

В настоящее время стирол производят:

) Дегидрированием этилбензола

) Дегидратацией 1-фенилэтанола в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола

**Условия проведения реакции дегидратации
1-фенилэтанола**

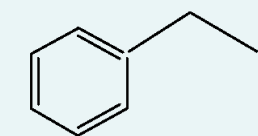
Фазовое состояние реакционного потока	Паро-газовая смесь
Гидродинамический режим реактора	Вытеснения с неподвижным слоем катализатора
Тепловой режим реактора	Адиабатический
Катализатор	Активный оксид алюминия
Температура, °С	250 ÷ 320
Рабочее давление, атм	не более 1,6
Разбавление сырья	Водой до 10 моль на 1 моль 1-ФЭТ
Содержание 1-ФЭТ в сырье, %-мас. (основная примесь метилфенилкетон)	~ 80
Конверсия 1-ФЭТ, %	не менее 90
Селективность по стиролу, %-мол.	96 ÷ 98

Условия проведения реакции дегидрирования этилбензола

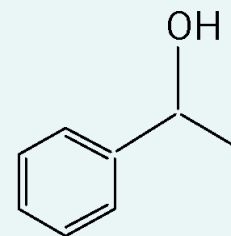
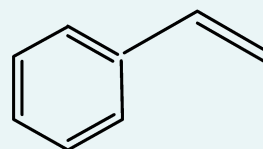
Фазовое состояние реакционного потока	Паро-газовая смесь
Гидродинамический режим реактора	Вытеснения с неподвижным слоем катализатора
Тепловой режим реактора	Адиабатический или изотермический
Катализатор	На основе оксида железа
Температура, °С	540 ÷ 620
Рабочее давление, атм	Близкое к атмосферному
Разбавление сырья	Водой до 10 - 15 моль на 1 моль ЭБ
Содержание ЭБ в сырье, %-мас.	~ 100
Конверсия ЭБ, %	60 - 75
Селективность по стиrolу, %-мол.	85 – 95 (основные побочные продукты бензол и толуол)

Вопрос:

каким способом производят
основное количество стирола?



Этилбензол

-H₂1-фенилэтанол
(метилфенилкарбинол)-H₂O

Стирол

По данной технологии

в мире ~ **80 %**в России ~ **70 %**

АО «Салаватнефтеоргсинтез»

ОАО «Нижекамскнефтехим»

ЗАО «Сибур-Химпром»

ОАО «Ангарский завод полимеров»

ОАО «Пластик»

По данной технологии

в мире ~ **20 %**в России ~ **30 %**

ОАО «Нижекамскнефтехим»

Суммарное производство стирола:

~ **26** млн. тонн/год (в мире)~ **0,60** млн. тонн/год (в России)

