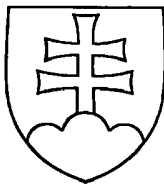


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1-96

- (22) Dátum podania: 30.06.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/088 306
(32) Dátum priority: 07.07.93
(33) Krajina priority: US
(43) Dátum zverejnenia: 08.05.1996
(86) Číslo PCT: PCT/US94/07474, 30.06.94

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 07C 5/42,
C 07C 5/327,
B 01J 20/34,
B 01J 35/12,
B 01J 38/04

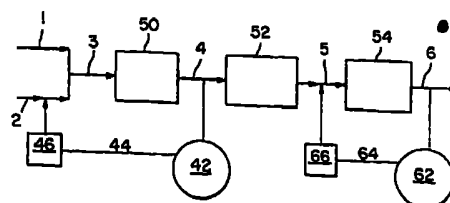
(71) Prihlasovateľ: Raytheon Engineers & Constructors, Inc., Lexington, MA, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Chen Shiou-Shan, Winchester, MA, US;
Hwang Shyh-Yuan, Cambridge, MA, US;
Oleksy Slawomir A., Billerica, MA, US;
Ram Sanjeev, Hingham, MA, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Regenerácia a stabilizácia dehydrogenačného katalyzátora**

(57) Anotácia:

Spôsob a zariadenie na regeneráciu a/alebo stabilizáciu katalyzátora, používaného pri dehydrogenácii a alkylaromatického uhľovodíka. Alkylaromatický uhľovodík (1) a vodná para (2) sa uvádzajú do styku za vzniku prúdu (3) suroviny a vstupujú do reaktora (50). Vychádzajúci produktový prúd (4) je pre nahradenie straty tepla ohrievaný v ohrievači (52) a vedený ako prúd (5) čiastočne premenených reakčných zložiek do druhého reaktora (54), ktorý opúšťa ako prúd (6) zahŕňajúci produkt dehydrogenácie. Obnovenie a/alebo stabilizácia katalyzátora sa uskutočňuje zlúčeninou alkalického kovu, ktorá je pridávaná do prúdu (2) suroviny a/alebo produktového prúdu (5) zásobnými prostriedkami (46, resp. 66). Množstvo zlúčeniny alkalického kovu vstupujúce do reaktora(ov) sa monitoruje prostriedkami (42 a 62), ktoré môžu byť ďalej združené s aktivačnými prostriedkami (44 a 64) na signalizáciu a aktiváciu zásobných prostriedkov. Tento spôsob a zariadenie umožňuje uskutočňovať obnovenie a/alebo stabilizáciu katalyzátora bez prerušenia dehydrogenačnej reakcie.



Regenerácia a stabilizácia dehydrogenačného katalyzátora

Oblasť techniky

Vynález sa všeobecne týka spôsobu a súvisiaceho zariadenia pre značné predĺženie životnosti lôžka katalyzátora, používaného pri katalytickej dehydrogenácii alkylaromatických uhľovodíkov, za súčasného zachovania veľmi vysokej úrovne konverzie a veľmi vysokej úrovne selektivity a bez nutnosti prerušenia procesu konverzie.

Doterajší stav techniky

Je známe, že alkylaromatický uhľovodík môže byť katalyticky dehydrogenovaný na alkenylaromatický uhľovodík, napríklad pri konverzii etylbenzénu na styrén. Doposiaľ sú známe rôzne dehydrogenačné katalyzátory a parametre procesu, majúce rôzne výhody a nevýhody. Všeobecne sa doposiaľ uvádza, že je obvykle nutné robiť isté kompromisy medzi úrovňou konverzie a úrovňou selektivity, medzi úrovňou konverzie a životnosťou katalyzátora a pod. Napríklad nevýhodou dosahovania vysokého stupňa dehydrogenácie alkylaromátov v niektorých procesoch môže byť nižšia úroveň selektivity, t.j. vyššie percento nežiadúcich vedľajších produktov dehydrogenácie. Je zrejmé, že najvýhodnejšie a súčasne ekonomické je pokiaľ možné dosiahnutie ako vysokej úrovne konverzie, tak vysokej úrovne selektivity.

Životnosť katalyzátora a súvisiace nákladové faktory sú ďalším významným procesným parametrom pri týchto dehydrogenačných reakciách. Predovšetkým náklady súvisiace s vlastným katalyzátorom. Aj keď jednotka nákladov na katalyzátor nemusí byť vysoká, vzhľadom na potrebu veľkého množstva katalyzátora a na náklady na odstraňovanie použitého kontaminovaného kata-

lyzátoru ekologicky prijateľným spôsobom, sú pri komerčnom dehydrogenačnom procese kritickými prvkami životnosť katalyzátora a schopnosť regenerácie použitého katalyzátora. V druhom rade sú tu náklady súvisiace so zastavovaním veľkého, často viacstupňového dehydrogenačného reaktora, pracujúceho pri teplotách rádovo 600 °C, buď pri výmene alebo pri regenerácii katalytického lôžka. Okrem zjavných nákladov na pracovnú silu sú tu tiež kapitálové náklady, spôsobené odstavením drahého zariadenia po akúkoľvek dobu. Ďalšie náklady v tomto stupni výmeny alebo regenerácie katalyzátora spôsobujú tepelné straty. Ešte významnejšia je cena výpadku produkcie počas odstavenia.

Preto je na jednej strane preferovaná maximalizácia životnosti katalyzátora. Na druhej strane však normálna degenerácia katalyzátora počas používania má tendenciu znižovať úroveň konverzie, úroveň selektivity alebo obe z nich, čo vedie k nežiadúcej strate účinnosti procesu. V literatúre je možné nájsť rôzne možné vysvetlenie typickej degenerácie dehydrogenačných katalyzátorov počas používania. Patrí medzi ne karbonizácia katalytických povrchov, fyzikálna deštrukcia intersticiálnych štruktúr katalyzátorov, úbytok promótorov katalýzy a ďalšie. V závislosti na katalyzátoroch a rôznych parametroch procesu môže pôsobiť jeden alebo viac týchto mechanizmov alebo ďalšie doteraz neidentifikované mechanizmy.

Napriek tomu, že sú známe rôzne spôsoby regenerácie použitých katalyzátorov pre dočasnú a len čiastočnú regeneráciu účinnosti katalyzátora, zahŕňajú tieto metódy obvykle prerušenie dehydrogenácie, zastavenie dehydrogenačného reaktora alebo v niektorých prípadoch odobratie katalyzátora pre externú regeneráciu. Navyše dopadom takej periodickej regenerácie katalyzátora na proces je nežiadúci pílovitý priebeh výstupu: úroveň konverzie a selektivity začína relatívne vysoko, ale potom sa pomaly a trvale znižuje až k bodu, keď je katalyzátor regenerovaný a obnovuje sa relatívne vysoká úroveň

konverzie a selektivity. Okamžite potom sa však účinnosť katalyzátora začína opäť zhoršovať. V dôsledku toho nie je možné používať konvenčné metódy regenerácie katalyzátora pre dosiahnutie v podstate procesných podmienok ustáleného stavu pri vysokých úrovniach konverzie a selektivity.

Napríklad nemecké patentové spisy č. DD 298353, DD 298354, DD 298355, DD 298356 a DD 298357 opisujú trojstupňový proces regenerácie lôžka katalyzátora pri dehydrogenácii etylbenzénu na styrén zahrňajúci (1) zastavenie reakcie a nahradenie surovinového zmiešaného prúdu vodná para-etylbenzén prúdom vodnej pary, (2) nasledujúci stupeň tepelného spracovania a (3) nasledujúce zavádzanie draselných iónov do parného prúdu (napríklad odparovaním KOH alebo K_2CO_3). Žiadny z týchto patentov však neopisuje ani nespomína regeneráciu katalyzátora *in situ* bez prerušenia procesu. Postup podľa týchto nemeckých patentov by bol nákladný, ťažkopádny a mal by za následok vyššie uvedený nežiadúci pílovitý priebeh výstupu.

