



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 03 602 T2 2005.06.23**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 209 140 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 03 602.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 204 467.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.06.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 15/46**

C07C 5/333, B01J 8/06

(30) Unionspriorität:

718601 22.11.2000 US

(73) Patentinhaber:

Fina Technology, Inc., Houston, Tex., US

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 40221 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

Butler, James R., Houston, Texas 77059, US;

Merrill, James T., Katy, Texas 77449, US;

**Jacobsen, Adrian M., Baton Rouge, Louisiana
70817, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Styrol durch Dehydrierung von Ethylbenzol sowie Anlage die in diesem Verfahren verwendet werden kann**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft die Dehydrierung von Ethylbenzol zur Herstellung von Styrol und insbesondere die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol in einem Rohrreaktor, der einen länglichen spiraligen Mischabschnitt beinhaltet.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zur Herstellung von Styrol wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von etwa 540 bis 660 °C unter nahezu atmosphärischen oder sogar subatmosphärischen (unter atmosphärischen Druck liegenden) Druckbedingungen durchgeführt. In der Regel wird ein Ethylbenzol-wasserdampf-Einsatzmaterial mit einem Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol von vielleicht 7 oder 8 oder sogar höher in einem adiabatischen Dehydrierreaktor über einen Dehydrierkatalysator wie Eisenoxid geleitet. Der Dehydrierreaktor kann verschiedene Konfigurationen aufweisen, einschließlich eines Radialströmungsreaktors, wie in US-A-5,358,698 von Butler et al. offenbart wird, oder eines linearen oder Rohrreaktors, wie in US-A-4,287,735 und US-A-4,549,032, beide von Moeller et al., offenbart wird. Wie beispielsweise in der genannten US-A-4,549,032 von Moeller et al. offenbart wird, wird in einem Rohrreaktor, der eine Vielzahl von Reaktionsrohren enthält, die durch ein heißes geschmolzenes Salzbad erhitzt werden, ein Dehydrierkatalysator auf Eisenoxidbasis verwendet.

[0003] Noch ein anderes Reaktorsystem für die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zur Herstellung von Styrol ist in der US-A-6,096,937 von Butler et al. offenbart. In dem System von Butler et al. umfasst ein Reaktorsystem eine Ofenstruktur, die eine Vielzahl innerer Reaktorrohre beinhaltet, die einen Dehydrierkatalysator enthalten, und das in einem Modus mit aufsteigender Wärme arbeiten. Hier beinhaltet das Reaktorsystem gasbefeuerte Heizer, die das Innere des Ofens auf eine Temperatur aufheizen, die zur Dehydrierung geeignet ist, um die Temperatur innerhalb der Reaktorrohre durch Zufuhr von Wärme, die entlang der Länge der Rohre variiert, auf die gewünschte Höhe zu bringen.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol in einem Rohrreaktor zur Verfügung gestellt. Bei der Durchführung der Erfindung wird ein Einsatzmaterial, das Ethylbenzol und Wasserdampf enthält, dem Einlass eines Rohrreaktors zugeführt, der einen Dehydrierkatalysator enthält. Der Rohrreaktor wird unter Temperaturbedingungen betrieben, die wirksam sind, um

in Gegenwart des Dehydrierkatalysators die Dehydrierung von Ethylbenzol mit der damit verbundenen Produktion von Styrol zu bewirken. Innerhalb des Reaktors strömt das Einsatzmaterial durch mindestens einen Teil des Reaktors entlang eines spiraligen Strömungswegs, der sich in Längsrichtung des Reaktors erstreckt. Das resultierende Styrolprodukt wird dann aus einem nachgeordneten oder Auslassabschnitt des Reaktors gewonnen. Vorzugsweise befindet sich der spiralige Strömungsweg, durch den das Einsatzmaterial geleitet wird, mindestens in der Nähe der Einlassseite des Reaktors, und mindestens ein Teil des spiraligen Strömungswegs enthält einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erstreckt sich ein spiraliger Strömungsweg durch einen größeren Teil des länglichen Rohrreaktors, und mindestens ein wesentlicher Teil des spiraligen Strömungswegs enthält einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator. Das Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol des Einsatzmaterials beträgt etwa 10 oder weniger und liegt insbesondere im Bereich von etwa 5 bis 6. Die Erfindung ist insbesondere auf ein (nicht-adiabatisches) Verfahren mit variabler Wärme anwendbar, bei dem dem Rohrreaktor Wärme von außen zugeführt wird, um eine Wärmemenge zu liefern, die entlang der Länge des Rohrreaktors variiert.

[0005] In einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Einsatzmaterial, das Ethylbenzol und Wasserdampf enthält, einer Vielzahl von Rohrreaktoren zugeführt, die sich im Inneren eines Dehydrierreaktorgefäßes befinden. Die Rohrreaktoren sind in paralleler Beziehung zueinander angeordnet, wobei die Rohrreaktoren seitlich voneinander beabstandet und von der Innenwand des Reaktionsgefäßes beabstandet sind. Die Rohrreaktoren weisen jeweils eine Mischstufe auf, die einen sich in Längsrichtung erstreckenden helixförmigen Prallkörper umfasst, der einen spiraligen Strömungsweg zum Mischen des Ethylbenzols und Wasserdampfs in dem Reaktor zur Verfügung stellt. Das Innere des Reaktionsgefäßes wird durch ein gasbefeuertes oder andere geeignete Heizsysteme aufgeheizt, um eine Heizzone außerhalb des Rohrreaktors zu liefern, um eine Wärmemenge zu liefern, die entlang der Längen der Rohrreaktoren variiert. Die zugeführte Mischung aus Ethylbenzol und Wasserdampf strömt durch die parallelen Rohrreaktoren in Kontakt mit einem teilchenförmigen Dehydrierkatalysator in dem Reaktor unter Temperaturbedingungen, die aus der von außen zugeführten Wärme resultieren, die wirksam sind, um in Gegenwart des Dehydrierkatalysators die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol herbeizuführen. Nach der Dehydrierreaktion wird das Styrolprodukt durch Auslässe, die sich nachgeordnet zu dem Dehydrierkatalysator befinden, aus den Rohrreaktoren gewonnen.

[0006] In einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Reaktionssystem zur katalytischen Reaktion ei-

ner Vielzahl von Reaktanden in einem Einsatzmaterialstrom bereitgestellt. Das Reaktionssystem umfasst eine Vielzahl paralleler, länglicher Rohrreaktoren mit Einlass- und Auslassseiten. Ein Einlassverteiler ist mit den Rohrreaktoren verbunden, um den Einlassseiten der Rohrreaktoren eine Mischung von Reaktanden zuzuführen. Die Reaktoren beinhalten einen Mischabschnitt in der Nähe ihrer Einlassseiten, wobei jeder Reaktor mindestens einen statischen Prallkörper in einer länglichen helixförmigen Konfiguration umfasst, die einen spiralförmigen Strömungsweg umfasst. Ein Reaktionsabschnitt in jedem der Rohrreaktoren befindet sich nachgeordnet zu dem am Anfang liegenden Mischabschnitt und umfasst ein Bett aus Katalysatorpartikeln. Ein Auslassverteiler ist mit der Auslassseite der Rohrreaktoren verbunden und ist wirksam, um Reaktionsprodukt aus den Rohrreaktoren zu einem geeigneten Gewinnungssystem zu führen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0007] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung eines Reaktors, der eine Vielzahl von Rohrreaktoren zur Verwendung zur Durchführung der vorliegenden Erfindung beinhaltet.