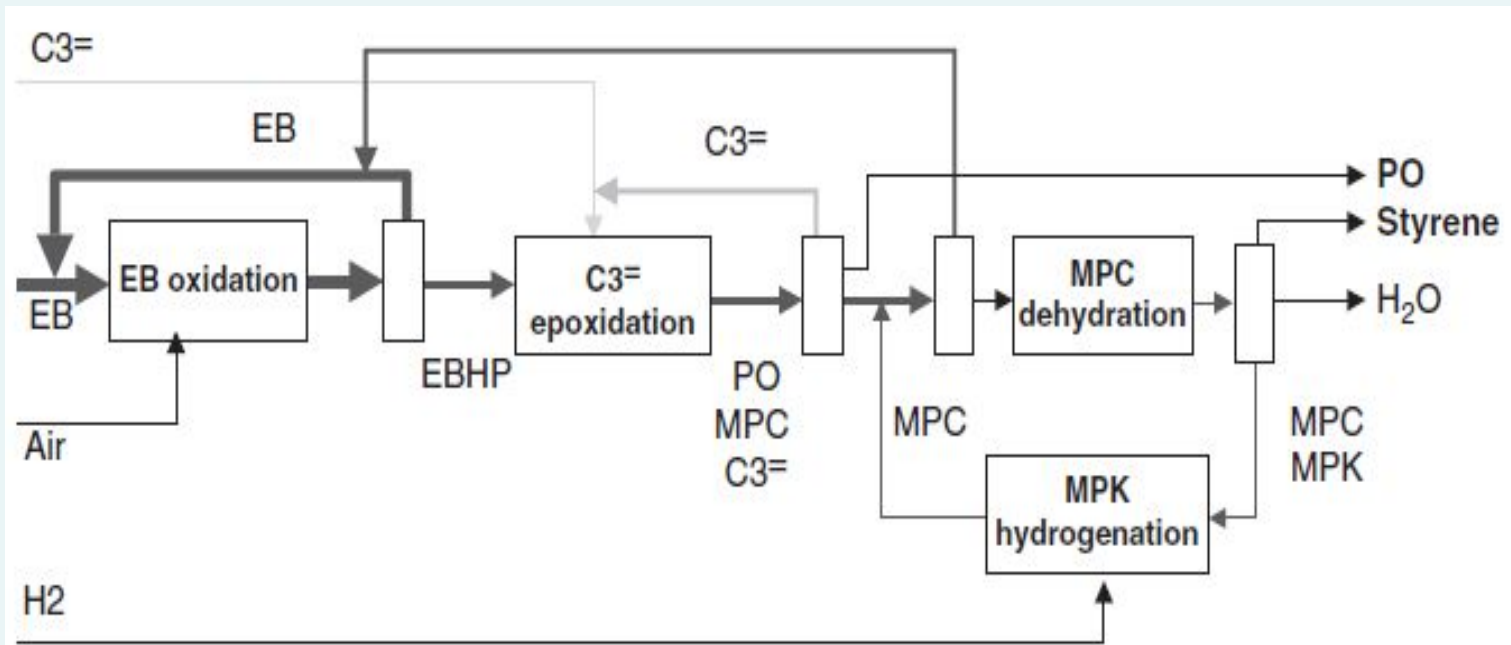


FIGURE 13.2 Simplified process flow scheme for the SMPO process.

I стадия. Жидкофазное некаталитическое окисление этилбензола (ЭБ) кислородом воздуха, с получением в качестве основного продукта альфа-гидропероксида этилбензола (α -ГПЭБ)

II СТАДИЯ. ЖИДКОФАЗНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ПРОПИЛЕНА ГИДРОПЕРОКСИДОМ ЭТИЛБЕНЗОЛА, С ОБРАЗОВАНИЕМ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА (ОП) И 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА

III СТАДИЯ. ПАРОФАЗНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА ДО СТИРОЛА:

IV стадия. Жидкофазное каталитическое гидрирование метилфенилкетона, образующегося в качестве побочного продукта на первой и второй стадиях, до 1-фенилэтанола