V známom stave techniky teda nie je opísaný žiadny spôsob regenerácie ani stabilizácie aktivity katalyzátora za účelom udržania v podstate ustálených podmienok dehydrogenácie po dlhú dobu a pri veľmi vysokých úrovniach konverzie a selektivity bez prerušenia procesu. Tieto a ďalšie problémy a obmedzenie známeho stavu odstraňuje spôsob a zariadenie pre regeneráciu a/alebo stabilizáciu katalyzátora podľa vynálezu.

Hlavným cieľom vynálezu je teda nájsť spôsob a zariadenie pre regeneráciu a/alebo stabilizáciu dehydrogenačného katalyzátora.

Cieľom vynálezu je tiež nájsť spôsob a zariadenie pre regeneráciu dehydrogenačného katalyzátora *in situ*.

Konkrétnejším cieľom vynálezu je nájsť spôsob a zariade-

nie pre nepretržitú alebo prerušovanú regeneráciu dehydrogenačného katalyzátora bez prerušenia procesu a za účelom udržania v podstate ustálených reakčných podmienok pri vysokých úrovniach konverzie a selektivity po dlhú dobu.

Ďalším cieľom vynálezu je najst' zlepšený spôsob dehydrogenácie etylbenzénu na styrén v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho železo a jednu alebo viac zlúčenín alkalických kovov.

Konkrétne je cieľom vynálezu najst' spôsob a súvisiace zariadenie pre regeneráciu a/alebo stabilizáciu dehydrogenačného katalyzátora obsahujúceho železo a jednu alebo viac zlúčenín alkalických kovov, kontinuálnym (tj. nepretržitým alebo prerušovaným) pridávaním zlúčeniny alkalického kovu do prúdu suroviny.

Ďalšie ciele vynálezu sú z časti zrejmé a z časti sú uvedené ďalej. Vynález teda zahŕňa spôsoby, procesy a zariadenie s použitím niekoľkých stupňov a vzťahy a poradie jedného alebo viac týchto stupňov s ohľadom na každý z ostatných a na zariadenie, podrobne opísané v ďalej uvedených príkladoch, pričom rozsah vynálezu je uvedený v patentových nárokoch.

Podstata vynálezu

Podstata spôsobu regenerácie a/alebo stabilizácie dehydrogenačného katalyzátora podľa vynálezu spočíva v tom, že zahŕňa stupne kontinuálneho, tj. nepretržitého alebo prerušovaného, pridávania účinného množstva zlúčeniny alkalického kovu do prúdu suroviny počas chodu dehydrogenačného procesu. Spôsob podľa vynálezu môže tiež zahŕňať stupeň postupného zvyšovania teploty reakčnej zóny. Spôsob podľa vynálezu môže byť využitý, napríklad pri katalytickej dehydrogenácii etylbenzénu na styrén, pre dosiahnutie v podstate ustálených re-

akčných podmienok pri vysokých úrovniach konverzie a selektivity.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obr. 1 schematicky znázorňuje jedno uskutočnenie spôsobu a zariadenia podľa vynálezu.

Obr. 2 znázorňuje výhodný spôsob a súvisiace zariadenie pre prevedenie stupňa pridávanie zlúčeniny alkalického kovu podľa vynálezu.

Obr. 3 znázorňuje alternatívny spôsob a súvisiace zariadenie pre uskutočnenie stupňa pridávanie zlúčeniny alkalického kovu podľa vynálezu.

Spôsob podľa vynálezu všeobecne zahŕňa regeneráciu a/alebo stabilizáciu aktivity dehydrogenačného katalyzátora, používaného pri katalytickej dehydrogenácii alkyларomatického uhľovodíka na konkrétny požadovaný alkenylaromatický uhľovodík. Takéto dehydrogenačné katalyzátory sú známe a sú obchodne dostupné. Všeobecne sa takéto dehydrogenačné procesy uskutočňujú pri teplote v rozmedzí asi 400 až asi 700 °C, prednostne asi 500 až 700 °C, uvádzaním predhriateho prúdu suroviny, obsahujúceho zmes alkyларomatického uhľovodíka a vodnej pary, do styku s určitým dehydrogenačným katalyzátorom. Proces je možno uskutočňovať v jednostupňových alebo viacstupňových reaktoroch s pevným alebo fluidným lôžkom katalyzátora. Voľba východzieho alkyларomatického uhľovodíka, dehydrogenačného katalyzátora, reakčnej teploty a pomeru alkyларomatického uhľovodíka k vodnej pare v prúde suroviny čiastočne ovplyvňuje ako získaný alkenylaromatický uhľovodík, tak účinnosť a selektivitu konverzného procesu.

S použitím vyššie uvedeného procesu sa predovšetkým etyl-

benzén prevádza na styren stykom s dehydrogenačným katalyzátorom obsahujúcim železo a aspoň jednou zlúčeninou alkalického kovu. Konverziu etylbenzenu na styren je možné napríklad výhodne uskutočňovať pri reakčných teplotách v rozmedzí asi 500 až asi 700 °C, prednostne asi 550 až asi 650 °C, a pri reakčných tlakoch v rozmedzí asi 3 až asi 20 psia, prednostne asi 5 až asi 9 psia. Pomer vodnej pary k uhlíkovodíku v prúde suroviny sa môže pohybovať od asi 0,6:1 do asi 3:1, prednostne od asi 1,0:1 do asi 2,0:1 v hmotnostných dieloch vodnej pary k etylbenzenu. Priestorová rýchlosť sa môže pohybovať od asi 0,2 do asi 1,2 kg etylbenzenu za hodinu na kilogram katalyzátora.

Pokiaľ sa proces konverzie etylbenzenu na styren zahajuje s čerstvým katalyzátorom, vyskytuje sa typicky po nábehu počiatočná doba kondicionácie trvajúca asi 3 až 45 dní, charakterizovaná vysokou počiatočnou aktivitou a potom rýchlou dezaktiváciou. Celková úroveň konverzie etylbenzenu na styren môže napríklad počas počiatočnej doby kondicionácie klesnúť pod asi 55 % molárnych a úroveň selektivity styrenu môže klesnúť pod asi 93 % molárnych. V nasledujúcom konvenčnom priebehu dehydrogenácie etylbenzenu na styren pokračuje pokles aktivity katalyzátora, aj keď nižšou rýchlosťou ako počas počiatočnej doby kondicionácie. Vo viacstupňovom reaktore môže úroveň konverzie etylbenzenu na styren klesnúť v každom stupni asi o tretinu, napríklad z asi 30 až 36 % molárnych na asi 20 až 24 % molárnych počas počiatočnej doby kondicionácie a potom ďalej klesať nižšou rýchlosťou. Koniec počiatočnej doby kondicionácie v tomto procese môže byť obvykle odborníkom identifikovaný ako bod, v ktorom sa sploštuje smernica čiary, vynesená ako úroveň konverzie proti času. Ako je vyššie uvedené, je v známom stave techniky navrhované množstvo možných vysvetlení postupného zhoršovania aktivity katalyzátora, ale nezdá sa, že by za tento jav bol plne zodpovedný len jeden mechanizmus.

