Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 825466

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 17.05.79 (21) 2767392/23-04

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 30.04.81. Бюллетень № 16

Дата опубликования описания 04.05.81

(51) М. Кл.[3]
C 07 C 2/58
C 07 C 15/02

(53) УДК 547.534.1(088.8)

(72) Авторы изобретения: В. С. Смирнов, Е. С. Нефедов, В. П. Зуев, Ю. Г. Золотарева, А. А. Устинов и И. А. Кузьмин

(71) Заявитель: Воронежский филиал Государственного проектного и научно-исследовательского института промышленности синтетического каучука

# (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

1

Изобретение относится к области нефтехимического синтеза и может быть использовано при производстве этилбензола алкилированием бензола этиленом в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса.

Известен способ получения этилбензола алкилированием бензола этиленом [1].

Однако в способе получения и выделения этилбензола не предусмотрен вывод из системы образующихся при алкилировании парафиновых углеводородов (преимущественно гексана). Большое накопление и рецикл парафиновых углеводородов с возвратным бензолом в алкилатор является причиной образования дополнительного количества смол, что приводит к увеличению расходных коэффициентов по бензолу и этилену.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является способ получения этилбензола, включающий алкилирование бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия, отделение целевого продукта ректификацией от непрореагировавшего бензола и углеводородных примесей, азеотропную осушку смеси исходного бензола с непрореагировавшим бензолом и углеводородными примесями, с выделением осушенного бензола, рециркулируемого на алкилирование, и фракции, содержащей воду, углеводородные примеси и бензол, которую подвергают конденсации с получением углеводородного и водного слоев.

2

В данном способе бензольный слой подвергают ректификации в дополнительной колонне, с выделением углеводородных примесей, которые выводят из системы, а кубовый остаток объединяют с осушенным бензолом и направляют на алкилирование [2].

Установка дополнительной ректификационной колонны для выделения парафиновых углеводородов требует допол-

нительных капитальных и эксплуатационных затрат. Кроме того, в ректификационной колонне азеотропной осушки содержание углеводородных примесей в кубовом остатке 0,2 вес.% при их концентрации в дистилляте 5-6 вес.%. При работе без орошения такое разделение невозможно. Содержание влаги в осушенном бензоле, подаваемом на алкилирование, данным способом предусмотрено в количестве 0,01 вес.%. Такая высокая концентрация влаги в осушенном бензоле приводит к снижению селективности процесса и перерасходу катализатора (хлористого алюминия и хлористого этила). Вследствие высокого содержания парафиновых углеводородов в возвратном бензоле и относительно низкой их концентрации в выводимой из системы фракции, расход бензола при выводе из системы парафиновых углеводородов составляет 48,3 кг/т этилбензола.

Цель изобретения - снижение расхода бензола и катализатора.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения этилбензола, включающем алкилирование бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия, отделение целевого продукта ректификацией от непрореагировавшего бензола и углеводородных примесей, азеотропную осушку смеси исходного бензола с непрореагировавшим бензолом и углеводородными примесями, с выделением осушенного бензола, рециркулируемого на алкилирование и фракции, содержащей воду, углеводородные примеси и бензол, которую подвергают конденсации с получением водного и углеводородного слоев, последний рециркулируют на азеотропную осушку и, после достижения в нем углеводородных примесей 15-50 вес.%, несконденсированные пары, содержащие углеводородные примеси, подают на абсорбционное выделение.

На чертеже изображена технологическая схема способа получения этилбензола.

По линиям 1, 2, 3 в колонну 4 азеотропной осушки подают соответственно бензол со склада, возвратный бензол и углеводородную часть дистиллята указанной колонны. По линии 5 осушенный бензол направляют в алкилатор 6, куда также по линии 7 и 8 вводят катализаторный комплекс и этилен. Алкилат по линии 9 отводят в колонну 10 выделения возвратного бензола, кубовый остаток которой по линии 11 подают в колонну 12 выделения этилбензола-ректификата. Этилбензол выводят на дальнейшую переработку по линии 13, а кубовый продукт колонны по линии 14 направляют в колонну 15 выделения полиалкилбензолов, дистиллят, которой по линии 16 возвращают в алкилатор 6, а кубовый остаток частично по линии 17 выводят из системы, а частично по линии 18 подают на орошение абсорбера 19.