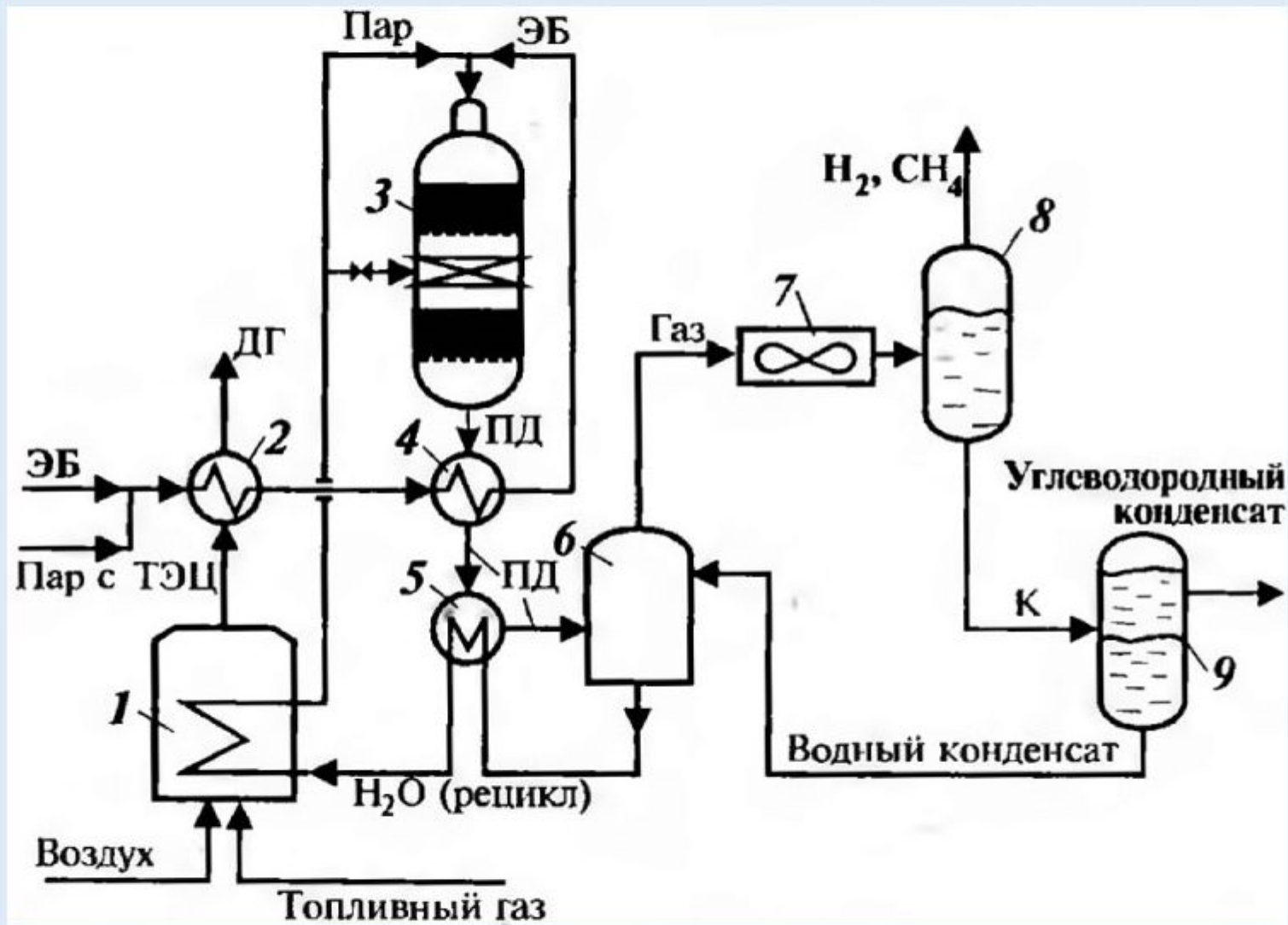


Рис.1. Схема дегидрирования этилбензола в стирол:

1 - пароперегревательная печь; 2 - испаритель этилбензола; 3 - реактор дегидрирования; 4 - подогреватель этилбензола; 5 - подогреватель воды; 6 - пенный аппарат; 7 - воздушный холодильник; 8- сепаратор; 9 - разделитель фаз. Поток: ЭБ - этилбензол (свежий рецикл); H_2, CH_4 - горючие газы в топливную сеть; ДГ - дымовые газы; К - конденсат; ПД - продукты дегидрирования.

Конструкция реакторов для дегидрирования этилбензола

Рис. 6.3. Реактор адиабатического типа для дегидрирования этилбензола:

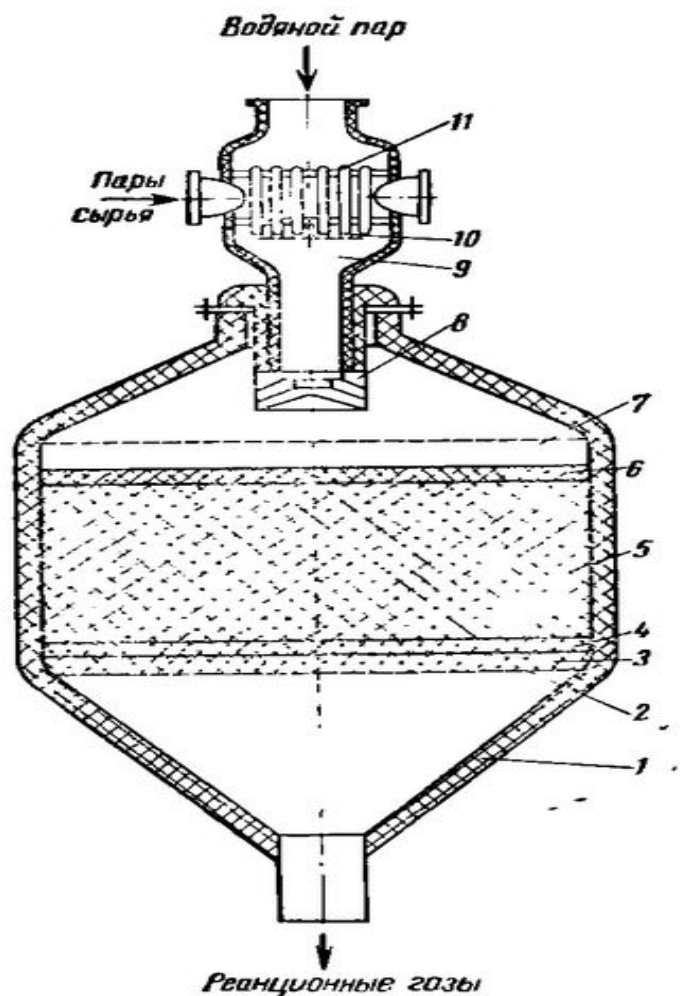
1 — корпус; 2, 7 — решетки; 3, 4, 6 — слои насадки; 5 — катализатор; 8 — распределительное устройство; 9 — смесительное устройство; 10 — сопла; 11 — трубы.

подвод теплоты, необходимой для проведения эндотермической реакции в агрегатах большой единичной мощности.

В адиабатических реакторах теплота подводится с перегретым паром в большем количестве по сравнению с трубчатыми реакторами. Это позволяет сооружать агрегаты практически неограниченной единичной мощности.