Nech je vysvetlenie akékoľvek, pokračujúce zhoršovanie procesu po počiatočnej dobe kondicionácie spôsobuje mnohé problémy a nevýhody. Predovšetkým sa znižuje účinnosť procesu konverzie. Nezreagovaný etylbenzén musí byť oddeľovaný od ostatných zložiek výstupného prúdu pre recykláciu. Podobne je nutné oddeľovať styrén od nezreagovaného etylbenzénu i od ostatných reakčných produktov. Za druhé, miesto relatívne rovnomerného výstupného prúdu s relatívne konštantným pomerom styrénu, etylbenzénu a rôznych vedľajších produktov vedie k zhoršovaniu procesu k výstupnému prúdu neustále premenlivého zloženia. Za tretie v určitom bode poklesne úroveň konverzie alebo úroveň selektivity styrénu alebo obe dostatočne nízko, aby proces už nebol ekonomicky únosný. V tomto bode by bolo nutné proces zastaviť a katalyzátor buď vymeniť alebo regenerovať konvenčným spôsobom.

Jednou z metód zvýšenia úrovne konverzie etylbenzénu na styrén je zvýšiť reakčnú teplotu. To je možné previesť napríklad zvýšením teploty prúdu suroviny alebo prídavkom tepla do komory reaktoru. Reakčnú teplotu je možné zvyšovať pomaly a v podstate nepretržite alebo je ju možné zvyšovať opakovane po krokoch. Dôsledkom takých teplotných prírastkov je nutnosť zvyšovania rýchlosti reakcie pre vyrovnanie pokračujúceho zhoršovania aktivity katalyzátora. Existujú však pomerne úzke medze použiteľnosti tejto metódy zvyšovania teploty. Predovšetkým nad určitou teplotou príde k priblíženiu mechanickej teploty medzi katalyzátorom alebo zariadením. Za týmto bodom vedú ďalšie teplotné prírastky k degradácii fyzikálnej štruktúry katalyzátora a degradácii integrity zariadenia. Pri približovaní k vyššie uvedenej medzi by potom bolo nutné proces zastaviť a katalyzátor buď vymeniť alebo regenerovať konvenčným spôsobom. Aj keď táto metóda zvyšovania teploty trocha zvyšuje životnosť katalyzátora a môže byť použitá (napríklad s nepretržitým zvyšovaním reakčnej teploty alebo častým zvyšovaním po malých prírastkoch) pre udržiavanie relatívne konštantnej konverzie etylbenzénu po obmedzenú dobu,

sama o sebe má z uvedených dôvodov obmedzenú použiteľnosť.

Naproti tomu spôsob podľa vynálezu je schopný obnoviť a/alebo stabilizovať aktivitu katalyzátora a v dôsledku toho predĺžiť životnosť katalyzátora ďaleko za hodnoty dosiahnuteľné konvenčnými procesmi. Konkrétne je spôsob podľa vynálezu schopný obnoviť aktivitu dehydrogenačného katalyzátora v podstate na rovnakú úroveň konverzie a selektivity, aká sa ustanovila po skončení počiatočnej doby kondicionácie. Spôsob podľa vynálezu tiež umožňuje stabilizovať aktivitu katalyzátora na tejto rovnakej vysokej úrovni konverzie a selektivity po dobu dlhšiu ako dosiahnuteľnú konvenčnými procesmi. Spôsob podľa vynálezu môže byť tiež použitý v tandeme s vyššie uvedenou metódou zvyšovania teploty s dodatočným prínosom ďalšieho zvýšenia životnosti katalyzátora alebo zvýšenia konverzie etylbenzénu. Spôsob podľa vynálezu všeobecne zahŕňa stupne nepretržitého alebo prerušovaného pridávania účinného množstva zlúčeniny alkalického kovu, dostatočného pre regeneráciu, stabilizáciu alebo zvýšenie aktivity dehydrogenačného katalyzátora, a tým obnovenie a udržanie vysokých úrovní konverzie a selektivity, do prúdu suroviny alkylaromatického uhlíkovodíku. Tu používaný výraz "udržiavanie" je zamýšľaný tak, aby znamenal "udržiavanie v stave opravenosti, účinnosti alebo platnosti; ochrana pred zlyhaním alebo zhoršením po predĺženú dobu, napríklad po dobu mnoho mesiacov alebo rokov". Spôsob je zvlášť vhodný v súvislosti s regeneráciou a/alebo stabilizáciou dehydrogenačného katalyzátora, obsahujúceho železo a aspoň jednu zlúčeninu alkalického kovu. Takéto dehydrogenačné katalyzátory sú v odbore známe a ich obchodne dostupné typy zahŕňajú rad S6-20, S6-21 a S6-30 od BASF Corporation, rad C-105, C-015, C-025 a C-035 od Criterion Catalyst Company, L.P., a rad G-64 a G-84 (vrátane katalyzátora G-84C použitého v ďalej uvedených príkladoch 1 až 4) od United Catalysts, Inc. Tieto katalyzátory typicky obsahujú 40 až 80 % Fe_2O_3 , 5 až 30 % K_2O a ďalšie promótoxy. Všetky tieto a podobné katalyzátory sa považujú za spadajúce do rozsahu tohoto

vynálezu.

Spôsob podľa vynálezu môže byť použitý v spojení s katalytickou dehydrogenáciou v podstate ktoréhokoľvek alkyларomatického uhľovodíka na zodpovedajúci alkenylaromatický uhľovodík. Príslušná kombinácia alkyларomatického uhľovodíka, katalyzátora a reakčných podmienok pre získanie konkrétneho požadovaného alkenylaromatického uhľovodíka je v odbore všeobecne známa a v každom prípade bude otázkou voľby a rutinných experimentov. Spôsob podľa vynálezu je zvlášť použiteľný v spojení s regeneráciou a/alebo stabilizáciou dehydrogenačného katalyzátora v procese konverzie etylbenzenu na styren.

Obr. 1 predstavuje prúdovú schému jedného prevedenia spôsobu podľa vynálezu, kde sa zlúčenina alkalického kovu pridáva do vstupného prúdu suroviny a tiež do prúdu čiastočne premenených reakčných zložiek, prechádzajúceho medzi jednotlivými stupňami viacstupňového reaktoru. Výrazy "prúd suroviny" a "prúd čiastočne premenených reakčných zložiek" sú použité pre účely diskusie obr. 1, kde majú pomôcť označeniu jednotlivých štádií procesu konverzie, ale na ostatných miestach tohoto opisu sa považujú za všeobecné a vzájomne zamenniteľné. Na obr. 1 môže byť vstupným prúdom 1 surovina alkyларomatický uhľovodík, napríklad etylbenzén, a vstupným prúdom 2 suroviny môže byť vodná para. Ako je znázornené na obr. 1, pridáva sa účinné množstvo zlúčeniny alkalického kovu kontinuálne, tj. buď nepretržite alebo prerušovane, k prúdu 2 suroviny pomocou dávkovacieho zariadenia 46 pre zlúčeninu alkalického kovu. Alternatívne je možné zlúčeninu alkalického kovu pridávať k prúdu 1 suroviny. Prúdy 1 a 2 suroviny, obsahujúce vždy zlúčeninu alkalického kovu, sa spájajú do prúdu 3 reakčných zložiek a vedú sa do vstupu do prvého stupňa 50 reaktora, ktorý je naplnený vhodným dehydrogenačným katalyzátorom. Alternatívne je možné zlúčeninu alkalického kovu pridávať po spojení prúdu 1 a 2 suroviny do prúdu 3 reakčných zložiek pred prvým stupňom 50 reaktoru. K čiastočnej konverzii

alkylaromatického uhľovodíka, napríklad etylbenzenu na styren, dochádza v stupni 50 reaktoru.