По линии 20 пары из колонны 4 азеотропной осушки направляют в конденсатор 21, где в качестве хладоагента используют оборотную воду, и по линии 22 в конденсатор 23, где в качестве хладоагента применяют захоложенную воду. Сконденсированные углеводороды и воду по линии 24 подают в отстойник 25, из которого воду по линии 26 выводят из системы, а углеводороды по линии 3 возвращают в колонну 4. Несконденсированные пары по линии 27 направляют в абсорбер 19, а насыщенный абсорбент выводят из системы по линии 28.

В период пуска установки пары, выходящие из колонны 4 по линии 20, полностью конденсируют в конденсаторах 21 и 23, и практически весь конденсат по линии 3 возвращают в колонну. С верхней части колонны в это время отбирают лишь небольшое количество воды по линии 26. Во время работы колонны 4 в период пуска "на себя", т.е. с практически полным возвратом сконденсированных паров, в циркулируемом контуре (колонна 4, конденсаторы 21 и 23, сборник 25, колонна 4) происходит накопление парафиновых углеводородов. Время работы колонны "на себя" определяется емкостью аппаратов и трубопроводов в циркулирующем контуре, числом тарелок в колонне 4 и составляет 30-150 г. После достижения концентрации парафиновых углеводородов в осушенном бензоле 0,24 вес.% уменьшают расходы хладоагента на конденсаторы 21 и 23 и несконденсированные пары начинают подавать в абсорбер 19, куда также направляют по линии 18 абсорбент.

Концентрация парафиновых углеводородов в циркулирующем контуре и подаваемых в абсорбер по линии 27 несконденсированных парах в момент включения в работу абсорбера и во время

последующей работы определяется эффективностью колонны 4 азеотропной сушки, и эта концетрация будет тем выше, чем больше разделяющая способность (число тарелок) колонны. Оптимальная концентрация парафиновых углеводородов в дистилляте колонны азеотропной осушки (технологический поток 31) 15-50 вес.%, при этом концентрация парафиновых углеводородов после двух ступеней конденсации в несконденсированных парах перед абсорбером составляет 27,2-66,8 вес.%.

При концентрации парафиновых углеводородов 0,24 и 0,25 вес.% в осушенном бензоле и алкилате соответственно, на 1 т подаваемого со склада бензола образуется при алкилировании бензола этиленом $\frac{2,24x0,0025-(1+0,5)x0,0024}{0,5}$ x x1000= 4 кг парафиновых углеводородов, при этом в промышленных условиях соотношение бензол со склада: возвратный бензол : алкилат составляет 0,5:1:2,24. При содержании в дистилляте колонны азеотропной осушки 15 вес.% парафиновых углеводородов с указанным количеством парафиновых углеводородов выводят из системы $\frac{100-272}{27,2}$ ·4 = = 10,7 кг бензола. Потери бензола при выводе из системы парафиновых углеводородов составляют 10,7x0,785= =8,4 кг/т этилбензола, а 0,785 т - расход бензола на получение 1 т этилбензола.

При снижении концентрации парафиновых углеводородов в дистилляте колонн азеотропной осушки до 10 вес.% их содержания в несконденционированных парах при двух ступенях конденсации составляет 18,2 вес.%, а потери бензола при выводе парафиновых углеводородов 14,1 кг/т этилбензола, т.е. потери бензола возрастают на 14,1-8,4= =5,7 кг/т этилбензола.

При увеличении концентрации парафиновых углеводородов в дистилляте колонны азеотропной осушки до 60 вес.% их концентрации в несконденсированных парах перед абсорбером составит 74 вес.%, а потери бензола 1,1 кг/т этилбензола, т.е. при увеличении концентрации парафиновых углеводородов на 10% (50-60), потери бензола снижаются на 1,5-1,1=0,4 кг/т этилбензола. Снижение потерь бензола на 0,4 кг/т этилбензола при выводе парафиновых углеводородов не компенсирует увеличение потерь бензола при алкилировании, так как одновременно возрастает содержание парафиновых углеводородов в осушенном бензоле до 0,3-0,4 вес.% и снижается селективность алкилирования. Кроме того, возрастает расход хлористого алюминия.

Примеры 1-3 поясняют данный способ.

Номера аппаратов и технологических потоков, указанные в примерах, соответствуют номерам аппаратов и потоков, приведенным на чертеже. Различие в исходных данных для примеров 1-3 заключается только в числе тарелок для колонны 4 азеотропной осушки.

В табл. 1 приведены режимные показатели работы аппаратов, в табл.2, 3 и 4 - составы технологических потоков при различном числе тарелок 36, 35 и 40 соответственно в колонне 4 азеотропной осушки.