Адиабатический реактор, применяемый для дегидрирования этилбензола (рис. 6.3), — это аппарат цилиндрической формы с коническими крышкой и днищем, изготовленный из углеродистой стали и футерованный огнеупорным материалом. На решетке 2 находятся два слоя насадки 3 и 4 и стационарный слой катализатора 5 высотой 1,5—1,8 м. Диаметр реактора около 4 м, высота цилиндрической части около 2,5 м, общая высота 7,5 м.

При дегидрировании в одну ступень перегретый пар с температурой около 750°C и смесь паров этилбензола с водяным паром при 560°C поступают в верхнюю часть реактора. После смесительного устройства 9 и распределительного устройства 8



Вопрос:

Для чего в систему добавляют
водяной пар?

Аппарат шахтного типа со сплошным слоем катализатора, не имеющий поверхности теплообмена.

Водяной пар, вводимый в реактор с этилбензолом, является:

- 1) инертным разбавителем (эквивалентно снижению общего давления, что в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна смещает равновесие в целевом направлении);
- 2) Внутренним теплоносителем (реакция эндотермическая);
- 3) Препятствует дезактивации катализатора продуктами уплотнения (коксообразованию)

Без разбавления водой

Температура, К	700	800	900	1000
Равновесная степень превращения ЭБ	0,055	0,21	0,53	0,83

При 900 К

Мольное соотношение вода : ЭБ	0	5	10	20
Равновесная степень дегидрирования	0,53	0,77	0,85	0,9

Достоинства реактора:

простота конструкции, малая материалоемкость, небольшие капитальные затраты.

Недостатки реактора:

- существенное охлаждение смеси (600-620 °С на входе в слой катализатора и 540-570 °С на выходе);
- смещение равновесия в сторону обратной реакции и снижение в связи с этим скорости и селективности процесса;
- в единичном адиабатическом реакторе достигается степень превращения этилбензола 40 %.

Как устранить недостатки?

Решение:

Каскад из двух отдельных реакторов адиабатического типа с промежуточным подогревом реакционной смеси. Охладившуюся в первом аппарате смесь до подачи во второй реактор подогревают перегретым паром до 600-630 °С. В этом случае условия приближаются к изотермическому процессу, что способствует более полному протеканию целевой реакции дегидрирования.

или:

Один реактор с двумя контактными ступенями и промежуточным подогревом между ними.

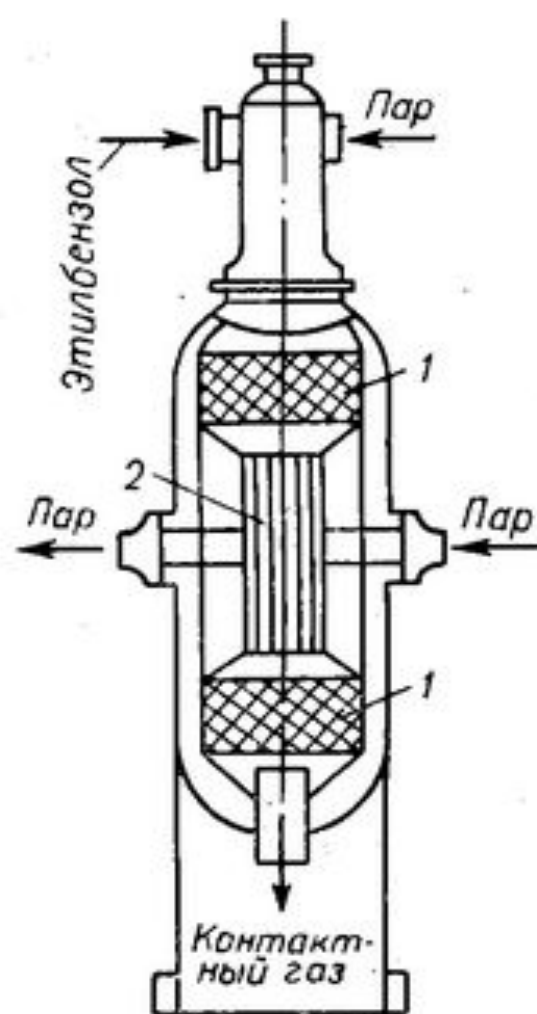
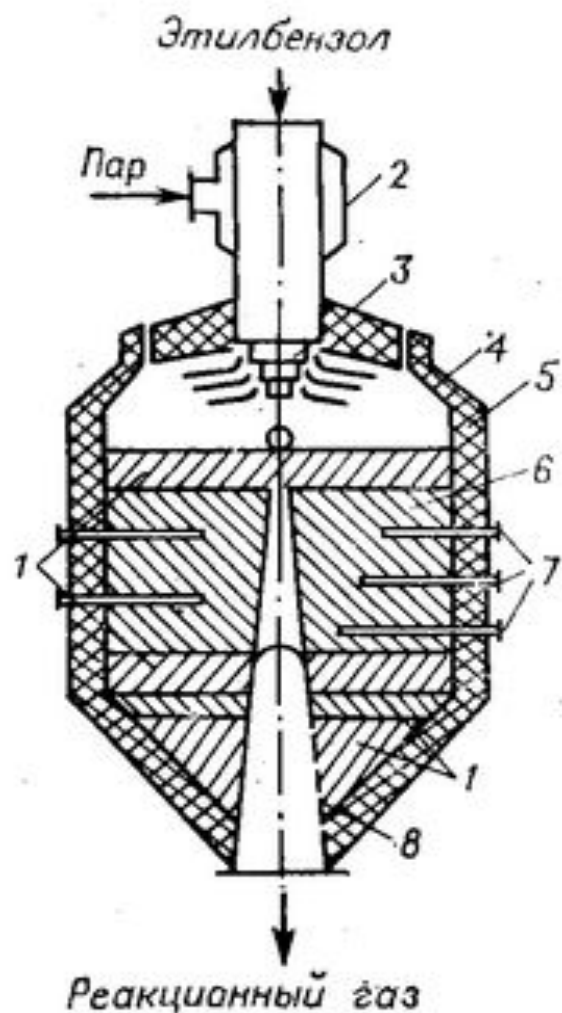