Prúd čiastočne premenených reakčných zložiek alebo výstupný prúd 4, vychádzajúci zo stupňa 50 reaktoru, sa potom vedie cez ohrievač 52 pre nahradenie úbytku tepla v stupni 50 reaktoru a k znovuustanoveniu optimálnej reakčnej teploty. Dodatočná zlúčenina alkalického kovu zo zásobného prostriedku 66 zlúčeniny alkalického kovu sa kontinuálne, t.j. buď nepretržite alebo prerušovane, pridáva do prúdu 5 čiastočne premenených reakčných zložiek, vychádzajúceho z ohrievača 52, pričom je prúd 5 smerovaný do vstupu do druhého stupňa 54 reaktora. Alternatívne je možné túto dodatočnú zlúčeninu alkalického kovu pridávať k prúdu 4 čiastočne premenených reakčných zložiek, vychádzajúceho zo stupňa 50 reaktoru, predtým, ako vstúpi do ohrievača 52. Stupeň 54 reaktora je tiež naplnený vhodným dehydrogenačným katalyzátorom. V stupni 54 reaktora dochádza k ďalšej konverzii alkylaromatického uhľovodíka. Odborníkovi je zrejmé, že pre dosiahnutie ešte ďalšej konverzie alkylaromatického uhľovodíka je možné použiť ďalšie nadväzujúce stupne reaktora, ako je tretí alebo štvrtý stupeň, každý z nich naplnený vhodným katalyzátorom. Výhodne je možné medzi niektorými alebo všetkými stupňami reaktora vo viacstupňovom reaktore použiť prídavok zlúčeniny alkalického kovu k prúdu reakčných zložiek podľa vynálezu.

Ako je znázornené na obr. 1, môže zariadenie podľa vynálezu výhodne zahŕňať monitorovacie prostriedky pre monitorovanie chemického zloženia výstupných prúdov vychádzajúcich z výstupov z ktoréhokoľvek jedného alebo viacerých stupňov reaktora, ako sú monitorovacie prostriedky 42 a 62, združené s prúdmi 4, resp. 6 reakčných zložiek. Monitorovacie prostriedky môžu tiež výhodne byť spojené s aktivačnými prostriedkami, ako sú elektrické drôty 44, resp. 64, pri signalizácii a aktivácii zásobného zariadenia zlúčeniny alkalického kovu, ako je čerpacie alebo vstrekovacie zariadenie 46,

resp., 66, umiestnené pred daným stupňom reaktora, totiž stupňom 50, resp. 54.

Monitorovacie zariadenie môže byť v konvenčnej technológii upravené tak, aby vyslalo signál do zásobného zariadenia zlúčeniny alkalického kovu vždy, keď výstupný prúd z príslušného reaktora poklesne pod vopred stanovenú úroveň konverzie alebo selektivity, čo ukazuje na degradáciu katalytickej aktivity v tomto stupni reaktora. Po aktivácii signálom z pridruženého monitorovacieho prostriedku začne zásobné zariadenie zlúčeniny alkalického kovu dodávať zlúčeninu alkalického kovu vopred stanovenou rýchlosťou do pridruženého prúdu suroviny alebo reakčných zložiek. Napríklad pri signále z monitorovacieho prostriedku 42, že konverzia alebo selektivita v prvom stupni 50 reaktora poklesla pod určitú úroveň, začne čerpací prostriedok 46 dodávať zlúčeninu alkalického kovu do prúdu 2 suroviny. Zariadenie môže byť konštruované tak, že pri aktivácii pokračuje v dodávaní zlúčeniny alkalického kovu po vopred stanovenú dobu alebo pokiaľ iný signál z pridruženého monitorovacieho prostriedku neoznami, že katalytická aktivita v danom stupni reaktora bola obnovená na požadovanú úroveň.

Ako alternatíva k vyššie opísanému systému automatizovaného prerušovaného pridávania do rozsahu vynálezu tiež spadá nepretržité pridávanie vopred stanoveného množstva zlúčeniny alkalického kovu k príslušným prúdom suroviny alebo reakčných zložiek alebo alternatívne pridávanie zlúčeniny alkalického kovu vo vopred stanovených množstvách a vopred stanovených intervaloch. To môže byť kombinované s nepretržitým alebo prerušovaným monitorovaním jedného alebo viacerých výstupných prúdov zo stupňov reaktora. Pri známkach degradácie katalyzátora v ktoromkoľvek stupni reaktora môžu byť manuálne aktivované prostriedky pre zvýšenie prídavku zlúčeniny alkalického kovu do prúdu suroviny alebo reakčných zložiek pred daným stupňom reaktora. Prídavok zlúčeniny alkalického kovu zvýše-

nou rýchlosťou môže prebiehať po obmedzený časový úsek, pokiaľ nie je obnovená požadovaná úroveň katalytickej aktivity, alebo môže byť udržiavaný na novej, zvýšenej hladine.

Obr. 2 schematicky trocha podrobnejšie znázorňuje jeden výhodný spôsob a súvisiace zariadenie pre pridávanie zlúčeniny alkalického kovu do prúdu suroviny alebo reakčných zložiek podľa vynálezu. Vedenie 10 na obr. 2 obsahuje a vedie prúd 12 v smere stupňa reaktora, obsahujúceho dehydrogenačný katalyzátor, ako je znázornené šípkami. Prúd 12 môže predstavovať napríklad prúdy 1 alebo 2 suroviny, spojený prúd 3 reakčných zložiek alebo prúdy 4 a 5 čiastočne premenených reakčných zložiek, znázornené na obr. 1. Zlúčenina alkalického kovu sa pridáva kontinuálne, tj. buď nepretržite alebo prerušovane, k prúdu 12 vo forme vodného roztoku 22 dodávaného vstrekovacím prostriedkom 24 na výstupnom konci vstrekovacej rúrky 20 zavedenej otvorom v stene vedenia 10. Prúd 14 za výstupným koncom vstrekovacej rúrky 20 predstavuje prúd suroviny alebo reakčných zložiek, ktorý bol zmiešaný so zlúčeninou alkalického kovu podľa vynálezu.

Obr. 3 schematicky znázorňuje alternatívny spôsob a súvisiace zariadenie pre pridávanie zlúčeniny alkalického kovu do prúdu suroviny alebo reakčných zložiek podľa vynálezu. Vedenie 10 na obr. 3 obsahuje a vedie prúd 12 v smere stupňa reaktora, obsahujúceho dehydrogenačný katalyzátor, ako je znázornené šípkami 12 a 14. Prúd 12 môže predstavovať napríklad prúdy 1 alebo 2 suroviny, spojený prúd 3 reakčných zložiek alebo prúdy 4 a 5 čiastočne premenených reakčných zložiek, znázornené na obr. 1. Vedenie 10 ďalej definuje priľahlú nádobu 30 s otvorenou komunikáciou pár s dráhou toku prúdu 12 a schopnú zadržiavať pevné alebo kvapalné látky. Zlúčenina alkalického kovu v pevnom alebo kvapalnom stave je vedená podľa potreby do vnútorného priestoru 34 nádoby 30 príivodom 32 tak, že sa postupne odparuje a difunduje do prechádzajúceho prúdu, ako je znázornené šípkami vo vnútri nádoby 30. Prúd

14 za nádobou 30 predstavuje prúd suroviny alebo reakčných zložiek, ktorý bol zmiešaný so zlúčeninou alkalického kovu podľa vynálezu.