В табл. 5 приводятся основные показатели процесса, имеющие непосредственное отношение к сущности предлагаемого способа и показатели, характеризующие процесс.

Таблица 1

| Аппарат | Температура, °С при числе тарелок в колонне азеотропной осушки, шт | | | Давление, ати при числе тарелок в колонне азеотропной осушки, шт | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 35 | 40 | 30 | 35 | 40 |
| Колонна 4 | | | | | | |
| верхняя часть | 76 | 74,5 | 73 | 0 | 0 | 0 |
| кубовая часть | 86 | 86,5 | 87 | 0,09 | 0,10 | 0,11 |
| Алкилатор 6 | 135 | 135 | 135 | 3 | 3 | 3 |

Продолжение табл. 1

| Аппарат | Температура, °С при числе тарелок в колонне азеотропной осушки, шт | | | Давление, ати при числе тарелок в колонне азеотопной осушки, шт | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 35 | 40 | 30 | 35 | 40 |
| Колонна 10 | | | | | | |
| верхняя часть | 80 | 80 | 80 | 0 | 0 | 0 |
| кубовая часть | 157 | 157 | 157 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Колонна 12 | | | | | | |
| верхняя часть | 136 | 136 | 136 | 0 | 0 | 0 |
| кубовая часть | 195 | 195 | 195 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Колонна 15 | | | | Остаточное давление, мм рт.ст. | | |
| верхняя часть | 90 | 90 | 90 | 30 | 30 | 30 |
| кубовая часть | 190 | 190 | 190 | 100 | 100 | 100 |
| Абсорбер 19 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| Конденсатор 21: | | | | | | |
| поступающие пары | 76 | 74,5 | 73 | 0 | 0 | 0 |
| выходящий конденсат | 40 | 40 | 40 | 0 | 0 | 0 |
| поступающий хладоагент | 20 | 20 | 20 | 1 | 1 | 1 |
| выходящий хладоагент | 27 | 27 | 27 | 1 | 1 | 1 |
| Конденсатор 23 | | | | | | |
| поступающие пары | 40 | 40 | 40 | 0 | 0 | 0 |
| выходящий конденсат | 22 | 22 | 22 | 0 | 0 | 0 |
| поступающий хладоагент | 8 | 8 | 8 | 1 | 1 | 1 |
| выходящий хладоагент | 15 | 15 | 15 | 1 | 1 | 1 |
| Отстойник 25 | 35 | 35 | 35 | 0 | 0 | 0 |

Таблица 2

| Номера технологических потоков | Составы технологических потоков, вес.% | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Парафиновые углеводороды | Бензол | Этилбензол | Полиалкилбензолы | Смола | Вода | Этилен | Этан | Хлористый алюминий | Хлористый этил |
| 1 | 0,1 | 99,81 | – | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 2 | 0,44 | 99,07 | 0,4 | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 3 | 15 | 84,91 | – | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 5 | 0,24 | 99,508 | 0,25 | – | – | 0,002 | – | – | – | – |
| 7 | – | 61,2 | – | 12,2 | – | – | – | – | 20 | 6,6 |
| 8 | – | – | – | – | – | – | 99,9 | 0,1 | – | – |
| 9 | 0,25 | 54,21 | 31,00 | 14,0 | 0,5 | 0,04 | – | – | – | – |
| 11 | 0,02 | 0,10 | 67,87 | 30,91 | 1,10 | – | – | – | – | – |
| 13 | 0,03 | 0,15 | 99,82 | – | – | – | – | – | – | – |
| 14 | – | – | 0,5 | 96,08 | 3,42 | – | – | – | – | – |
| 16 | – | – | 0,52 | 99,08 | 0,4 | – | – | – | – | – |
| 18 | – | – | – | 20 | 80 | – | – | – | – | – |
| 20 | 15,35 | 84,25 | – | – | – | 0,4 | – | – | – | – |
| 22 | 20,2 | 79,3 | – | – | – | 0,5 | – | – | – | – |
| 24 | 14,99 | 84,62 | – | – | – | 0,39 | – | – | – | – |
| 26 | – | – | – | – | – | 100 | – | – | – | – |
| 27 | 27,2 | 72,2 | – | – | – | 0,6 | – | – | – | – |
| 28 | 10 | 26,54 | – | 12,65 | 50,60 | 0,2 | – | – | – | – |