Рис. 38. Реактор дегидрирования этилбензола в стирол:

1 — инертная насадка; 2 — смеситель газов; 3 — распределитель газов по сечению; 4 — корпус; 5 — футеровка; 6 — слой катализатора; 7 — гильзы для термопар; 8 — перфорированный элемент.

Рис. 39. Реактор дегидрирования этилбензола с промежуточным подогревом реакционной смеси:

1 — катализатор; 2 — межступенчатый подогреватель.

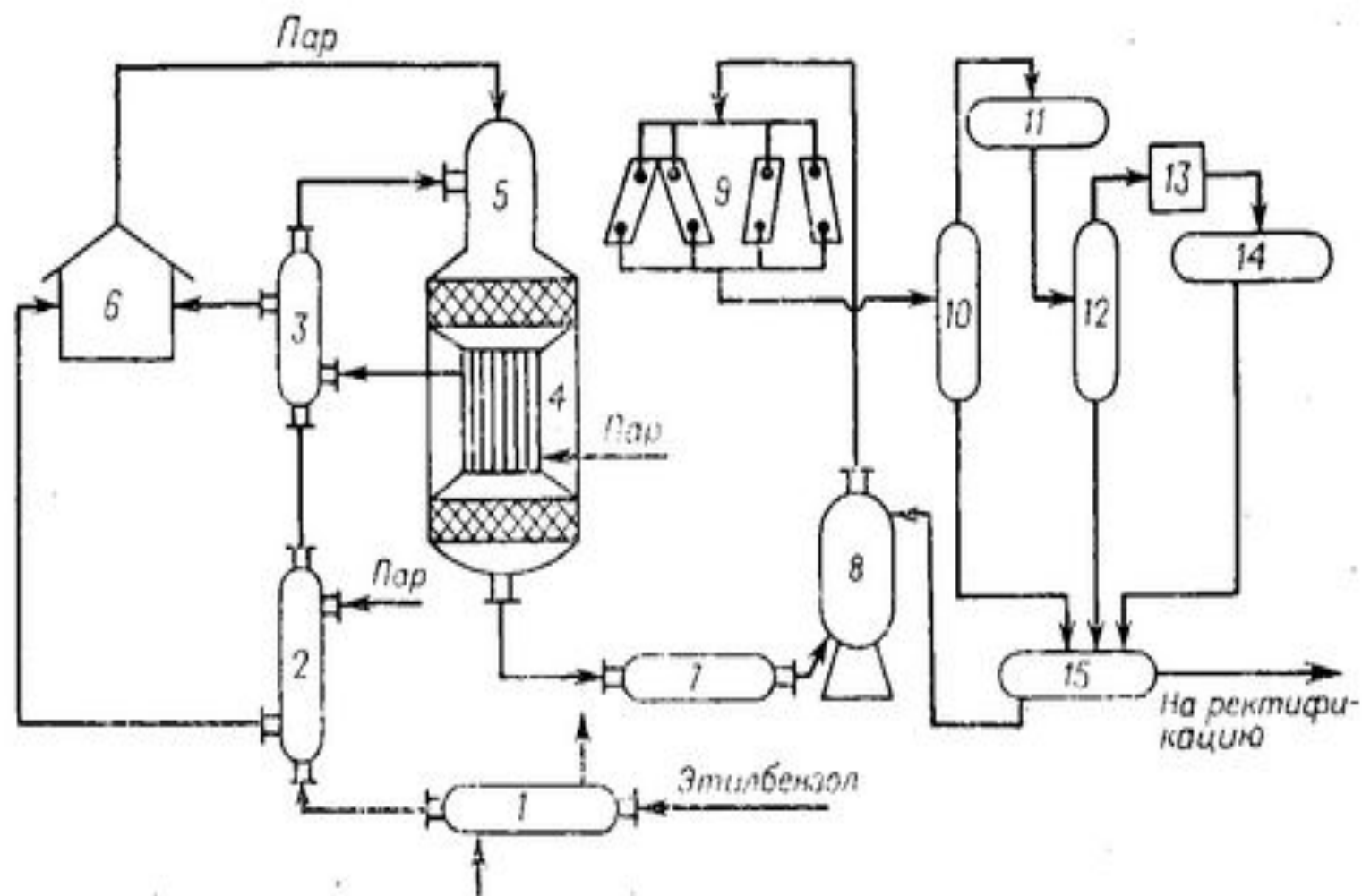


Рис. 40. Технологическая схема дегидрирования этилбензола в стирол в двухступенчатом реакторе с промежуточным подогревом контактного газа:

1 — теплообменник; 2 — испаритель; 3 — перегреватель; 4 — межступенчатый перегреватель; 5 — реактор; 6 — пароперегревательная печь; 7 — котел-утилизатор; 8 — пенный аппарат; 9 — воздушный конденсатор; 10, 12 — сепараторы; 11 — водяной конденсатор; 13 — компрессор; 14 — рассольный конденсатор; 15 — отстойник.

При дегидрировании в одну ступень перегретый пар с температурой около 750°C и смесь паров этилбензола с водяным паром при 560°C поступают в верхнюю часть реактора. После смесительного устройства 9 и распределительного устройства 8 смесь при 640°C проходит через слой катализатора сверху вниз. Реакционные газы выходят из нижней части реактора с температурой около 590°C . Таким образом, в одноступенчатом адиабатическом реакторе процесс дегидрирования протекает с отклонениями от оптимальной температуры до 50°C .

В целях приближения температурных условий дегидрирования в адиабатических реакторах к условиям в изотермических реакторах процесс осуществляют в несколько ступеней с дополнительным подогревом контактного газа в выносных перегревателях после каждой ступени. Так, при двухступенчатом дегидрировании контактный газ после первой ступени подогревается до температуры, при которой парогазовая смесь поступала в первую ступень. За счет применения двухступенчатого дегидрирования конверсия этилбензола повышается до 60% при селективности 86%.



First & Secondary Reactors, 304H SS