[0008] [Fig. 2](#) ist eine perspektivische Ansicht eines statischen Mischers, der zwei Gewindegänge helixförmiger Prallkörper beinhaltet, in der Teile weggelassen sind.

[0009] [Fig. 3](#) ist eine perspektivische Ansicht einer modifizierten Form eines statischen Mischers, der zwei Gewindegänge helixförmiger Prallkörper beinhaltet.

[0010] [Fig. 4](#) ist eine schematische Darstellung einer Form von Rohrreaktor, die mit einem am Anfang liegenden spiralförmigen Mischabschnitt konfiguriert ist.

[0011] [Fig. 5](#) ist eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform der Erfindung, die mehrere beabstandete Mischstufen beinhaltet.

[0012] [Fig. 6](#) ist eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform der Erfindung, die helixförmige Prallkörper beinhaltet, die sich durch eine wesentliche Länge des Rohrreaktors erstrecken.

[0013] [Fig. 7](#) ist eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen Styrolselektivität und Ethylbenzolumwandlung für ein die vorliegende Erfindung beinhaltendes Verfahren im Vergleich mit einem relativ linearen Mischsystem zeigt.

[0014] [Fig. 8](#) ist eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen Styrolselektivität und dem Wasserdampf-zu-Kohlenwasserstoff-Verhältnis für die beiden in [Fig. 7](#) abgebildeten Systeme zeigt.

[0015] [Fig. 9](#) ist eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen Ethylbenzolumwandlung und Reaktionstemperatur für die beiden Verfahrensmodi zeigt, die in [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) zu sehen sind.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung kann unter Verwendung von Rohrreaktoren mit jeder geeigneten Konfiguration durchgeführt werden. Ein Rohrreaktor des in dem genannten Patent von Moeller et al. offenbarten Typs kann somit verwendet werden. Die Erfindung wird vorzugsweise jedoch unter Verwendung von Rohrreaktoren durchgeführt, die in einem elektrisch beheizten oder gasbefeuerten Ofen verwendet werden, der im Modus mit variabler Wärme arbeitet, wie in US-A-6,096,937 von Butler et al, offenbart ist, und die Erfindung wird in Bezug auf diese Reaktorkonfiguration beschrieben. Der Reaktor kann somit in einem Reaktor mit aufsteigender Wärme betrieben werden, wie in der genannten US-A-6,096,937 von Butler et al. beschrieben ist, oder kann als adiabatischer Reaktor mit relativ konstanter Wärme betrieben werden. Ungeachtet der Betriebsart des Systems beinhalten die Reaktorrohre einen helixförmigen Mischabschnitt mit spiralförmiger Strömung, wie nachfolgend detaillierter beschrieben wird.

[0017] Zuerst wird auf [Fig. 1](#) Bezug genommen, in der eine schematische Darstellung eines Ethylbenzolreaktors mit aufsteigender Wärme gezeigt ist, der als mit einer Reaktionskammer offenbart ist, die durch einen äußeren Mantel **11** definiert ist, und der einen Einlassverteiler **12** und einen Auslassverteiler **13** aufweist. Eine Zuführungsleitung **14** ist mit dem Einlassverteiler **12** verbunden, um ein Ethylbenzol-Wasserdampf-Einsatzmaterial zuzuführen, und eine Produktströmungsleitung **15**, die Styrol und nichtumgesetztes Ethylbenzol und Wasserdampf enthält, ist mit dem Auslassverteiler **13** verbunden.

[0018] Der zentrale Abschnitt des Ethylbenzolreaktors schließt einen Ofen **11** ein, in dem sich eine Reihe von Reaktorströmungsrohren **16** befindet, die parallel mit dem Einlassverteiler **12** verbunden sind. Die offene Bohrung jedes Rohrs **16** ist für den Einlassverteiler **12** frei, damit das Ethylbenzol-Wasserdampf-Einsatzmaterial durch Leitung **14** in Einlassverteiler **12** eintreten und durch Rohre **16** hindurch in Auslassverteiler **13** übertreten kann. Obwohl in dieser schematischen Zeichnung nur drei Reaktorrohre offenbart sind, würde in der tatsächlichen Durchführung normalerweise eine große Vielzahl derartiger Rohre in dem Reaktor bereitgestellt. Eine Vielzahl von Brennern **18** befindet sich im Oberteil des Ofenmantels. Brennerrohre **18** sind mit einer Quelle für Brennstoff verbunden, wie Erdgas, Wasserstoff oder anderem brennbaren Gas, das mittels Brennstoffeinlassleitung **17**, die mit Heizer-elementen **18** in Verbind-

ung steht, bereitgestellt wird. Eine Verbrennungsproduktabgasleitung **19** führt durch die Wand von Kammer **11**, um die Verbrennungsprodukte von den Flammen der Düsen **24** der Heizer Elemente wegzutragen. Es kann auch mittels einer separaten Sauerstoffzuführungsleitung oder Luftzuführungsleitung eine Sauerstoffquelle zur Verfügung gestellt werden, die separat mit Brennerrohren **18** verbunden sein kann oder vor dem Eintreten in Leitung **17** durch eine Mischerbox geführt werden kann, wo Luft oder Sauerstoff mit dem gasförmigen Brennstoff gemischt werden können.

[0019] In dem typischen Betrieb wird durch Einlassleitung **14** ein Ethylbenzoleinsatzmaterial (eine Mischung aus Ethylbenzol und Wasserdampf) zur Verfügung gestellt und strömt in die Reaktorrohre **16**. Die Innenräume der Reaktorrohre **16** können vollständig oder teilweise mit einem geeigneten EB-Dehydrierkatalysator gefüllt sein. Fachleute werden geeignete Dehydrierkatalysatoren kennen, die erfindungsgemäß vorteilhaft verwendet werden können. Das Ethylbenzoleinsatzmaterial strömt von Einlasskopf **12** durch Rohre **16** und über den gewählten Katalysator, wo es Dehydrierung erfährt, um das resultierende Styrolprodukt zu produzieren.

