

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 083

(21) PV 2548-87.P
(22) Přihlášeno 09 04 87

(40) Zveřejněno 12 01 89
(45) Vydáno 15 01 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 15/46

(75)
Autor vynálezu

HAVLŮ VÁCLAV ing.,
HOMOLA LUDOŠ ing.,
SOCHOR JIŘÍ, KRÁLUPY NAD VLTAVOU,
POSPÍŠIL JAN ing. DrSc., PRAHA

(54)

Směs inhibitorů pro zamezení vzniku polymerů v
dehydrogenačních produktech z dehydrogenace
etylbenzenu na styren

(57) Směs inhibitorů pro zamezení
vzniku polymerů v dehydrogenačních pro-
duktech z dehydrogenace etylbenzenu na
styren při kondenzaci za teplot 90 °C
až 140 °C je složena z 0,5 až 1,5 hmot-
nostních dílů 4-terc.butylpyrokatechinu,
1 až 2 hmotnostních dílů dietylhydroxy-
laminu a 1 až 5 hmotnostních dílů N-iso-
propyl-N-fenyl-p-fenylendiaminu v cel-
kovém množství směsi inhibitorů 5 až
300 ppm vztaženo na obsah styrenu. Směs
inhibitorů se přidává do parní fáze de-
hydrogenačního produktu.

Vynález se týká směsi inhibitorů pro zamezení vzniku polymerů v dehydrogenačních produktech z dehydrogenace etylbenzenu na styren při kondenzaci za teplot 90 °C až 140 °C.

Nežádoucí polymer z dehydrogenačních produktů vzniká v parní i v kapalně fázi ve výměnících tepla. Rozpustný polymer a vzniklé oligomery přechází přes rektifikační kolony až do styrenových zbytků. Nerozpustný polymer se ve výměnících hromadí a je příčinou technologických potíží. Po určité době je nutno výměník odstavit a vyčistit, čímž dochází ke ztrátám v kapacitě výroby a k nadbytečným nákladům.

Problémem je však použít pro tuto oblast technologického procesu vhodný inhibitor. Ten musí splňovat několik požadavků. Pro oblast parní fáze je nejvhodnější těkavý inhibitor s bodem varu pod 130 °C. Při použití takového inhibitoru je nebezpečí negativního ovlivnění rektifikačních produktů, neboť nelze zamezit přechodu inhibitoru do těchto technologických proudů. Dále se vyžaduje nízká rozpustnost inhibitoru ve vodě, hygienická nezávadnost, dobrá účinnost inhibitoru i v kapalně fázi, neúčast ve vedlejších reakcích polymerizujícího produktu a podobně. Požadavky takové stabilizace nesplní jediná látka a je nutno použít systém sloučenin tak, aby jejich množství a vlastnosti minimalizovaly ve svém celkovém účinku negativní dopad na kvalitu odpadních vod, vratného etylbenzenu, benzen-toluenové frakce, styrenu rektifikátu a aby byla zajištěna dostatečná účinnost.

V současné době se používá směs inhibitorů složená z p-nitrofenolu a chinondioximu. Nevýhodou této směsi je rozpustnost p-nitrofenolu a chinondioximu ve vodě. Rovněž

jako inhibitor se neosvědčil 4-terc. butylpyrokatechin pro nízkou inhibiční aktivitu a kvůli částečnému přechodu do vodní vrstvy dehydrogenačních produktů.

Tyto nevýhody odstraňuje směs inhibitorů pro zamezení vzniku polymerů v dehydrogenačních produktech z dehydrogenace etylbenzenu na styren při kondenzaci za teplot 90 °C až 140 °C, která je složena z 0,5 až 1,5 hmotnostních dílů 4-terc.butylpyrokatechinu, 1 až 5 hmotnostních dílů N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminu a 1 až 2 hmotnostních dílů dietylhdroxylaminu v celkovém množství směsi inhibitorů 5 až 300 ppm, vztaženo na obsah styrenu. Tato směs inhibitorů se přidává do parní fáze dehydrogenačního produktu.