Таблица 3

| Номера технологических потоков | Составы технологических потоков, вес.% | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Парафиновые углеводороды | Бензол | Этилбензол | Полиалкилбензолы | Смола | Вода | Этилен | Этан | Хлористый алюминий | Хлористый этил |
| 1 | 0,1 | 99,81 | – | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 2 | 0,44 | 99,07 | 0,4 | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 3 | 32,5 | 67,41 | – | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 5 | 0,24 | 99,508 | 0,25 | 12,2 | – | 0,002 | – | – | – | – |
| 7 | – | 61,2 | – | 12,2 | – | – | – | – | 20 | 6,8 |
| 8 | – | – | – | – | – | – | 99,9 | 0,1 | – | – |
| 9 | 0,25 | 54,21 | 31,00 | 14,0 | 0,5 | 0,04 | – | – | – | – |
| 11 | 0,02 | 0,10 | 67,87 | 30,91 | 1,10 | – | – | – | – | – |
| 13 | 0,03 | 0,15 | 99,82 | – | – | – | – | – | – | – |
| 14 | – | – | 0,5 | 96,08 | 3,42 | – | – | – | – | – |
| 16 | – | – | 0,52 | 99,08 | 0,4 | – | – | – | – | – |
| 18 | – | – | – | 20 | 80 | – | – | – | – | – |
| 20 | 32,8 | 66,8 | – | – | – | 0,4 | – | – | – | – |
| 22 | 39,0 | 60,5 | – | – | – | 0,5 | – | – | – | – |
| 24 | 32,49 | 67,12 | – | – | – | 0,39 | – | – | – | – |
| 26 | – | – | – | – | – | 100 | – | – | – | – |
| 27 | 48,1 | 51,3 | – | – | – | 0,6 | – | – | – | – |
| 28 | 10 | 10,67 | – | 15,84 | 63,34 | 0,15 | – | – | – | – |

825466

Таблица 4

| Номера технологических потоков | Составы технологических потоков, вес.% | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Парафиновые углеводороды | Бензол | Этилбензол | Полиалкилбензолы | Смола | Вода | Этилен | Этан | Хлористый алюминий | Хлористый этил |
| 1 | 0,1 | 99,81 | – | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 2 | 0,44 | 99,07 | 0,4 | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 3 | 50 | 49,91 | – | – | – | 0,09 | – | – | – | – |
| 5 | 0,24 | 99,508 | 0,25 | – | – | 0,002 | – | – | – | – |
| 7 | – | 61,2 | – | 12,2 | – | – | – | – | 20 | 6,6 |
| 8 | – | – | – | – | – | – | 99,1 | 0,1 | – | – |
| 9 | 0,25 | 54,21 | 31,00 | 14,0 | 0,5 | 0,04 | – | – | – | – |
| 11 | 0,02 | 0,10 | 67,87 | 30,91 | 1,10 | – | – | – | – | – |
| 13 | 0,03 | 0,15 | 99,82 | – | – | – | – | – | – | – |
| 14 | – | – | 0,5 | 96,08 | 3,42 | – | – | – | – | – |
| 16 | – | – | 0,52 | 99,08 | 0,4 | – | – | – | – | – |
| 18 | – | – | – | 20 | 80 | – | – | – | – | – |
| 20 | 50,2 | 49,4 | – | – | – | 0,4 | – | – | – | – |
| 22 | 58,0 | 41,5 | – | – | – | 0,5 | – | – | – | – |
| 24 | 49,99 | 49,62 | – | – | – | 0,39 | – | – | – | – |
| 26 | – | – | – | – | – | 100 | – | – | – | – |
| 27 | 66,8 | 32,6 | – | – | – | 0,6 | – | – | – | – |
| 28 | 10 | 4,88 | – | 17,01 | 68,02 | 0,09 | – | – | – | – |

Таблица 5

| Показатели | Предлагаемый способ, пример | | | Известный |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | |
| Число тарелок в колонне азеотропной осушки (4), шт | 30 | 35 | 40 | - |
| Температура в верхней части колонны, °С | 76 | 74,5 | 73 | - |
| Температура абсорбции, °С | 10 | 10 | 10 | - |
| Концентрация парафиновых углеводородов, вес.%: | | | | |
| в бензоле со склада (линия 1) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,83 |
| в возвратном бензоле (линия 2) | 0,44 | 0,44 | 0,44 | 1,4-1,75 |
| в осушенном бензоле (линия 5) | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,2 |
| в дистилляте колонны азеотропной осушки (линия 20) | 15 | 32,5 | 50 | 5-6 |
| в несконденсированных парах перед абсорбером (линия 27) | 27,2 | 48,1 | 66,8 | - |
| в насыщенном абсорбенте (линия 28) | 10 | 10 | 10 | - |
| Концентрация воды в осушенном бензоле, вес.% (линия 5) | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,01 |
| Расход бензола при выводе из системы парафиновых углеводородов, кг/т этилбензола | 8,4 | 3,3 | 1,5 | 48,3 |
| Расход хлористого алюминия, кг/т этилбензола | 7 | 7 | 7 | 9 |