[0020] Gleichzeitig mit der Zuführung des Ethylbenzoleinsatzmaterials strömt die gasförmige Mischung aus Brennstoff und Sauerstoffquelle durch Leitung **17** und in Heizerdüsen **24**. Beim Hochfahren des Reaktors wird eine Zündquelle zur Verfügung gestellt, und das Gas passiert kontinuierlich Düsen **24** und verbrennt, wenn es die Düsen verlässt. Durch einen geringen experimentellen Aufwand können die speziellen Düsengrößen ermittelt werden, die zum Erhalten eines thermischen Reaktors mit aufsteigender Wärme verwendet werden. Wenn Ethylbenzol somit in Leitung **14** eintritt und durch Kammereinlasskopf **12** in Reaktorrohre **16** gelangt, wird es über den Dehydrierkatalysator geleitet, der in den Reaktorrohren **16** enthalten ist, und wird infolge des Verbrauchs des gasförmigen Brennstoffs einem ansteigenden Niveau der Wärmezufuhr ausgesetzt. Obwohl gasförmiger Brennstoff erwünscht ist, kann natürlich auch ein flüssiger Brennstoff verwendet werden, der durch das Sauerstoffquellengas an einem Punkt vor dem Eintreten in Leitung **17** zerstäubt werden kann. Andere konventionelle Düse-Heizer-Anordnungen können mit unterschiedlichen Brennstoffquellen verwendet werden. Es ist zudem möglich, dass anstelle einer chemisch angetriebenen Wärmezufuhr elektrische Heizelemente als Ersatz verwendet werden können, die in der Wärmeerzeugung von dem Einlassende des Reaktors bis zu dem Auslassende des Reaktors variieren, um die zunehmende Wärmezufuhr für den Reaktor zu erhalten. Ein Fachmann kann somit die gasbefeuerten Heizer **18** mit zunehmendem Wärmeausstoß in Richtung des Endes der Heizelemente, die zu dem Auslassende des Reaktorrohres **16** gehö-

ren, durch elektrische Heizelemente ersetzen.

[0021] Es ist üblicherweise erwünscht, eine Wärmequelle zu verwenden, die mit den Raffinierungsverfahren um den Dehydrierreaktor herum kompatibel ist, wobei der am häufigsten zur Verfügung stehende Brennstoff üblicherweise Wasserstoff oder ein komprimiertes Erdgas ist, und daher bezieht sich die Beschreibung hier auf ein gasbefeuertes Heizsystem. Nach Durchqueren der Länge der Reaktorrohre **16** wird über dem darin enthaltenen Katalysator eine wesentliche Dehydrierung des Ethylbenzoleinsatzmaterials bewirkt, und das in den Auslasskopf austretende Produkt enthält wesentliche Mengen an Styrol, das dann durch Produktströmungsleitung **15** zu einem Wärmetauscher **28** in indirektem Wärmetausch mit dem Einsatzmaterial in Einlassleitung **14** geführt wird. Das Dehydrierprodukt wird aus dem Wärmetauscher zu einem (nicht gezeigten) System zur weiteren Reinigung und Entfernung von Nicht-Styrolprodukten geleitet, wie Ethylbenzol, Benzol, Toluol und Wasserstoff. Wie zuvor gesagt strömen die Verbrennungsgase, die aus Düse **24** austreten, durch Abgasrohrleitung **19** in den Boden der Heizerbox. Somit wird ein Reaktor zum Dehydrieren von Ethylbenzol zu Styrol beschrieben, der als Reaktor mit aufsteigender Wärme definiert ist, um Wärmezufuhr für die endotherme Ethylbenzoldehydrierungsreaktion zur Verfügung zu stellen und zudem ansteigende Wärmemengen in Richtung des Endes der Dehydrierreaktion zur Verfügung zu stellen, wenn die zur Reaktion gebrachten Komponenten verbraucht sind und das Reaktionsgleichgewicht dazu neigt, sich nach links zu verschieben.

[0022] Wie in dem genannten Patent von Butler et al. beschrieben ist, können verschiedene Änderungen an dem beschriebenen Dehydrierreaktorsystem vorgenommen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit in Form des stündlichen Flüssigkeitsdurchsatzes (LHSV) durch die Rohre kann geändert werden, indem der Durchmesser der Reaktorrohre entlang ihrer Länge variiert wird. Die Reaktorrohre können beispielsweise am Einlassende kleiner und am Auslassende größer sein, um entlang der Länge von jedem Reaktorrohr einen abnehmenden LHSV zu liefern. Hinsichtlich einer weiteren Beschreibung eines geeigneten Reaktorsystems zur Dehydrierung von Ethylbenzol unter Verwendung eines Betriebsmodus mit ansteigender Wärme wird auf die genannte US-A-6,096,937 von Butler et al. verwiesen.

[0023] Es ist zu erkennen, dass die parallele Reaktorrohrkonfiguration des in der US-A-6,096,937 von Butler et al. offenbarten Typs in adiabatischen Reaktionssystemen des Typs verwendet werden kann, der konventionell zur Dehydrierung von Ethylbenzol zur Herstellung von Styrol verwendet wird. Es ist in jedem Fall vorteilhaft, die Erfindung unter Verwendung einer Vielzahl paralleler Rohrreaktoren mit geeigneter

tem Verteiler/geeigneten Verteilern an den Einlass- und Auslassseiten der Reaktoren durchzuführen, wie beispielsweise in der US-A-5,095,937 beschrieben ist.

[0024] Wir wenden uns nun [Fig. 2](#) zu, in der eine bevorzugte Form eines statischen Inline-Mischers dargestellt ist, der zur Durchführung der Erfindung verwendet werden kann. [Fig. 2](#) ist eine perspektivische Ansicht eines zylindrischen statischen Mischers, der einen helixförmigen Prallkörper verwendet, um einen spiralförmigen Strömungsweg entlang der Länge des Mischers zu liefern. In [Fig. 2](#) ist der Mischer so gezeigt, dass eine Hälfte des äußeren zylindrischen Mantels weggelassen wurde, um das Innere des statischen Mischers zu zeigen. Wie in [Fig. 2](#) zu sehen ist, beinhaltet der Mischer einen zylindrischen Mantel **30** mit einem inneren helixförmigen Prallkörper **32**, der einen spiralförmigen Strömungsweg für die Einsatzmaterialmischung liefert, wie durch Pfeile **34** angedeutet wird. In der in [Fig. 2](#) illustrierten Ausführungsform hat der Prallkörper eine Ganghöhe von etwa 30° (von der Längsachse des Mischers), um für gutes Mischen der Wasserdampf- und Ethylbenzolkomponenten zu sorgen und einen relativ konstanten radialen Temperaturgradienten zu liefern. Das bedeutet, dass die Temperatur über die Breite des Mischers relativ konstant ist.