Výhodou směsi inhibitorů podle vynálezu je zamezení tvorby nežádoucích polymerů s minimalizovaným negativním dopadem na čistotu odpadních vod a rektifikační proces. Porovnáme-li vlastnosti jednotlivých složek je zřejmé, že použití jediné látky není vhodné. Již při zachování stejných inhibičních účinků v případě dietylhdroxylaminu by bylo nutno použít minimálně sedminásobek dávky, ale malé množství dietylhdroxylaminu ve směsi je vhodné zachovat pro dokonalý styk inhibitoru s parní fází. N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin a 4-terc.butylpyrokatechin zaručují vysoký inhibiční účinek v kapalně fázi, přičemž z ekologického hlediska je možno potlačit množství 4-terc.butylpyrokatechinu na nezbytné minimum. N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin je v odpadních vodách s pH nad 3 prakticky nerozpustný a přejde do styrenových zbytků bez ovlivnění jejich kvality.

Vzhledem k tomu, že nejkritičtější místem vzniku polymerů je oblast kondenzace dehydrogenačních produktů, při které se teplota pohybuje kolem 115 °C, bylo ovlivnění tvorby polymerů sledováno na délkách inhibičních neboli (indukčních) period termopolymerace styrenu rektifikátu při 115 °C a 125 °C a dále na ovlivnění růstu popcornového polymeru.

Účinek směsi inhibitorů podle vynálezu je podrobněji popsán v následujících konkrétních příkladech.

Příklad 1

Účinnost stabilizace směsi inhibitorů ve srovnání s jinými inhibitory či směsi inhibitorů byla ověřena stabilizačním testem, při teplotě 115 °C a 125 °C. Pro testy byla použita skleněná aparatura, opatřená zpětným chladičem. Do aparatury byl vložen vzorek oceli ČSN 11 373 o ploše povrchu cca 20 cm², odpipetován styren rektifikát 18 g a přidán 0,2 % roztok inhibitoru v etylbenzenu. Vzniklá směs byla míchána proudem vzduchu a zahřívána. Pro celou serii měření při jedné teplotě byl použit stejný rektifikovaný styren. Indukční periody byly následující:

Složky	Množství (ppm)	Indukční perioda (h)	
		Při 115 °C a	125 °C
N-isopropyl-N'-fenyl- p-fenylendiamin (AO CD)	200	4	2
4-terc.butylpyrokate- chin (TBC)	200	3,5	1,5
dietylhydroxylamin (DEHA)	200	1	0,5
p-chinondioxim (CHDOX)	200	5	1
p-nitrofenol (p-NO ₂ F)	200	do 0,5	do 0,5
CHDOX + p-NO ₂ F	100 + 100	3	0,5
AO CD + TBC	100 + 100	9,5	4,5
AO CD + DEHA	100 + 100	3,5	1,5
TBC + DEHA	100 + 100	3,5	0,5
AO CD + TBC + DEHA	66 + 66 + 66	7	3,5
AO CD + TBC + DEHA	99 + 33 + 66	7	2,5
AO CD + TBC + DEHA	50 + 10 + 20	3,5	1,5
AO CD + TBC + DEHA	30 + 10 + 20	3	1
AO CD + TBC + DEHA	15 + 10 + 5	1	-

Příklad 2

Dále byl odzkoušen vliv inhibičních systémů CHDOX + p-NO₂F, TBC + DEHA, TBC + AO CD v množství 20 + 20 ppm na obsah styrenu na růst popcornového polymeru naočkovaného do styrenu rektifikátu v množství 1 g při teplotě 90 °C.

Složky	Množství (ppm)	Indukční perioda (h)
AO CD + TBC	20 + 20	9,5
TBC + DEHA	20 + 20	7
CHDOX + p-NO ₂ F	20 + 20	4

Všechny uvedené systémy po dobu účinnosti omezovaly nárůst popcornu, zatímco u samotného styrenu rektifikátu se po jedné hodině zvýšila hmotnost popcornu o 10 % a styren silně zpolymeroval.

P Ř E D M Ě T V Ý N Ā L E Z U

Směs inhibitorů pro zamezení vzniku polymerů v dehydrogenačních produktech z dehydrogenace etylbenzenu na styren při kondenzaci za teplot 90 °C až 140 °C, vyznačená tím, že se skládá z 0,5 až 1,5 hmotnostních dílů 4-terc.butylpyrokatechinu, 1 až 2 hmotnostních dílů diethylhydroxylaminu a 1 až 5 hmotnostních dílů N-iso-propyl-N'-fenyl-p-fenylendiáminu v celkovém množství směsi inhibitorů 5 až 300 ppm, vztaženo na obsah styrenu.