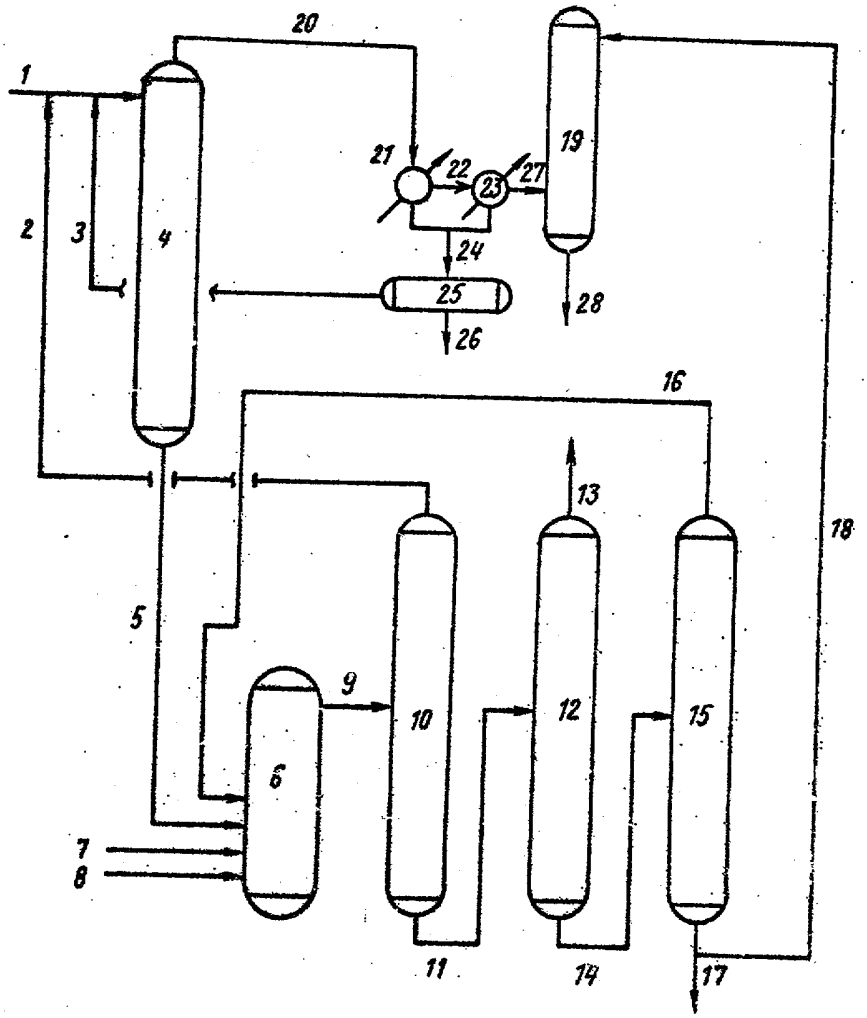
## Формула изобретения

Способ получения этилбензола, включающий алкилирование бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия, отделение целевого продукта ректификацией от непрореагировавшего бензола и углеводородных примесей, азеотропную осушку смеси исходного бензола с непрореагировавшим бензолом и углеводородными примесями, с выделением осушенного бензола, рециркулируемого на алкилирование, и фракции, содержащей воду, углеводородные примеси и бензол, которую подвергают конденсации с получением углеводородного и водного слоев, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что с целью снижения расхода бензола и катализатора, углеводородный слой рециркулируют на азеотропную осушку и после достижения содержания в нем углеводородных примесей 15-50 вес.% несконденсированные пары, содержащие углеводородные примеси, подают на абсорбционное выделение.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Далин М. А. и др. Алкилирование бензола олефинами. М., Госхимиздат, 1957, с.30.

2. Авторское свидетельство СССР № 284985, кл. С 07 С 3/50, 1968 (прототип).




Составитель Л. Боброва
Редактор Лушникова Техред А. Ач Корректор Е. Стец
Заказ 2365/27 Тираж 443 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений иоткрытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, г. Ужгород, 4