[0025] Obwohl in dem Mischer von [Fig. 2](#) nur ein einziger oder kontinuierlicher helixförmiger Prallkörper verwendet wird, beinhaltet eine weitere Ausführungsform der Erfindung die Verwendung eines Inline-Mischers mit einer Vielzahl helixförmiger Prallkörperabschnitte. Ein statischer Mischer, der diese Ausführungsform der Erfindung beinhaltet, ist in [Fig. 3](#) dargestellt, die eine perspektivische Darstellung mit weggelassenen Teilen eines Mischers mit einem ersten Prallkörperabschnitt **36** und mindestens einem zweiten Prallkörperabschnitt **38** ist, der im Winkel (z. B. in der gezeigten Ausführungsform um 90°) zu dem ersten Prallkörperabschnitt **36** mit einer Ganghöhe, die von derjenigen des ersten Prallkörpers verschieden ist, versetzt ist. Diese Ausführungsform der Erfindung ist besonders brauchbar, wenn der Mischer in nur einen Teil des Rohrreaktors wie nachfolgend beschrieben eingebaut wird und zuerst gründliches und effizientes Mischen der beiden Komponenten liefert, wobei danach eine eher linearere Strömung durch den Rest des Rohrreaktors hindurch erfolgt. Als Beispiel für die in [Fig. 3](#) dargestellte Ausführungsform kann Prallkörperabschnitt **38** Prallkörperabschnitt **36a** (um 90° versetzt) folgen, dem wiederum Prallkörperabschnitt **38a** folgt, der wiederum um 90° versetzt ist. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung (nicht gezeigt) kann ein Prallkörper eine speziell entworfene Ganghöhe haben, wobei der andere Prallkörper eine andere Ganghöhe aufweist.

[0026] [Fig. 4](#) ist eine schematische Darstellung ei-

nes Rohrreaktors mit weggelassenen Teilen, der mit einem am Anfang liegenden helixförmigen Mischabschnitt konfiguriert ist, wobei der Rest des Reaktors mit teilchenförmigen Dehydrierkatalysatoren gepackt ist. Obwohl in [Fig. 4](#) und in den folgenden [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) nur ein einziger Rohrreaktor dargestellt ist, sei darauf hingewiesen, dass ein kommerzieller Dehydrierreaktor eine Vielzahl von Rohrreaktoren aufweisen wird, die durch einen Verteiler verbunden sind, wie bereits in Bezug auf die genannte US-A-6,096,937 beschrieben wurde. Ein kommerzieller Reaktor, der die vorliegende Erfindung implementiert, enthält beispielsweise in der Regel 500 bis 1500 Rohrreaktoren, die parallel mit geeigneten Ansaug- und Abzugverteilersystemen verbunden sind. Speziell und in Bezugnahme auf [Fig. 4](#) enthält der Rohrreaktor am Anfang einen statischen Mischabschnitt **42**, der dem Mischer mit individuellem Prallkörper entspricht, der in [Fig. 2](#) dargestellt ist. Zusätzlich schließt der Rohrreaktor perforierte Gitterplatten **44**, **45**, **46** und **47** ein, die durch die Länge des Rohrreaktors hindurch einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator **48** halten und sich teilweise in den statischen Mischer erstrecken. Dehydrierkatalysator **48** kann von jedem geeigneten Typ sein, der in der Regel aus Katalysator auf Eisenoxidbasis zusammengesetzt ist, der Eisenoxid oder eine Mischung aus Eisenoxid mit Chromoxid und Natriumoxid umfasst, wie in der genannten US-A-4,549,032 von Moeller offenbart ist. Der obere Teil des Reaktors, der das meiste der Länge des statischen Mischers beinhaltet, ist, wie dargestellt, frei von Katalysatoren, damit am Anfang ein spiralförmiger Strömungsweg der Reaktanten möglich ist, bevor sie die Dehydrierkatalysatoren kontaktieren. Der Dehydrierkatalysator kann sich jedoch weiter nach oben ausdehnen und in dem größten Teil oder sogar dem gesamten am Anfang befindlichen statischen Mischer gepackt sein.

[0027] [Fig. 5](#) illustriert eine weitere Ausführungsform der Erfindung, in der ein Rohrreaktor **50** zwei beabstandete Mischstufen beinhaltet, eine am Anfang befindliche Mischstufe **52** und eine zweite beabstandete und intermediäre Mischstufe **54**. Katalysatorpartikel **55** sind dazwischen auf geeigneten Gitterplatten **56** und **57** oberhalb und unterhalb des intermediären Mischabschnitts **54** angeordnet. Abschnitte **52** und **54** können identisch und verschieden sein, und können ein statischer Mischer mit einem einzigen Prallkörper wie in [Fig. 2](#) offenbart oder Mischer des oben beschriebenen Typs mit mehreren Prallkörpern sein, die oben in Bezug auf [Fig. 3](#) beschrieben wurden. Wie zuvor erstrecken sich die Katalysatorpartikel nach oben in einen unteren Teil des Prallkörpermischabschnitts **52**. In ähnlicher Weise erstrecken sich die auf Gitter **57** gehaltenen Katalysatorpartikel teilweise nach oben in den Mischabschnitt **54**, so dass sie mindestens einen unteren Teil dieses Mischabschnitts einschließen. Alternativ kann sich der teilchenförmige Dehydrierkatalysator durch

die Längen von einem oder beiden der Mischabschnitte **52** und **54** hindurch erstrecken.

[0028] [Fig. 6](#) zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung, in der die gesamte oder mindestens ein überwiegender Teil der längsgerichteten Abmessung des Rohrreaktors einen oder mehrere helixförmige Prallkörper beinhaltet, der bzw. die einen oder mehrere spiralförmige Strömungswege durch die Länge des Rohrreaktors hindurch zur Verfügung stellt bzw. stellen. In dieser Ausführungsform der Erfindung beinhaltet ein Rohrreaktor **60** eine Reihe statischer Mischer **62**, **63**, **65** und **66**, die jeweils einem Mischer des in [Fig. 2](#) dargestellten Typs entsprechen, der entlang der Länge des Rohrreaktors angeordnet ist. Jeder der Mischabschnitte ist mit teilchenförmigem Dehydrierkatalysator **70** gepackt, wobei der am Anfang befindliche Mischer vorzugsweise nur in einem unteren Teil des Mischabschnitts **62** Katalysatoren enthält, ähnlich wie bereits in Bezug auf [Fig. 4](#) beschrieben wurde. Alternativ kann sich der Katalysator durch den größten Teil oder den gesamten Teil des am Anfang befindlichen statischen Mixers oder sogar in den Sammelbereich **72** oberhalb des Mixers **62** nach oben erstrecken. In [Fig. 6](#) wird durch im Wesentlichen die Länge des Rohrreaktors hindurch ein spiralförmiger Strömungsweg zur Verfügung gestellt. Obwohl dies in der dargestellten Ausführungsform durch eine Vielzahl von Mischabschnitten bewirkt wird, die aufeinander gestapelt sind, ist zu erkennen, dass durch eine einzige Helix, die sich durch die Länge des Rohrreaktors hindurch erstreckt, ein kontinuierlicher helixförmiger Prallkörper zur Verfügung gestellt werden kann.

[0029] Die vorliegende Erfindung bietet durch die Verwendung eines in der Leitung befindlichen (Inline) statischen Mischabschnitts, der den gesamten oder einen Teil des Rohrreaktors einschließt, bedeutsame Vorteile in Form von Selektivität zu Styrolproduktion und in Form der Möglichkeit eines relativ niedrigen Molverhältnisses von Wasserdampf zu Kohlenwasserstoff (SHR).