Zlúčeniny alkalických kovov, použiteľné pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu, zahŕňajú všetky nehalogénové zdroje iónov alkalických kovov. Výraz "alkalický kov", používaný v súvislosti s vynálezom, je mienený tak, aby zahŕňal, bez toho aby sa však na ne obmedzoval, draslík, sodík, lítium a ďalšie menej bežné členy skupiny IA periodickej sústavy, ako je rubídium a cézium. Úvahy ohľadne nákladov však obvykle diktujú voľbu zlúčeniny draslíka alebo sodíka. Pre niektoré aplikácie môžu byť použiteľný aj členovia skupiny IIA periodickej sústavy (napríklad horčík, vápnik a pod.). Voľba vhodného alkalického kovu sa považuje za otázku rutinných experimentov. V spojení s dehydrogenáciou etylbenzénu na styrén sú výhodnými zlúčeninami alkalických kovov zlúčeniny draslíka, predovšetkým jedna alebo viac zlúčenín vybraných zo skupiny zahŕňajúcej oxid draselný, hydroxid draselný a uhličitan draselný. Do rozsahu vynálezu tiež spadá použitie zmesi dvoch alebo viac zlúčenín alkalických kovov. Pretože bolo zistené, že halogénové, napríklad chloridové ióny sú typickými jedmi pre dehydrogenačný katalyzátor, je nutné všeobecne vylúčiť zlúčeniny alkalických kovov, ako je chlorid draselný.

Množstvo zlúčeniny alkalického kovu, pridávané do prúdu suroviny alebo reakčných zložiek podľa vynálezu, sa môže meniť v závislosti na katalyzátore, na alkylaromatickom uhľovodíka, na reakčných podmienkach a na samotnej zlúčenine alkalického kovu. Účinné množstvo zlúčeniny alkalického kovu alebo účinný pomer jeho pridávania k prúdu reakčných zložiek, dostačujúci pre udržanie vysokej úrovne konverzie a selektivity za účelom optimalizácie priebehu procesu, je možné stanoviť rutinnou experimentálnou prácou. Všeobecne bolo zistené, že účinné množstvo zlúčeniny alkalického kovu predstavuje v priemere za reprezentatívny časový rámec asi 0,01 až asi

100 hmotnostných dielov, prednostne asi 0,01 až asi 10 hmotnostných dielov zlúčeniny alkalického kovu na milión dielov prúdu reakčných zložiek. Tu používaný reprezentatívny časový rámec znamená taký časový úsek, počas ktorého je udržiavaná vysoká úroveň konverzie a selektivity bez ďalšieho prídavku zlúčeniny alkalického kovu. Do rozsahu vynálezu tiež spadajú zmeny množstva zlúčeniny alkalického kovu v prúde reakčných zložiek v čase za účelom obnovenia alebo udržania optimálneho chodu systému.

Zlúčenina alkalického kovu môže byť k prúdu reakčných zložiek pridávaná buď nepretržite alebo prerušovane a pokiaľ prerušovane, potom v pravidelných alebo nepravidelných intervaloch. To, či sa zlúčenina alkalického kovu pridáva nepretržite alebo prerušovane, jej pridávané množstvo a v prípade prerušovaného prídavku zvolené intervaly musia zaistiť prídavok účinného množstva, dostačujúceho pre obnovenie alebo udržanie požadovanej vysokej úrovne konverzie a selektivity. Všeobecne také množstvo predstavuje v priemere za reprezentatívny časový rámec asi 0,01 až asi 100 hmotnostných dielov zlúčeniny alkalického kovu na milión dielov prúdu reakčných zložiek.

Prídavok zlúčeniny alkalického kovu k prúdu reakčných zložiek môže byť prevádzaný rôznymi spôsobmi. Jeden taký spôsob spočíva v pridávaní zlúčeniny alkalického kovu do prúdu reakčných zložiek v suchej práškovej forme. Alternatívne môže byť do cesty vyhrievaného prúdu reakčných zložiek vložený pevný blok alebo nádoba obsahujúca zlúčeninu alkalického kovu v pevnej alebo kvapalnej forme alebo vo forme roztoku, pričom sa zlúčenina postupne vyparuje do prechádzajúceho prúdu, ako je znázornené na obr. 3. Ďalším a zvlášť výhodným spôsobom pridávania je pridávanie zlúčeniny alkalického kovu do prúdu reakčných zložiek vo forme vodného roztoku, napríklad ako je vyššie opísané v súvislosti s obr. 2. Z dôvodu ľahkej manipulácie a možnosti automatizácie procesu, ako je

znázornené v súvislosti s obr. 1, bude pravdepodobne prednosťou komerčnej aplikácie vynálezu bežne prídavok zlúčeniny alkalického kovu vo forme vodného roztoku. Ďalší spôsob pridávania spočíva vo vstrekovaní zlúčeniny alkalického kovu v kvapalnom stave do prúdu reakčných zložiek. Ďalším spôsobom je predbežné odparenie zlúčeniny alkalického kovu a vstrekovanie pár do prúdu reakčných zložiek.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález je bližšie vysvetlený na nasledujúcich príkladoch uskutočnenia a údajoch o skúškach, ktoré sú len ilustratívne a nijako neobmedzujú rozsah alebo spôsob uskutočňovania vynálezu.

Príklad 1

Vodná para a etylbenzén v molárnom pomere 12:1 a v množstve 825 g/h sa uvádzali do reaktora, konštruovaného z nerezo- vých oceľových rúrok 1 palca schéma 40, a boli zahrievané v 8 pásmovej elektrickej peci. V reaktore bolo v štyroch sekciách umiestených celkom 390 g katalyzátora s označením G-84C výrobcu United Catalysts, Inc. Reaktor bol na vrchu prvej katalytickej zóny, medzi katalytickými zónami a pod štvrtou zónou vyplnený alumíniovými guľčkami. Reakčná zmes vstúpila do reaktora s teplotou 250 °C a pri vstupe do prvej katalytickej sekcie bola predhrievaná na 598 °C. Priemerná teplota všetkých štyroch katalytických sekcií bola udržiavaná v rozmedzí 1 °C od hodnoty 594 °C. Výstup z reaktora bol udržiavaný na atmosférickom tlaku. Dezaktivácia katalyzátora bola pozorovaná medzi 854 a 1 298 h dobou prevádzky, ako je uvedené ďalej v tabuľke 1. Selektivita styrenu sa počas tejto doby mierne zvyšovala v dôsledku znižovania konverzie etylbenzenu. Po 1 310 h bola skúšobná jednotka zastavená a na

vrch alumínia bola umiestená nerezová ocelová nádoba, naplnená 5,4 g KOH triedy ACS. Po opätovnom naštartovaní reaktora sa kontinuálne odparovalo malé množstvo KOH, ktoré bolo uvádzané do styku s katalyzátorom prúdu suroviny do reaktora. Teplota v nádobe bola regulovaná tak, aby tlak pár KOH bol ekvivalentný asi 5 ppm (hmotnostných) z celkovej suroviny. Bolo zistené, že aktivita a selektivita katalyzátora sa nepretržite zlepšovala medzi 1 310 a 1 500 h. Aktivita katalyzátora potom zostala stabilne na konverzii vyššej asi 2,3 percentného bodu a na selektivitě styrénu o asi 0,3 percentného bodu vyššej ako pred prídavkom KOH. Po 1 642 h bola konverzia etylbenzénu s prídavkom KOH o 4,4 percentného bodu vyššia, ako by bola po rovnakej dobe prevádzky, keď bol katalyzátor deaktivovaný rovnakou rýchlosťou ako pred zavedením KOH. Selektivita styrénu s prídavkom KOH bola o 0,4 percentného bodu vyššia ako bez KOH pri porovnaní s údajmi pri porovnateľnej konverzii etylbenzénu (napríklad po 854 h).

