



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 312

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 19 11 81

(21) PV 8496 - 81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 15/073

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 01 12 84

(75)
Autor vynálezu

SPĚVÁČEK JIŘÍ ing.,
KRYŠKA JINDŘICH,
BROULÍK DRAHOSLAV ing.,
ŠEDIVÝ FRANTIŠEK ing.,

ADÁŠEK JOSEF,
FILIP VLADIMÍR, KRALUPY NAD VLTAVOU

(54)

Způsob odstraňování stopových množství organických sloučenin chlóru a síry
z etylbenzenu

Vynález se týká způsobu odstraňování stopových množství organických sloučenin chloru a síry z etylbenzenu.

Je známo, že halogenové a sirné sloučeniny přítomné ve výchozím etylbenzenu při jeho dehydrogenaci na styren snižují životnost a zhoršují katalytické vlastnosti železitých dehydrogenačních katalyzátorů a to proporcionálně s jejich množstvím. Při použití adiabatických reaktorů dochází dále na vrchu katalytického lože k uvolnění chloru ve formě chlo-rovodíku, který ihned reaguje s draslíkem, obsaženým v dehydrogenačním katalyzátoru, za vzniku chloridu draselného, který v důsledku vysokých teplot a velké lineární rychlosti proudu plynů a par téká. Tím se jednak ochuzuje o draslík nejprzednější vrstva katalyzátoru, kde probíhá největší část reakce, což vede k prudkému poklesu selektivity této vrstvy a dále, tekající chlorid draselný se usazuje v dalším zařízení, především ve výměnících tepla, což vede zase ke zvýšení odporu celého zařízení. Dokud bylo nutno odstavovat zařízení i z jiných příčin, nevalila tolik nezbytná výměna dezaktivovaného katalyzátoru jako v současné době, kdy kvalitní katalyzátory a spolehlivá zařízení by mohly umožňovat až několikaletý nepřetržitý provoz. Zatím co v r. 1948 se ještě připouštěl obsah chloru v etylbenzenu 500 ppm, v r. 1963 již max. 5 ppm chloru a 10 ppm síry a životnost katalyzátoru se uvádí 3 roky za předpokladu, že obsah chloru a síry bude menší než 1 ppm. Etylbenzen, vyráběný nejobvyklejším způsobem, tj. alkylací benzenu etylenem za přítomnosti katalytického komplexu obsahujícího $AlCl_3$, mívá obvykle 5 až 15 ppm chloru a okolo 5 ppm síry. Ze známých způsobů odstraňování

chloru a síry je možno uvést následující metody: superfrakcionace etylbenzenu, kterou se sníží obsah chloru na cca 5 ppm, práení etylbenzenu 20 %ním roztokem NaOH při 40 °C a dalším vedením přes lože pevného NaOH, čímž se sníží obsah chloru a síry z 40 ppm na 10 ppm a konečně postup podle pat. NSR 1 618 244, který používá filtr před vlastní reaktor. Tento filtr je reaktor naplněný tabletami K_2CO_3 a $CaCO_3$ a vyhřátý na 530 až 540 °C. Etylbenzen se před vstupem do reaktoru ředí vodní parou. Tímto filtrem lze údajně snížit obsah chloru a síry z 6 ppm na 1 ppm.

Způsob odstraňování stopových množství organických sloučenin chloru a síry z etylbenzenu podle vynálezu spočívá v tom, že etylbenzen prochází přes železitý dehydrogenační katalyzátor při teplotě 480 až 600 °C a při objemové rychlosti 1 až 30 objemů kapalného etylbenzenu na 1 objem katalyzátoru. Je výhodné, jestliže se etylbenzen před vstupem na železitý dehydrogenační katalyzátor zředí vodní parou v poměru 0,1 až 5 dílů vodní páry na 1 díl etylbenzenu.

Výhodou tohoto způsobu je, že se využívá schopnosti železitých dehydrogenačních katalyzátorů, které za změněných reakčních podmínek, především nižších teplot, než jakých se používá při výrobě styrenu, jsou schopny buď úplně nebo značně snížit obsah chloru a síry v přicházejícím etylbenzenu, a zadržet vzniklé součinniny chloru a síry a tím přispět ke zvýšení selektivity vlastní dehydrogenační reakce a k podstatnému prodloužení životnosti vlastního dehydrogenačního katalyzátoru. Při tom může vzniknout nepatrné množství styrenu a benzen-toluenové frakce, které však nejsou na závadu v případě, že se etylbenzen dále použije pro výrobu styrenu.