[0030] Bei den experimentellen Arbeiten für die vorliegende Erfindung wurden Tests in einem Rohrreaktor mit 20,3 cm (8 Zoll) Durchmesser mit einer Gesamtlänge von etwa 427 cm (14 Fuß) und einer Gesamtkatalysatorlänge von 304,8 cm (10 Fuß) durchgeführt. Die Tests wurden unter Verwendung gleicher Mengen von Dehydrierkatalysator auf Eisenoxidbasis unter Verwendung von zwei Arten von statischen Mischschemata durchgeführt. In einer Testgruppe wurde lineares Strömungsmischen durch Verwendung beabstandeter Betten aus zylindrischen Chrommolybdänstahlteilchen erzeugt, und in der anderen Testgruppe, die die vorliegende Erfindung simulierte, wurden statische Mischer mit spiralförmiger Strömung des in [Fig. 2](#) dargestellten Typs verwendet. In der ersten Testgruppe wurde der Katalysator

auf Eisenoxidbasis in Form von Zylindern mit etwa 8 mm Länge und 5,5 mm Durchmesser in das Rohr mit 20,3 cm (8 Zoll) Durchmesser geladen, wobei 6 Mischer aus zylindrischen Chrommolybdänstahlteilchen zwischen den aufeinanderfolgenden Betten aus Katalysatoren angeordnet waren. Die Mischer aus zylindrischen Chrommolybdänstahlteilchen wurden durch 7,6 cm (3 Zoll) dicke Betten gebildet, die aus 2,5 cm (1 Zoll) Durchmesser \times 2,5 cm (1 Zoll) langen zylindrischen Chrommolybdänstahlteilchen gebildet wurden. In dieser Gruppe der experimentellen Arbeit wurden die Katalysatorteilchen also in den Reaktor geladen, um eine Säule aus Katalysatorteilchen von etwa 45,7 cm (1 ½ Fuß), gefolgt von 7,6 cm (3 Zoll) der Chrommolybdänstahlteilchen, wiederum gefolgt von etwa 45,7 cm (1 ½ Fuß) Katalysatorteilchen zu liefern. Diese Abfolge von Katalysatorteilchen und zylindrischen Chrommolybdänstahlteilchen wurde wiederholt, bis sich das sechste Chrommolybdänstahlteilchen-Mischbett an Ort und Stelle befand. Danach wurde weiterer Katalysator zugefügt, bis sich insgesamt etwa 0,1 m³ (3,5 Fuß³) an Ort und Stelle in dem Rohrreaktor befanden. In der zweiten Testgruppe, die die Durchführung der vorliegenden Erfindung simuliert, wurden vier 61 cm (2 Fuß)-Abschnitte statischer Mischer, die einen helixförmigen Prallkörper wie in [Fig. 2](#) dargestellt beinhalten, in das Rohr mit 20,3 cm (8 Zoll) Durchmesser geladen. Die Katalysatorbelastung wurde durchgeführt, indem der am Anfang befindliche 61 cm (2 Fuß) -Abschnitt des Mixers in das Rohr geladen und dann dieser Abschnitt mit Katalysator gefüllt wurde, und dann dieses Verfahren mit einer zweiten, dritten und vierten Positionierung von 61 cm (2 Fuß)-Abschnitten von Mixern wiederholt wurde. Es wurde weiterer Katalysator zugesetzt, nachdem sich der letzte Mischer an Ort und Stelle befand, um das Katalysatorbett auf etwa 50,8 cm (20 Zoll) unterhalb des Oberteils des Rohrreaktors zu bringen und eine Katalysatormenge zur Verfügung zu stellen, die gleich der in der ersten Gruppe der experimentellen Tests verwendeten Katalysatormenge war. Die Tests wurden mit einem linearen stündlichen Durchsatz (LHSV) von 1,4 h⁻¹ und einem SHR im Bereich von 4:1 molar bis etwa 9,5:1 molar durchgeführt. Ein elektrisch betriebener Einsatzmaterialheizer wurde verwendet, um die Katalysatorbetteinlass-temperatur auf den gewünschten Wert zu regeln. Die Temperatur wurde so geregelt, dass die Auslasstemperatur von Werten im Bereich von etwa 593 °C (1100°F) bis etwa 609 °C (1120°F) variiert wurde.

[0031] Die Ergebnisse dieser experimentellen Arbeit sind in [Fig. 7](#), [Fig. 8](#) und [Fig. 9](#) gezeigt. Wir wenden uns zuerst [Fig. 7](#) zu, in der eine graphische Darstellung gezeigt ist, die die Styrolselektivität SS in Gew.% aufgetragen auf der Ordinate gegen Ethylbenzolumwandlung (EBC) in Gew.% aufgetragen auf der Abszisse darstellt. In [Fig. 7](#) sind die Ergebnisse für Protokoll A (das die statischen Mischer verwendet, die den in [Fig. 2](#) dargestellten entsprechen) für

SHR-Werte von 8 und 10 durch Kurve A-7 ▲ gezeigt. Die für die Betten der Chrommolybdänrohre (Protokoll B) erhaltenen Testergebnisse sind durch Kurve B-7 für SHR-Werte von 8 und 10 gezeigt. Wie aus einer Betrachtung der in [Fig. 7](#) gezeigten Daten hervorgeht, zeigte Protokoll A, das die vorliegende Erfindung simuliert, einen konsistenten Anstieg der Styrolselektivität gegenüber Ethylbenzolumwandlungsgeschwindigkeiten im Bereich von etwa 62 bis 68 Gew.%. Die Verwendung des helixförmigen Inline-Mischers in Protokoll A zeigte einen Selektivitätsanstieg von etwa 0,7 %, wie durch das Liniensegment C-7 in [Fig. 7](#) gezeigt wird.

[0032] [Fig. 8](#) ist eine graphische Darstellung, die Styrolselektivität (SS) in Gew.% aufgetragen auf der Ordinate gegen das SHR-Molverhältnis (R) aufgetragen auf der Abszisse zeigt. In [Fig. 8](#) ist die für Protokoll A beobachtete Selektivität durch die Datenpunkte • und Kurve A-8 gezeigt. Ähnliche Datenpunkte für Protokoll B sind durch Δ und Kurve B-8 gezeigt. Wie zu sehen ist, zeigte Protokoll A eine konsistent bessere Selektivität als Protokoll B über einen weiten Bereich von Wasserdampf-zu-Kohlenwasserstoff-Verhältnissen. Wichtiger ist noch, dass die Selektivität für Protokoll A bis zu SHR-Werten von 5:1 herunter vergleichsweise gut blieb. Wenn das SHR weiter auf ein Molverhältnis von 4:1 herabgesetzt wird, wird ein wesentlicher Leistungsabfall beobachtet, die Selektivität bleibt bei Protokoll A jedoch immer noch besser als bei Protokoll B. Die Effektivität von Protokoll A bei relativ niedrigen Wasserdampf-zu-Ethylbenzol-Verhältnissen im Bereich von etwa 5 bis 7 und insbesondere im Bereich von etwa 5 bis 6 ist sehr bedeutsam, da sie den Betrieb bei niedrigen SHR-Werten mit wesentlicher Verringerung an Investitions- und Betriebskosten ermöglicht.