Tabuľka 1

Doba prevádzky (h)	KOH (ppm)	Celková konverzia (% mol.)	Celková selektivita (% mol.)
854	0	61,7	96,6
874	0	61,7	96,7
1283	0	59,3	96,9
1298	0	59,2	96,7
1476	5	60,9	96,9
1506	5	61,5	97,0
1535	5	61,4	97,0
1563	5	61,5	97,0
1620	5	61,5	97,1
1642	5	61,6	97,1

Príklad 2

Druhý reaktor, konštruovaný a naplnený podobne ako v príklade 1, bol vo vrchnej zóne naplnený 32,5 g katalyzátora G-84C. Reaktor pracoval pri priemernej teplote medzi 594 a 612 °C, pomere vodnej pary k etylbenzénu medzi 9 a 12, výstupnom tlaku 14,7 psia medzi 0 a 3 341 h. Rýchlosť prívodu etylbenzénu po celú dobu pokusu bola udržiavaná rovnaká ako v príklade 1. Dezaktivácia katalyzátora vo vrchnej zóne bola pozorovaná medzi 1 722 a 1 888 h, ako je zaznamenané v ďalej uvedenej tabuľke 2, pričom bola zóna udržiavaná na teplote v rozmedzí 1 °C od 597 °C. Molárny pomer vodnej pary k etylbenzénu bol 12. Po 3 341 h bola jednotka zastavená a pred vstup do reaktora bol inštalovaný ohrievač, ktorý umožňoval neskoršie plnenie KOH bez prerušenia reakcie. Potom, čo bola jednotka znovu naštartovaná, pokračovala dezaktivácia katalyzátora vo vrchnej zóne, zatiaľ čo bol udržiavaný v rozmedzí 1 °C od 622 °C (tabuľka 2). Pomer vodnej pary k etylbenzénu bol 9 a tlak na výstupe z reaktora bol 14,7 psia. Po 3 481 h bolo do ohrievača naplnených 7,0 g KOH triedy ACS, bez toho aby reakcia bola prerušená. Teplota ohrievača bola regulovaná tak, aby sa kontinuálne vyparovalo malé množstvo KOH a bolo v reakčnej zmesi uvádzané do styku s katalyzátorom. Tlak pár KOH pri takejto teplote bol ekvivalentný asi 9 ppm (hmotnostných) celkovej suroviny. Konverzia etylbenzénu vo vrchnej zóne sa za 103 h, počas ktorej bola zóna udržiavaná v rozmedzí 1 °C od 622 °C, rýchle zlepšila z 5,1 % na 12,3 %, pričom za 176 h postupne vzrástla na 12,9 % a na tejto vysokej úrovni zostala 630 h. Tento príklad ukazuje, že katalyzátor, ktorý je bezprostredne vystavený prúdu suroviny, je veľmi náchylný k dezaktivácii a je tiež najpriaznivejšie ovplyvnený spôsobom podľa vynálezu.

Tabuľka 2

Doba pre- vádzky (h)	KOH (ppm)	Konverzia vo vrchnej zóne (% mol.)
1722	0	9,4
1800	0	8,9
1888	0	8,3
3347	0	6,0
3418	0	5,6
3473	0	5,1
3504	9	6,9
3584	9	12,3
3760	9	12,9
4132	9	12,8
4390	9	12,9

Príklad 3

Reaktor opísaný v príklade 2 bol v chode do vyčerpania KOH v ohrievači. Potom bol nastavený tlak na výstupe na 6 psia a molárny pomer vodnej pary k etylbenzénu na 8:1. Teplota vrchnej zóny bola udržiavaná v rozmedzí 1 °C od 622 °C. Medzi 4 731 a 5 022 h bolo pozorované starnutie katalyzátora vo vrchnej zóne so zhoršovaním selektivity styrenu. Po 5 022 h bolo do ohrievača naplnených ďalších 1,90 g KOH a teplota prehrievača bola regulovaná tak, aby bol dosahovaný tlak pár KOH ekvivalentný asi 2 ppm (hmotnostných) celkovej suroviny. Konverzia vrchnej zóny stúpala za 24 h z 9,2 % na 11,4 %, potom sa po predĺženú dobu stabilizovala na asi 11,0 % za súčasného zlepšenia selektivity styrenu vo vrchnej zóne z 94,8 na 96,8 %, ako je zrejmé z tabuľky 3.

Tabuľka 3

Doba pre- vádzky (h)	KOH (ppm)	Konverzia vo vrch- nej zóne (% mol.)	Selektivita vo vrch- nej zóne (% mol.)
4731	0	11,0	95,0
4925	0	9,6	94,8
5022	0	9,2	94,8
5026	2	10,1	94,5
5034	2	11,1	95,1
5046	2	11,4	96,4
5062	2	11,0	96,7
5114	2	11,1	96,9
5159	2	11,1	96,8
5204	2	11,0	96,7

Príklad 4

V príklade 3 bola priemerná teplota všetkých štyroch katalytických zón udržiavaná v rozmedzí 1 °C od 613 °C. Tlak na výstupe z reaktora bol 6 psia a molárny pomer vodnej pary k etylbenzénu bol 8:1. Celková konverzia klesla medzi 4 728 a 5 019 h zo 70,4 % na 69,3 %, ako bola naplnená druhá dávka KOH. Celková selektivita styrénu bola stabilne 96,9 %. Potom, čo bol po 5 022 h naplnený KOH do ohrievača, celková konverzia dva dni ustálene stúpala z 69,3 na 70,4 % a potom zostala na tejto vysokej úrovni. V tejto dobe zostala selektivita styrénu stabilne na 96,9 %, t.j. pri vyššej konverzii bola pozorovaná rovnaká selektivita.

Tabuľka 4

Doba pre- vádzky (h)	KOH (ppm)	Celková kon- verzia (% mol.)	Celková selek- tivita (% mol.)
4728	0	70,4	96,9
4860	0	70,1	96,9
4932	0	69,7	96,9
5019	0	69,3	96,9
5031	2	69,8	96,8
5047	2	70,2	96,9
5071	2	70,4	96,9
5121	2	70,4	96,9
5168	2	70,5	96,9
5211	2	70,5	97,0

Vyššie uvedené príklady dokazujú, že spôsob podľa vynálezu je účinný pri obnovovaní aktivity čiastočne deaktivovaného katalyzátora a pri stabilizácii konverzie etylbenzénu na styren na vysokej úrovni za súčasného zachovania alebo zlepšenia selektivity styrenu.

Pretože je možné uskutočňovať určité obmeny vyššie opísaných zariadení a procesov bez prekročenia rozsahu vynálezu, je potrebné všetok materiál opisu interpretovať len ako ilustratívny a nie obmedzujúci.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob katalytickej konverzie alkylaromatického uhľovodíka na alkenylaromatický uhľovodík uvádzaním uvedeného alkylaromatického uhľovodíka a vodnej pary do reaktora obsahujúceho dehydrogenačný katalyzátor, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa stupne
 - (a) vytvorenie zmesného prúdu reakčných zložiek tvoreného v podstate uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom, vodnou parou a účinným množstvom zlúčeniny alkalického kovu ekvivalentným nepretržitým pridávaním asi 0,01 až asi 100 ppm hmotnostných zlúčeniny alkalického kovu, vzťahnuté na celkovú hmotnosť alkylaromatického uhľovodíka a vodnej pary, privádzaných do reaktora, a
 - (b) uvádzanie uvedeného zmesného prúdu reakčných zložiek do styku s dehydrogenačným katalyzátorom tvoreným v podstate katalyzátorom na báze oxidu železa s alkalickým kovom ako promótorom za súčasného pokračovania v uvedenej katalytickej konverzii po dobu presahujúcu počiatočnú dobu kondicionácie katalyzátora o dĺžke asi 3 až 45 dní, pričom uvedené účinné množstvo zlúčeniny alkalického kovu je dostatočné pre udržanie v podstate konštantnej úrovne konverzie alkylaromatického uhľovodíka a selektivity alkenylaromatického uhľovodíka po uvedenej dobe kondicionácie katalyzátora.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom je etylbenzén a uvedeným alkenylaromatickým uhľovodíkom je styren.

3. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je zlúčenina draslíka alebo sodíka.
4. Spôsob podľa nároku 3, vyznačujúci sa tým, že uvedená zlúčenina sodíka alebo draslíka je vybraná zo skupiny zahŕňajúcej hydroxid sodný, hydroxid draselný, oxid sodný, oxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný a ich zmesi.
5. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je hydroxid draselný.
6. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva v suchej pevnej práškovej forme.
7. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu v pevnom alebo kvapalnom stave umiestni do cesty uvedeného prúdu suroviny do uvedeného reaktora.
8. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme vodného roztoku.
9. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme pár.

10. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme kvapaliny.
11. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa uvedený styk medzi uvedeným zmesným prúdom a uvedeným dehydrogenačným katalyzátorom uskutočňuje v podstate pri konštantnej reakčnej teplote.
12. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že ďalej zahŕňa stupeň periodického zvyšovania reakčnej teploty.
13. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedený katalyzátor je tvorený v podstate asi 40 až 80 % Fe_2O_3 a asi 5 až 30 % K_2O .
14. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom je etylbenzén a uvedeným alkenylaromatickým uhľovodíkom je styrén.
15. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je zlúčenina draslíka alebo sodíka.
16. Spôsob podľa nároku 15, vyznačujúci sa tým, že uvedená zlúčenina sodíka alebo draslíka je vybraná zo skupiny zahŕňajúcej hydroxid sodný, hydroxid draselný, oxid sodný, oxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný a ich zmesi.

17. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je hydroxid draselný.
18. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva v suchej pevnej forme.
19. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu v pevnom alebo kvapalnom stave umiestni do cesty uvedeného prúdu suroviny do uvedeného reaktora.
20. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme vodného roztoku.
21. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme pár.
22. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme kvapaliny.
23. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že sa uvedený styk medzi uvedeným zmesným prúdom a uvedeným dehydrogenačným katalyzátorom uskutočňuje v podstate pri konštantnej reakčnej teplote.
24. Spôsob podľa nároku 13, vyznačujúci sa tým, že ďalej zahŕňa stupeň periodického zvyšovania reakčnej teploty.

25. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedená zlúčenina alkalického kovu sa pridáva do prvého prúdu suroviny, tvoreného v podstate vodnou parou, za vzniku druhého prúdu suroviny z vodnej pary a zlúčeniny alkalického kovu a uvedený druhý prúd suroviny sa spája s tretím prúdom suroviny, tvoreným v podstate uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom, za vzniku uvedeného zmesného prúdu reakčných zložiek.
26. Spôsob podľa nároku 25, vyznačujúci sa tým, že uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom je etylbenzén a uvedeným alkenylaromatickým uhľovodíkom je styrén.
27. Spôsob podľa nároku 25, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je zlúčenina draslíka alebo sodíka.
28. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedená zlúčenina alkalického kovu sa pridáva do prvého prúdu suroviny, tvoreného v podstate uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom, za vzniku druhého prúdu suroviny z alkylaromatického uhľovodíka a zlúčeniny alkalického kovu a uvedený druhý prúd suroviny sa spája s tretím prúdom suroviny, tvoreným v podstate vodnou parou, za vzniku uvedeného zmesného prúdu reakčných zložiek.
29. Spôsob podľa nároku 28, vyznačujúci sa tým, že uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom je etylbenzén a uvedeným alkenylaromatickým uhľovodíkom je styrén.

30. Spôsob podľa nároku 28, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je zlúčenina draslíka alebo sodíka.
31. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedená zlúčenina alkalického kovu sa pridáva do prúdu suroviny, tvoreného v podstate uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom a vodnou parou, za vzniku uvedeného zmesného prúdu reakčných zložiek.
32. Spôsob podľa nároku 31, vyznačujúci sa tým, že uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom je etylbenzén a uvedeným alkenylaromatickým uhľovodíkom je styrén.
33. Spôsob podľa nároku 31, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je zlúčenina draslíka alebo sodíka.
34. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že uvedená zlúčenina alkalického kovu sa pridáva do výstupného prúdu z predchádzajúceho reaktora, tvoreného v podstate alkylaromatickým uhľovodíkom, vodnou parou a produktami dehydrogenácie, za vzniku uvedeného zmesného prúdu reakčných zložiek, a uvedený zmesný prúd reakčných zložiek sa uvádza v nasledujúcom reaktore do styku s uvedeným dehydrogenačným katalyzátorom.
35. Spôsob podľa nároku 34, vyznačujúci sa tým, že uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom je etylbenzén a uvedeným alkenylaromatickým uhľovodíkom je styrén.

36. Spôsob podľa nároku 34, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je zlúčenina draslíka alebo sodíka.

37. Spôsob regenerácie a stabilizácie aktivity dehydrogenačného katalyzátora, tvoreného v podstate katalyzátorom na báze oxidu železa s alkalickým kovom ako promótorom, používaného pri katalytickej dehydrogenácii alkyларomatického uhľovodíka v reaktore, obsahujúcom uvedený katalyzátor, na alkenylaromatický uhľovodík, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa stupne pridávania účinného množstva zlúčeniny alkalického kovu k prúdu suroviny obsahujúceho uvedený alkyларomatický uhľovodík, pričom uvedené účinné množstvo je dostatočné pre udržanie v podstate konštantnej úrovne konverzie a selektivity katalyzátora, za vzniku zmesného prúdu reakčných zložiek, a uvádzania uvedeného zmesného prúdu do uvedeného reaktora za súčasného pokračovania v uvedenej katalytickej konverzii po dobu presahujúcu počiatočnú dobu kondicionácie katalyzátora o dĺžke asi 3 až 45 dní.

38. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že uvedený katalyzátor je tvorený v podstate asi 40 až 80 % Fe_2O_3 a asi 5 až 30 % K_2O .

39. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva k uvedenému prúdu suroviny nepretržite.

40. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva k uvedenému prúdu suroviny prerušovane.

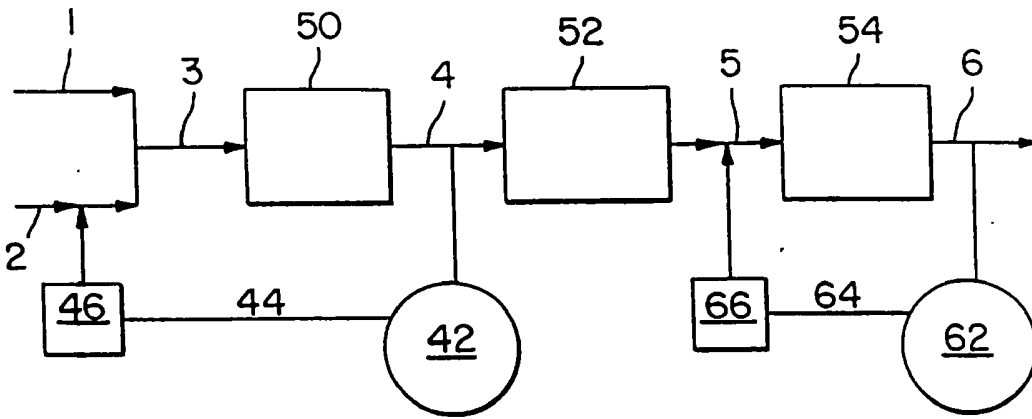
41. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že uvedené účinné množstvo zlúčeniny alkalického kovu je ekvivalentné nepretržitému pridávaniu asi 0,01 až asi 100 ppm hmotnostných zlúčeniny alkalického kovu, vzťahnutej na celkovú hmotnosť zmesného prúdu reakčných zložiek.
42. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že uvedeným alkylaromatickým uhľovodíkom je etylbenzén a uvedeným alkenylaromatickým uhľovodíkom je styrén.
43. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že uvedené účinné množstvo zlúčeniny alkalického kovu je dostačujúce pre udržanie v podstate rovnakej úrovne konverzie a selektivity, aká sa ustanovila na konci počiatočnej doby kondicionácie katalyzátora.
44. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je zlúčenina draslíka alebo sodíka.
45. Spôsob podľa nároku 44, vyznačujúci sa tým, že uvedená zlúčenina sodíka alebo draslíka je vybraná zo skupiny zahrňajúcej hydroxid sodný, hydroxid draselný, oxid sodný, oxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný a ich zmesi.
46. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že uvedenou zlúčeninou alkalického kovu je hydroxid draselný.

47. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva v suchej pevnej forme.
48. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu v pevnom alebo kvapalnom stave umiestni do cesty uvedeného prúdu suroviny.
49. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme vodného roztoku.
50. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme pár.
51. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zlúčenina alkalického kovu pridáva vo forme kvapaliny.
52. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená katalytická dehydrogenácia uskutočňuje v podstate pri konštantnej reakčnej teplote.
53. Spôsob podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že ďalej zahŕňa stupeň periodického zvyšovania reakčnej teploty.
54. Zariadenie pre konverziu alkyларomatického uhľovodíka na alkenylaromatický uhľovodík, vyznačujúce sa tým, že v kombinácii zahŕňa aspoň jednu reakčnú komoru zahŕňajúcu vstupné a výstupné prostriedky a naplnenú dehydrogenačným katalyzátorom, tvoreným v podstate katalyzátorom na báze

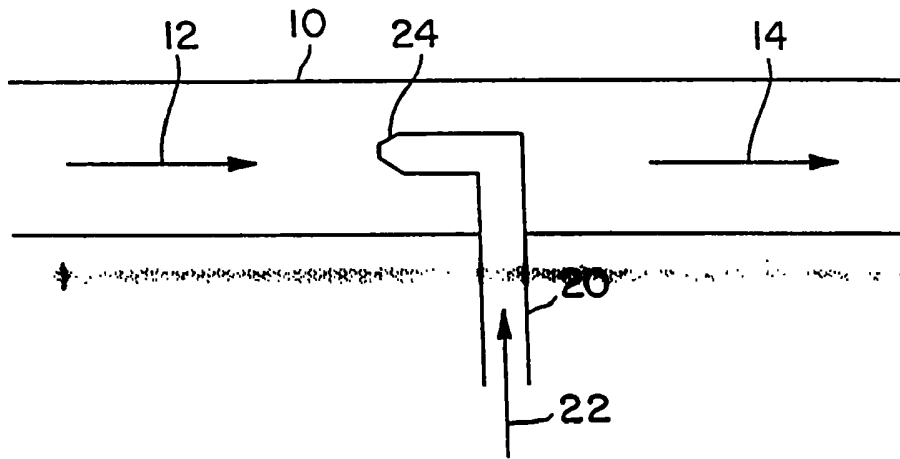
oxidu železa s alkalickým kovom ako promótorom, spojovacie prostriedky pre dodávanie zmesného prúdu reakčných zložiek, tvoreného v podstate alkylaromatickým uhľovodíkom, vodnou parou a účinným množstvom zlúčeniny alkalického kovu, dostačujúceho pre udržanie v podstate konštantnej úrovne konverzie a selektivity katalyzátora, do vstupného zariadenia uvedenej reakčnej komory, a zásobné prostriedky pre zlúčeninu alkalického kovu pre pridávanie zlúčeniny alkalického kovu do uvedeného zmesného prúdu reakčných zložiek podľa potreby v podstate pre udržanie uvedenej úrovne konverzie a selektivity bez prerušenia konverznej reakcie.

55. Zariadenie podľa nároku 54, vyznačujúce sa tým, že ďalej zahŕňa monitorovací prostriedok pre monitorovanie chemického zloženia výstupného prúdu v uvedenom výstupnom zariadení z uvedenej reakčnej komory.
56. Zariadenie podľa nároku 55, vyznačujúce sa tým, že ďalej zahŕňa aktivačný prostriedok spojený s uvedeným monitorovacím prostriedkom a s uvedeným zásobným prostriedkom zlúčeniny alkalického kovu pre aktiváciu uvedeného zásobného prostriedku alkalického kovu pri prijatí signálu z uvedeného monitorovacieho prostriedku, ukazujúceho, že uvedená úroveň konverzie alebo selektivity poklesla o vopred stanovenú hodnotu.
57. Zariadenie podľa nároku 54, vyznačujúce sa tým, že uvedený zásobný prostriedok zlúčeniny alkalického kovu je aktivovaný manuálne.

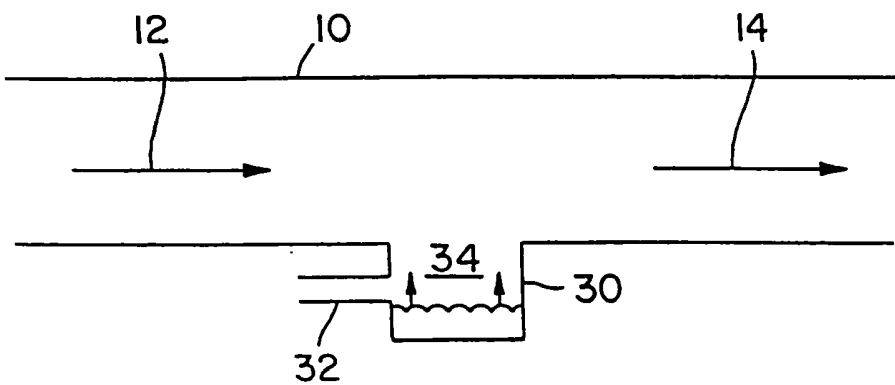
58. Zariadenie podľa nároku 54, vyznačujúce sa tým, že uvedený zásobný prostriedok zlúčeniny alkalického kovu je aktivovaný automaticky, kedykoľvek úroveň aktivity uvedeného katalyzátora klesne pod vopred stanovenú hodnotu.
59. Zariadenie podľa nároku 54, vyznačujúce sa tým, že uvedený katalyzátor je tvorený v podstate asi 40 až 80 % Fe_2O_3 a asi 5 až 30 % K_2O .
60. Zariadenie podľa nároku 55, vyznačujúce sa tým, že zahŕňa viac uvedených reakčných komôr v sérii a monitorovací prostriedok spojený s každou uvedenou reakčnou komorou.
61. Zariadenie podľa nároku 60, vyznačujúce sa tým, že ďalej zahŕňa zásobné prostriedky pre zlúčeninu alkalického kovu, združené s každou uvedenou reakčnou komorou, a aktivačné prostriedky spojené jednak s každým z uvedených monitorovacích prostriedkov a jednak s každým z uvedených zásobných prostriedkov zlúčeniny alkalického kovu pre aktiváciu združeného zásobného prostriedku alkalického kovu pri prijatí signálu zo združeného monitorovacieho prostriedku, ukazujúceho, že uvedená úroveň konverzie alebo selektivity klesla o vopred stanovenú hodnotu.



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3