& Alloy 800
Image 2 of 5

CLOSE X

Изотермический реактор дегидрирования этилбензола

Reactors used in dehydrogenation of ethylbenzene include both adiabatic and isothermal designs. Adiabatic reactors are the most widely used, especially in the United States. Isothermal reactors have found favor in Europe with several producers. With the newer catalysts conversions of 60 to 75% and selectivities of 85 to 95% are possible with either reactor type.²

Adiabatic Reactor System

Adiabatic reactors for styrene production, as is the case for many other adiabatic units, are staged so that reheating of the reaction mix can be accomplished either by direct contact of additional steam or by means of a superheated-steam exchanger. Two separate reactors or single reactors with separate beds and the necessary internals for adding reheating steam may be used.

Superheated steam at around 830°C is mixed with preheated ethylbenzene (~530°C). The ethylbenzene can be heated to the lower temperature in a heat exchanger along with a portion of the steam to be charged. The higher temperature superheated steam is heated in a direct-fired furnace. It is important to avoid heating the ethylbenzene alone to higher temperatures and allowing it to have excessive contact time in the transfer line to the reactor, for ethylbenzene will undergo cracking reactions and reduce the yield of styrene.

Most adiabatic reactors are radial reactors, which are essential for low pressure-drop operation. Since the volumetric flow increases as reaction proceeds due to the increase in moles, the flow is directed from the inside of the annular bed radially outward.

Isothermal Reactor

Two major types of isothermal reactors for styrene production have been described.^{2,9} The Lurgi reactor uses 20,000 to 30,000 tubes, 1 to 2-1/2 in. (2.5 to 6.4 cm) diameter and 8 to 10 ft (2.4 to 3 m) lengths packed with catalyst and surrounded by flowing molten salt solution of carbonates of