[0033] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt in der Verwendung des statischen spiralförmigen Inline-Mischprotokolls, wodurch etwas niedrigere Betriebstemperaturen als bei den linearen Strömungsmischern geliefert werden. Dies ist in [Fig. 9](#) dargestellt, die eine graphische Darstellung der Ethylbenzolumwandlung (EBC) in Gew.% aufgetragen auf der Ordinate gegen die Auslasstemperatur (T) in Grad Fahrenheit ist, die auf der Abszisse aufgetragen ist. In [Fig. 9](#) zeigt Kurve A-9 die Ergebnisse für Protokoll A gegenüber den Ergebnissen für Protokoll B, die durch Kurve B-9 dargestellt werden. Wie aus einer Betrachtung von [Fig. 9](#) hervorgeht, lieferte Protokoll A konsistent eine Auslasstemperatur, die bei gleichen Ethylbenzolumwandlungsniveaus etwa 6 °C bis 8 °C (10 bis 15°F) kühler als für Protokoll B war.

[0034] Die vorliegende Erfindung kann unter Einbeziehung von jedem geeigneten Dehydrierkatalysator verwendet werden, der für die Dehydrierung von Ethylbenzol geeignet ist. Solche Katalysatoren bein-

halten normalerweise Eisenoxid zusammen mit Sekundärkomponenten wie Chromoxid sowie anderen anorganischen Materialien und werden in der Regel mit einem Bindemittel mit Teilchengrößen von etwa 3,2 mm (1/8 Zoll) formuliert. Ein geeigneter Katalysator zur Verwendung zur Durchführung der vorliegenden Erfindung ist Eisenoxidkatalysator mit Kaliumcarbonatpromotor plus Spurenmetallen zur Selektivitätssteigerung, der von Criterion Catalyst Company unter der Bezeichnung "Flexicat Yellow" erhältlich ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Styrol durch die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol, bei dem

- a. Einsatzmaterial, das Ethylbenzol und Wasserdampf enthält, in einen Rohrreaktor eingespeist wird, der einen Dehydrierkatalysator enthält;
- b. der Rohrreaktor unter Temperaturbedingungen betrieben wird, die wirksam sind, um in Gegenwart des Dehydrierkatalysators die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol herbeizuführen;
- c. das Einsatzmaterial in mindestens einem Teil des Reaktors entlang eines spiralförmigen Strömungswegs strömen gelassen wird, der sich in Längsrichtung des Reaktors erstreckt; und
- d. Styrolprodukt aus einem nachgeordneten Abschnitt des Reaktors gewonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Einsatzmaterial an einer Stelle in der Nähe der Einlassseite des Reaktors entlang des spiralförmigen Strömungswegs geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens ein Teil des spiralförmigen Strömungswegs einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol des Einsatzmaterials etwa 10 oder weniger beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol des Einsatzmaterials im Bereich von 5 bis 6 liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem sich der spiralförmige Strömungsweg durch einen größeren Teil der Länge des länglichen Rohrreaktors erstreckt und mindestens ein Teil des spiralförmigen Strömungswegs einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner einen Mischabschnitt umfasst, der einen sich in Längsrichtung erstreckenden helixförmigen Prallkörper im Inneren des Rohrreaktors umfasst, der einen spiralförmigen Strömungsweg zum Mischen des Ethylbenzols und des Wasserdampfs liefert, und bei dem der Rohrreaktor geheizt wird, indem außerhalb des Rohrreaktors Wärme zugeführt wird, um eine Wärmemenge zu

liefern, die entlang der Länge des Rohrreaktors variiert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der Mischabschnitt einen zweiten helixförmigen Prallkörper mit einer Steigung beinhaltet, die von der Steigung des ersten genannten helixförmigen Prallkörpers verschieden ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Einsatzmaterial an einer Stelle in der Nähe der Einlassseite des Reaktors den spiralförmigen Strömungsweg entlang geführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem mindestens ein Teil des spiralförmigen Strömungswegs einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem sich der helixförmige Prallkörper durch einen größeren Teil der Länge des länglichen Rohrreaktors erstreckt, um den spiralförmigen Strömungsweg zu liefern, und bei dem mindestens ein Teil des spiralförmigen Strömungswegs einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol des Einsatzmaterials etwa 10 oder weniger beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol des Einsatzmaterials etwa 6 oder weniger beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner eine Vielzahl von Rohrreaktoren umfasst, die sich im Inneren des Reaktorgefäßes befinden und zueinander parallel angeordnet sind, wobei die Rohrreaktoren voneinander beabstandet und von der Innenwand des Reaktionsgefäßes beabstandet sind, wobei jeder der Rohrreaktoren eine Mischstufe aufweist, die einen sich in Längsrichtung erstreckenden helixförmigen Prallkörper im Inneren jedes Rohrreaktors aufweist, der einen spiralförmigen Strömungsweg zum Mischen des Ethylbenzols und des Wasserdampfs liefert, und bei dem das Innere des Reaktionsgefäßes geheizt wird, um außerhalb des Rohrreaktors Wärme zu liefern, um eine Wärmemenge zu liefern, die entlang der Längen der Rohrreaktoren variiert.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Mischstufen der Rohrreaktoren, die die spiralförmigen Strömungswege liefern, sich mindestens in der Nähe der Einlässe des Rohrreaktors befinden.

16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem sich die spiralförmigen Strömungswege der Reaktoren durch größere Teile der Längen der länglichen Rohrreaktoren erstrecken und mindestens ein Teil der spiralförmigen Strömungswege einen teilchenförmigen Dehydrierkatalysator enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol des Einsatzmaterials etwa 10 oder weniger beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem das Molverhältnis von Wasserdampf zu Ethylbenzol des Einsatzmaterials im Bereich von 5 bis 6 liegt.

19. Reaktionssystem zur katalytischen Umsetzung einer Vielzahl von Reaktanden in einem Einsatzmaterialstrom, wobei die Kombination

- eine Vielzahl parallel angeordneter, länglicher Rohrreaktoren mit Einlassseite und Auslassseiten;
- einen mit den Rohrreaktoren verbundenen Einlassverteiler zum Einspeisen einer Mischung von, Reaktanden in die Einlassseiten der Reaktoren;
- einen Mischabschnitt in jedem der Reaktoren in der Nähe von deren Einlassseite, und der mindestens einen statischen Prallkörper in einer länglichen helixförmigen Konfiguration umfasst, die einen spiralförmigen Strömungsweg umfasst;
- einen Reaktionsabschnitt in jedem der Reaktoren, der sich nachgeordnet zu dem Mischabschnitt befindet und ein Bett aus Katalysatorpartikeln umfasst; und
- einen mit den Auslassseiten der Rohrreaktoren verbundenen Auslassverteiler;
- ein Gewinnungssystem zum Gewinnen eines Reaktionsprodukts aus dem Rohrreaktor umfasst.

20. System nach Anspruch 19, bei dem der Reaktionsabschnitt einen länglichen Prallkörper mit einer helixförmigen Konfiguration umfasst, der sich durch mindestens einen Teil des Katalysatorbetts erstreckt.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

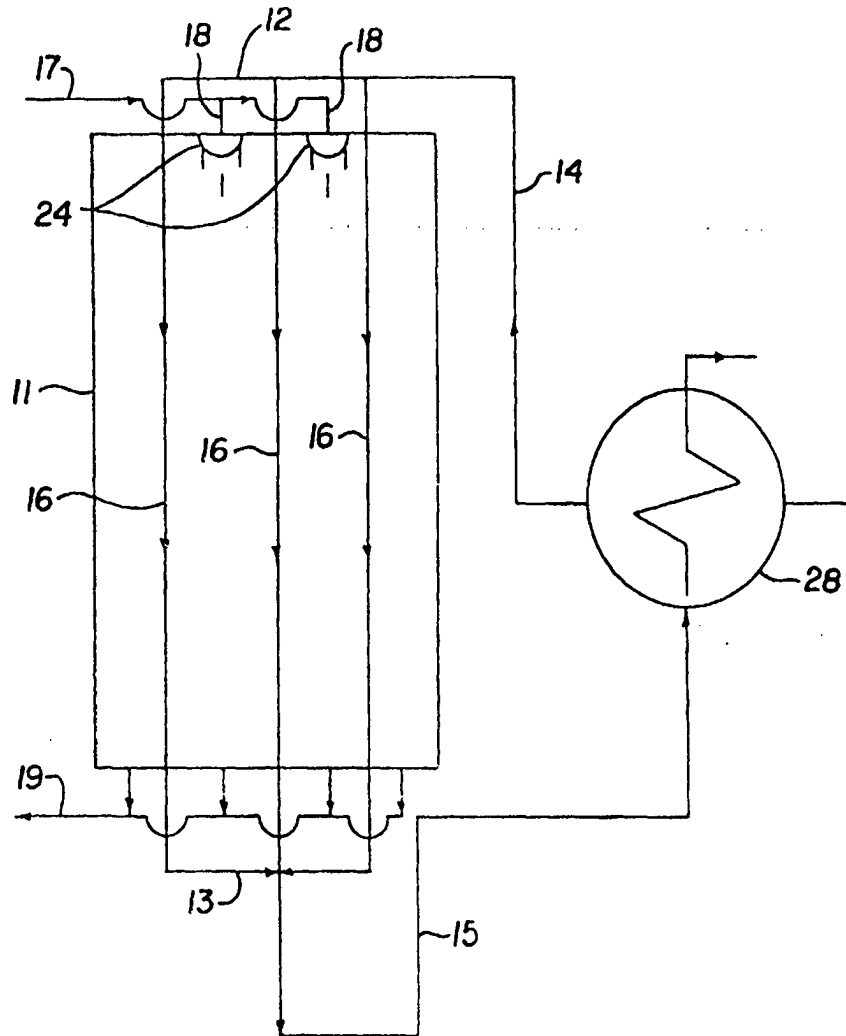


Fig. 1

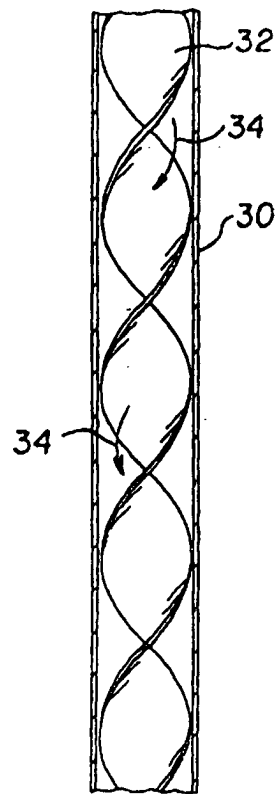


Fig. 2

