zařízení pro uvedení odtaženého spodního proudu do tepelného kontaktu s proudem tekutiny vyšší teploty za vzniku ohřátého spodního proudu; a zařízení pro následné vrácení uvedeného ohřátého spodního proudu do uvedené druhé destilační kolony; a

f. třetí potrubí pro přívod hlavového proudu z první kolony, a to z horní části uvedené první destilační kolony do uvedeného zařízení pro kaskádový ohřev, kde slouží jako druhý proud vyšší teploty.

7. Systém podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též obsahuje třetí destilační kolonu umístěnou v přímočarém uspořádání mezi uvedeným dehydrogenačním reaktorem a uvedeným dělicím zařízením, za účelem oddělení styrenu a ethylbenzenu z výtoků dehydrogenačního reaktoru od lehčích složek.

8. Systém podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též obsahuje čtvrtou destilační kolonu umístěnou v přímočarém uspořádání po technologickém proudu za uvedenou první a druhou destilační kolonou, za účelem oddělení styrenového monomeru od těžších uhlovodíkových složek.

9. Systém podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené dělicí zařízení obsahuje regulační zařízení pro regulaci průtoku, umožňující regulovat kvantitativní poměr prvního a druhého podílu.

10. Systém podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též obsahuje čtvrté potrubí pro vrácení prvního podílu uvedeného hlavového proudu, přicházejícího z

uvedeného zařízení pro kaskádový ohřev jako zpětný tok do uvedené první destilační kolony.

11. Systém podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též obsahuje páté potrubí pro recyklování druhého podílu uvedeného hlavového proudu přicházejícího z uvedeného zařízení pro kaskádový ohřev jako recyklovaný proud do uvedeného dehydrogenačního reaktoru.

12. Způsob oddělení styrenového monomeru ze smíšeného uhlovodíkového proudu sestávajícího hlavně ze styrenu a ethylbenzenu zahrnující stupně:

a. rozdělení uvedeného smíšeného uhlovodíkového proudu do prvního a druhého podílu;

b. destilace uvedeného prvního podílu v první destilační koloně tak, aby vznikl částečně přečištěný styren jako spodní proud z první kolony a aby vznikl hlavový proud z první kolony sestávající převážně z ethylbenzenu;

c. destilace uvedeného druhého podílu v druhé destilační koloně tak, aby vznikl částečně přečištěný styren jako spodní proud z druhé kolony a aby vznikl hlavový proud z druhé kolony sestávající převážně z ethylbenzenu; a

d. ohřev recyklovaného podílu uvedeného spodního proudu z druhé kolony tepelným kontaktem s uvedeným hlavovým proudem z první kolony tak, aby došlo k ochlazení a alespoň částečné kondenzaci uvedeného hlavového proudu z první kolony a k následnému vrácení ohřátého spodního proudu z druhé kolony do spodní části uvedené druhé kolony.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též zahrnuje stupeň recyklace alespoň části ochlazeného a alespoň částečně kondenzovaného hlavového proudu z první kolony do uvedené první destilační kolony.

14. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedená první destilační kolona se provozuje při vyšších tlacích a vyšších teplotách než uvedená druhá destilační kolona.

15. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se první destilační kolona provozuje při tlacích v rozmezí asi 5-9 psia ve spodní části kolony až asi 4-7 psia v horní části kolony a uvedená druhá destilační kolona se provozuje při tlacích v rozmezí asi 1-3 psia ve spodní části kolony do asi 0,4-1,5 psia v horní části kolony.

16. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že: a. se uvedená první destilační kolona provozuje v provozních podmínkách, při nichž je ve spodní části kolony tlak v rozmezí asi 5-9 psia a teplota asi 110 °C - 130 °C a v horní části kolony je tlak asi 4-7 psia a teplota asi 90 °C - 110 °C; a b. uvedená druhá destilační kolona se provozuje v provozních podmínkách, při nichž je ve spodní části kolony tlak v rozmezí asi 1-3 psia a teplota asi 70 °C - 95 °C a v horní části kolony je tlak asi 0,4-1,5 psia a teplota asi 40 °C - 70 °C.

17. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že objemový množstevní poměr uvedeného prvního podílu k uvedenému druhému podílu je v rozmezí asi 90:10 až 10:90.

18. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že objemový množstevní poměr uvedeného prvního podílu k uvedenému druhému podílu je v rozmezí asi 60:40 až až 40:60.

19. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též zahrnuje nad uvedeným stupněm rozdělení proti technologickému proudu stupeň destilační, který slouží k odstranění prakticky všech lehkých složek z uvedeného smíšeného uhlovodíkového proudu.

20. Způsob podle nároku 19, v y z n a č u j í c í s e t í m, že též zahrnuje destilační stupeň po technologickém proudu za uvedenou první a druhou destilační kolonou pro oddělení v podstatě všech těžších uhlovodíkových složek z uvedeného přečištěného styrenu.

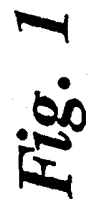


Fig. 1