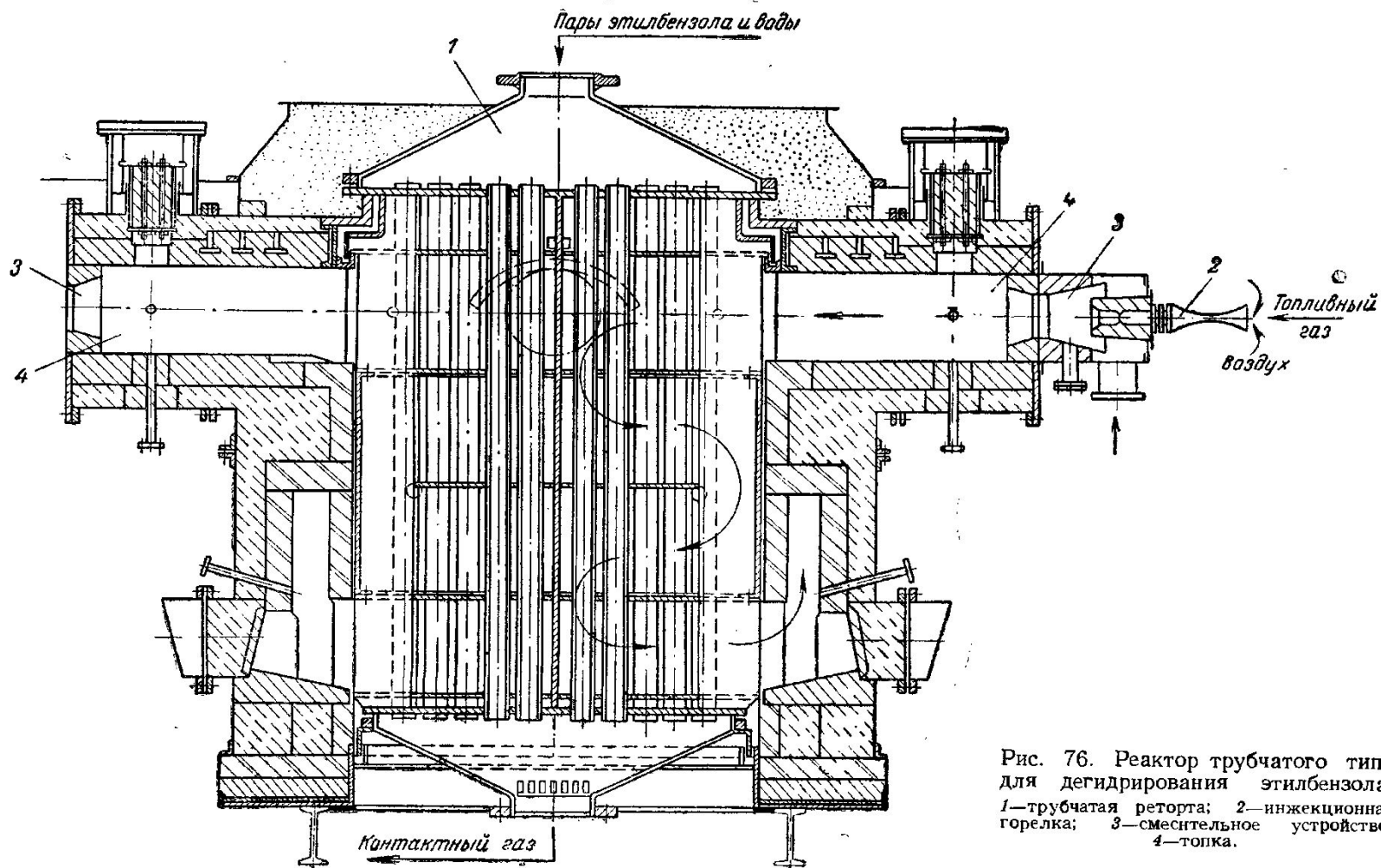


Рис. 76. Реактор трубчатого типа для дегидрирования этилбензола:
 1—трубчатая реторта; 2—инжекционная горелка;
 3—смесительное устройство; 4—топка.