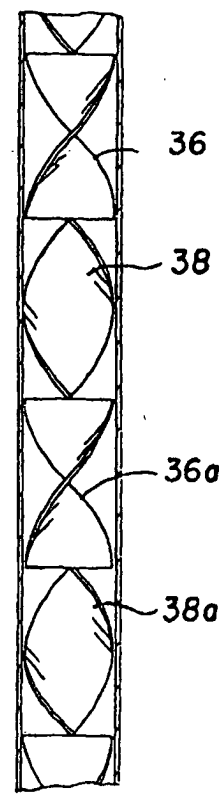


Fig. 3

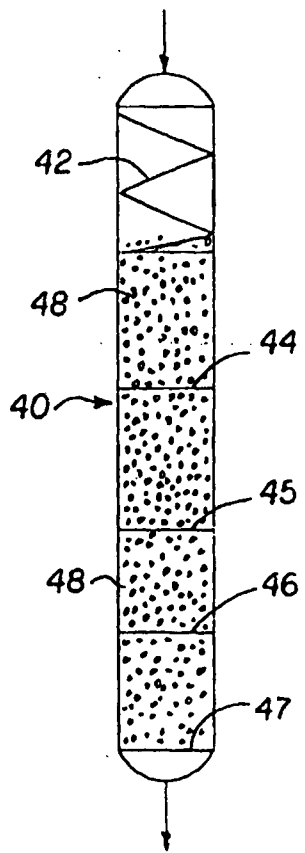


Fig. 4

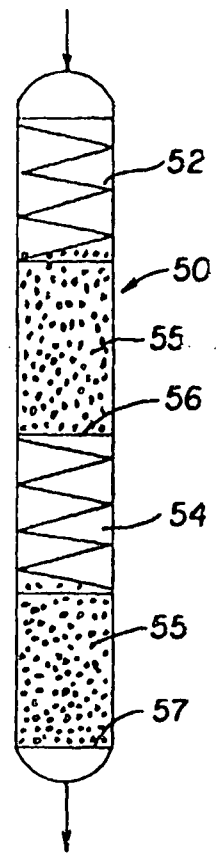


Fig. 5

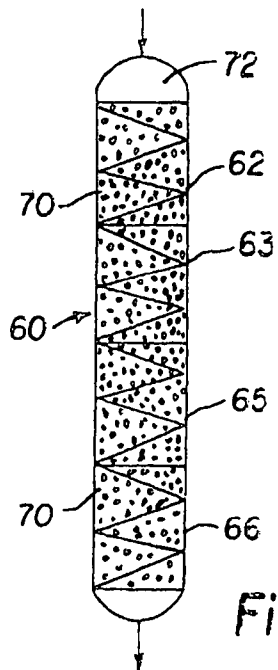


Fig. 6

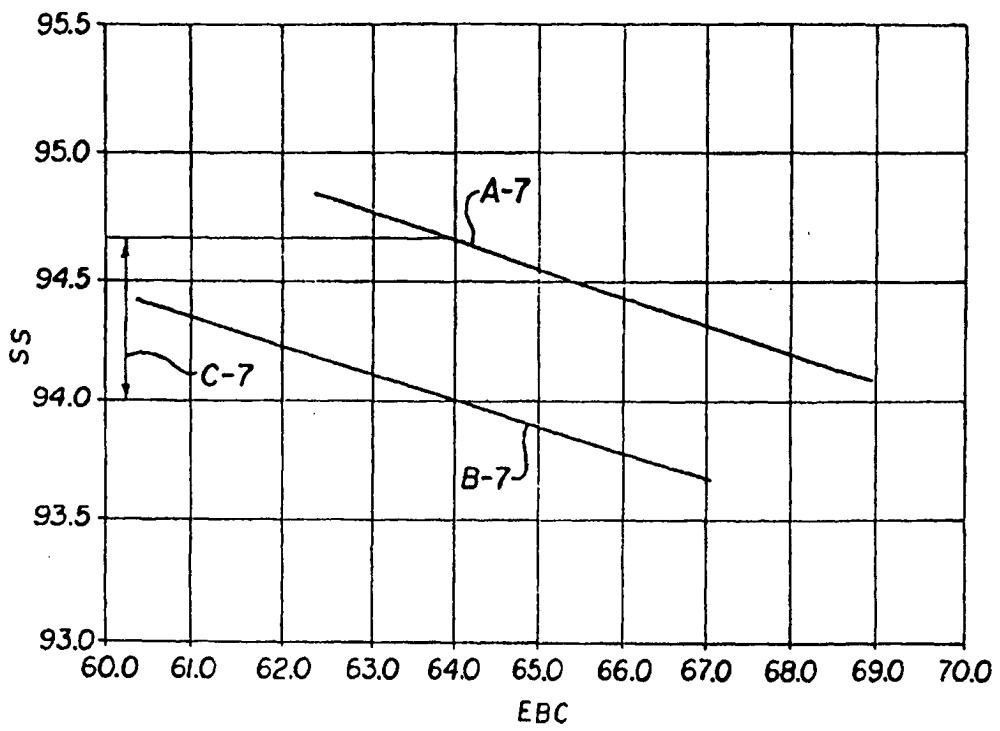


Fig. 7

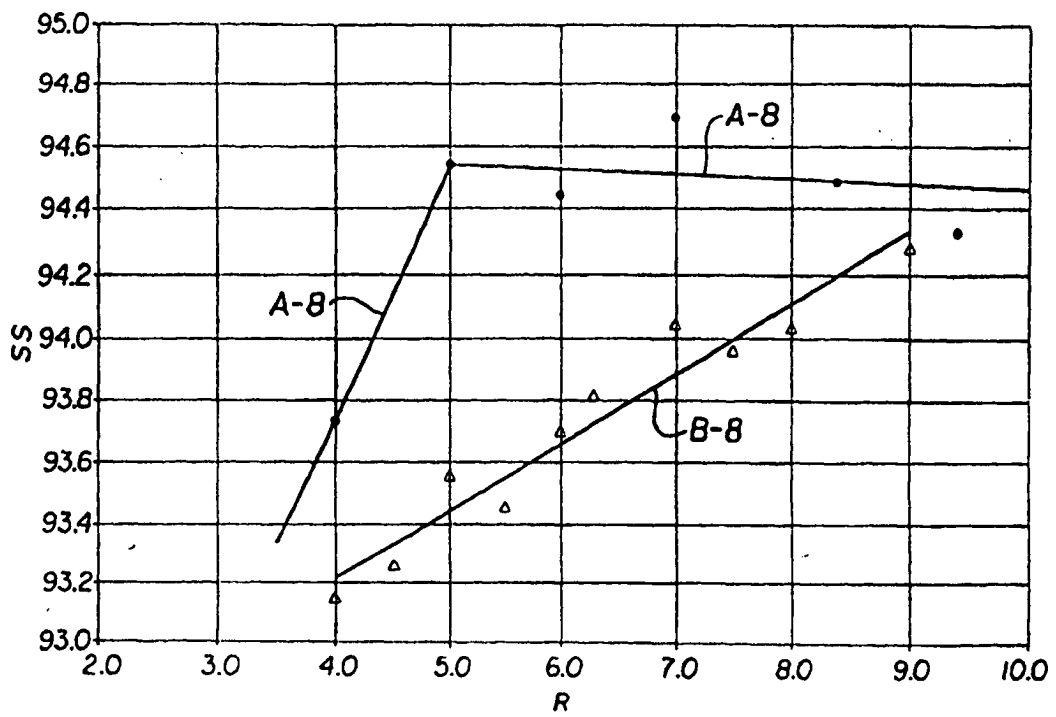


Fig. 8

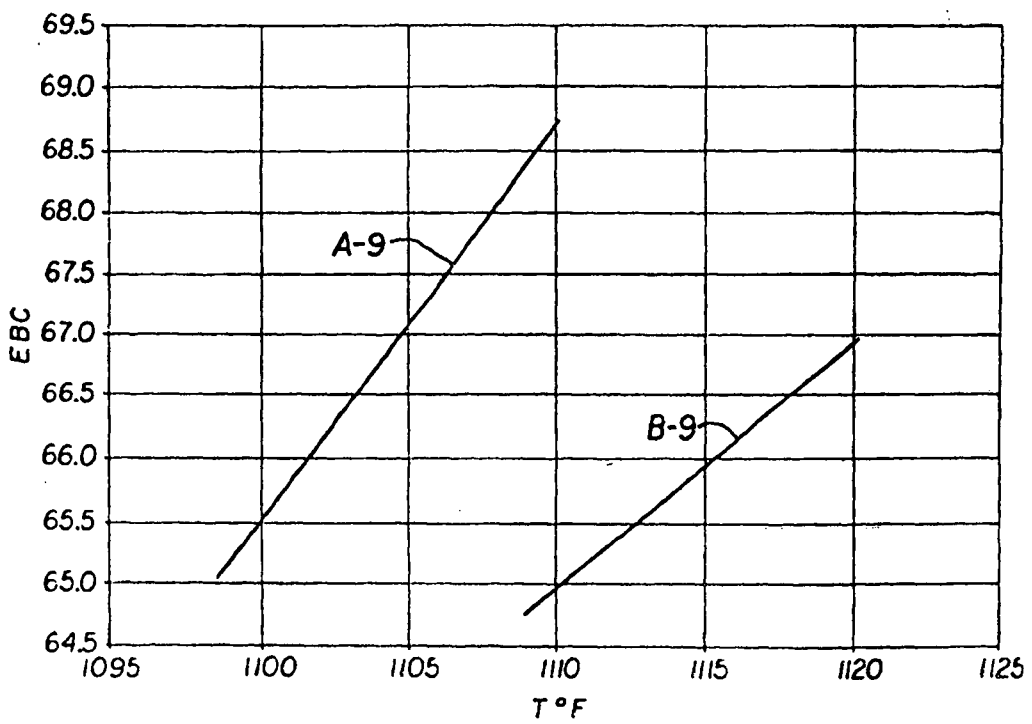


Fig. 9