Pro tento způsob je možno použít samostatný reaktor, který v případě výroby styrenu by byl předřazen před vlastní dehydrogenační reaktor nebo z hlediska energetického ještě výhodnější by bylo zařadit katalyzátor do proudu nastříkovaného etylbenzenu těsně před dehydrogenační reaktor, kde jsou pro tento účel velmi vhodné reakční podmínky. Jako katalyzátor je možno použít všechny železité dehydrogenační katalyzátory.

Příklad 1

Do izotermního integrálního laboratorního reaktoru o vnitřním průměru 22mm bylo nasypáno 25 ml železitého dehydrogenačního katalyzátoru o složení 97,2 % hmot. Fe_2O_3 , 9 % hmot. K_2O , 2 % hmot. Cr_2O_3 a 0,8 % hmot. B_2O_3 o průměru a délce 3 mm. Reaktor byl elektricky vyhřát na 480 °C a do reaktoru nastříkován etylbenzen v množství 65 ml za h po dobu 24 h. Průměrné složení etylbenzenu mezi 22 a 24 h bylo následující.

	ethylbenzen % hmot.	styren % hmot.	BT ^x frakce % hmot.	Cl ppm	S ppm
nástřik	99,7	0,0	0,3	12,3	5,2
produkt	98,4	1,3	0,3	pod 1	pod 1

pozn.: BT^x = benzen-toluen

Příklad 2

Do stejného zařízení jako v příkladu č. 1 bylo nasypáno 10 ml železitého dehydrogenačního katalyzátoru o složení 93,6 % hmot. Fe_2O_3 , 10 % hmot. K_2O , 2 % hmot. Cr_2O_3 , 2 % hmot. TiO_2 , 2 % hmot. V_2O_5 a 0,4 % hmot. MoO_3

225 312

a reaktor byl vyhřát na teplotu 480 °C a při této teplotě udržován 24 h a po té zvýšena teplota na 530 °C a opět udržována 24 h. Do reaktoru byl zároveň nastříkovan etylbenzen v množství 65 ml za h a voda v množství 5 ml za h. Složení etylbenzenu mezi 22 a 24 h u každé teploty bylo následující.

	ethylbenzen % hmot.	styren % hmot.	BT frakce % hmot.	Cl ppm	S ppm
nástřik	99,7	0,0	0,3	12,3	5,2
produkt při 480 °C	99,13	0,57	0,3	2,0	1,1
produkt při 530 °C	97,1	2,6	0,3	1,2	0,5

Příklad 3

Do stejného zařízení jako v příkladu 1 bylo nasypáno 5 ml železitého dehydrogenačního katalyzátoru o složení 93,6 hmot. % Fe_2O_3 , 10 % hmot. K_2O , 2 % hmot. Cr_2O_3 , 2 % hmot. TiO_2 , 2 % hmot. V_2O_5 a 0,4 % hmot. MoO_3 a reaktor byl vyhřát na teplotu 580 °C a při této teplotě udržován 24 h. Do reaktoru byl zároveň nastříkovan etylbenzen v množství 125 ml za h a voda v množství 350 ml za h. Průměrné složení etylbenzenu mezi 22 a 24 h bylo následující.

	ethylbenzen % hmot.	styren % hmot.	BT frakce % hmot.	Cl ppm	S ppm
nástřik	99,7	0,0	0,3	12,3	5,2
produkt	95,3	4,2	0,5	0	0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

225 312

1. Způsob odstraňování stopových množství organických sloučenin chloru a síry z etylbenzenu, vyznačený tím, že etylbenzen prochází přes železitý dehydrogenační katalyzátor při teplotě 480 až 600 °C a při objemové rychlosti 1 až 30 objemů kapalného etylbenzenu na 1 objem katalyzátoru.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se etylbenzen před vstupem na železitý dehydrogenační katalyzátor zředí vodní parou v poměru 0,1 až 5 dílů vodní páry na 1 díl etylbenzenu.