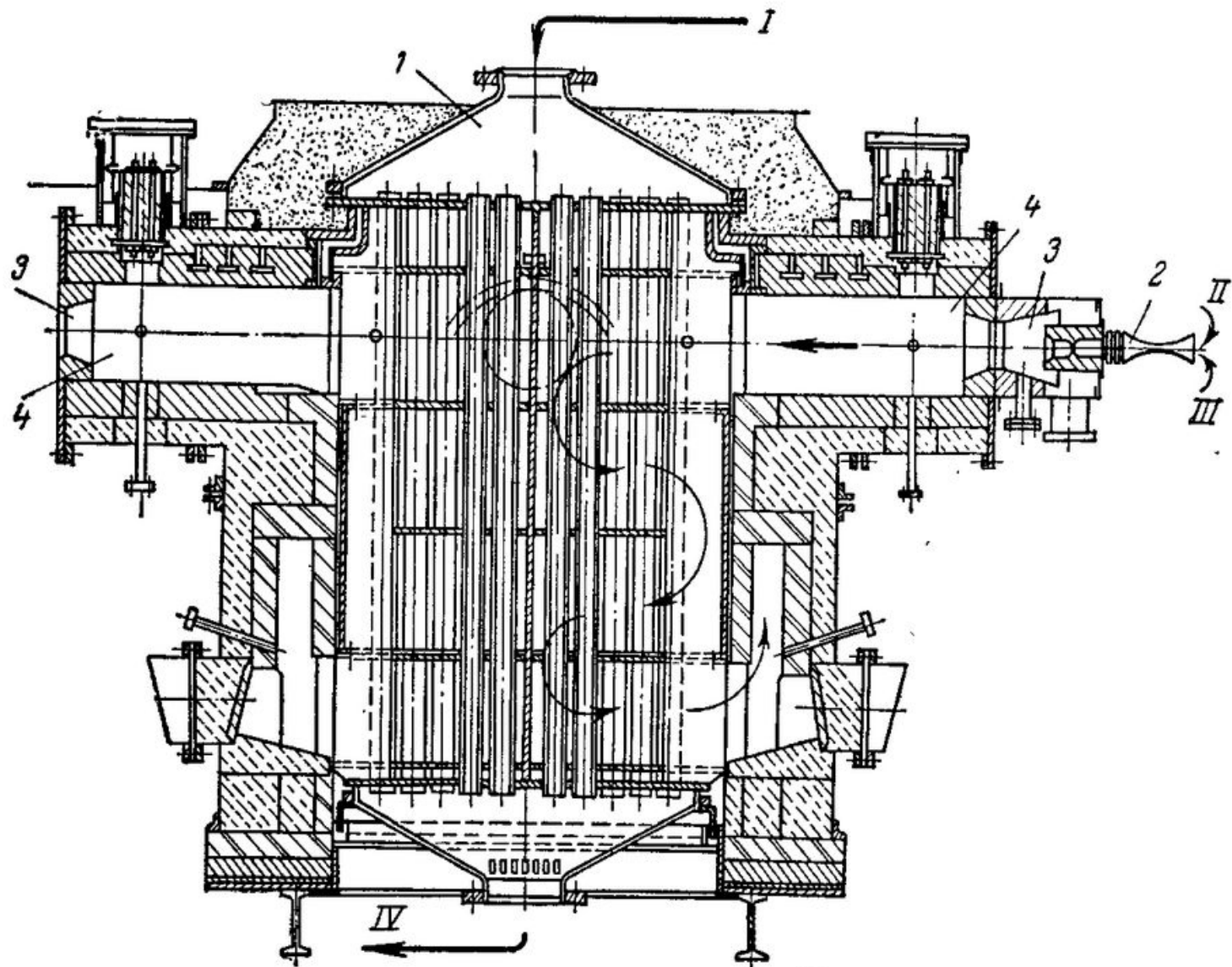


Рис. VII. 5. Реактор трубчатого типа для дегидрирования этилбензола:
 1 — трубчатая реторта; 2 — инъекционная горелка; 3 — смешительное устройство;
 4 — топка; I — пары этилбензола и воды; II — топливный газ; III — воздух; IV — контактный газ.

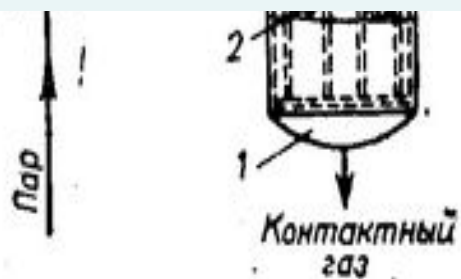
Изотермический трубчатый реактор

Достоинства

-) Близкий к изотермическому профиль температуры;
-) Высокая селективность по целевому продукту и высокая степень превращения реагента (**за счет чего?**)
-) Снижение энергозатрат (**за счет чего?**)

Недостатки:

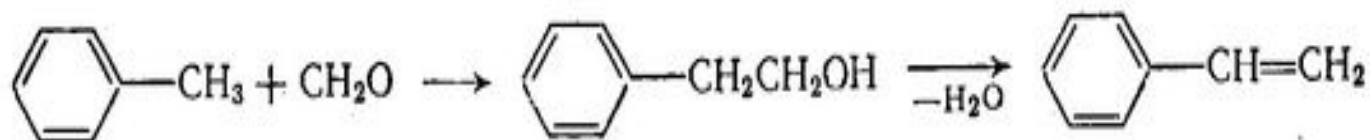
- 1) Сложность конструкции;
- 2) Высокая металлоемкость;
- 3) Высокие капитальные затраты (**за счет чего?**)



Метод получения стирола дегидрированием этилбензола связан с большим расходом греющего пара на стадии дегидрирования и выделения стирола. В настоящее время разработан метод совместного

получения стирола и окиси пропилена, а также метод окислительного дегидрирования этилбензола. Большой интерес представляет два новых метода получения стирола из толуола:

1) конденсация толуола с формальдегидом с последующей дегидратацией спирта в стирол:



2) окислительная димеризация толуола в стильбен с последующим диспропорционированием с этиленом в стирол:

