



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 201 915** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 07 C 15/46**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001111537/04 , 26.04.2001

(24) Дата начала действия патента: 26.04.2001

(46) Дата публикации: 10.04.2003

(56) Ссылки: RU 2068834 C1, 10.11.1996. US 4272344 A, 09.07.1981. US 3408263 A, 29.10.1968. RU 2118633 C1, 10.09.1998. RU 2032653 C1, 10.04.1995.

(98) Адрес для переписки:  
423570, Татарстан, г. Нижнекамск, ОАО  
"Нижнекамскнефтехим", начальнику патентного  
отдела Ф.Ф. Сафиной

(71) Заявитель:

Открытое акционерное общество  
"Нижнекамскнефтехим"

(72) Изобретатель: Мустафин Х.В.,  
Борейко Н.П., Зуев В.П., Коваленко В.В., Гатин  
И.Р.

(73) Патентообладатель:

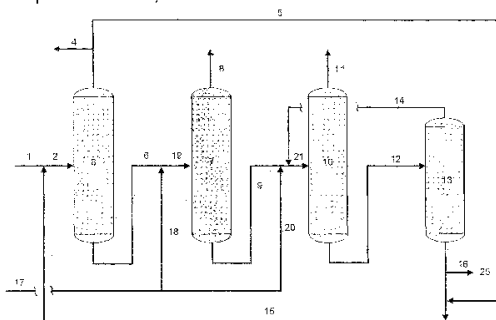
Открытое акционерное общество  
"Нижнекамскнефтехим"

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛ-СТИРОЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

(57)

Использование: нефтехимия. Сущность: способ проводят путем последовательного выделения из исходной фракции бензол-толуольной фракции, возвратного этилбензола, стирола ректификата и доисчерпывания стирола, с использованием ингибитора на основе пиридиновых соединений. При этом на колонну выделения бензол-толуольной фракции подают до 35% кубовой жидкости колонны доисчерпывания стирола в смеси с бензол-толуольной фракцией. Ингибитор подают в количестве 90 г/т стирола непосредственно на колонны выделения этилбензола-возврата и выделения стирола-ректификата соответственно в весовом соотношении 0,3:1.

Технический результат: разработка способа разделения этилбензол-стирольных фракций, полученных при дегидрировании этилбензола с минимальными потерями ингибитора и стирола. 1 ил., 1 табл.



RU 2 201 915 C2

RU 2 201 915 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 201 915** <sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07 C 15/46**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001111537/04 , 26.04.2001

(24) Effective date for property rights: 26.04.2001

(46) Date of publication: 10.04.2003

(98) Mail address:  
423570, Tatarstan, g. Nizhnekamsk, OAO  
"Nizhnekamskneftekhim", nachal'niku patentnogo  
otdela F.F. Safinoy

(71) Applicant:  
Otkrytoe aktsionerное obshchestvo  
"Nizhnekamskneftekhim"

(72) Inventor: Mustafin Kh.V.,  
Borejko N.P., Zuev V.P., Kovalenko V.V., Gatin I.R.

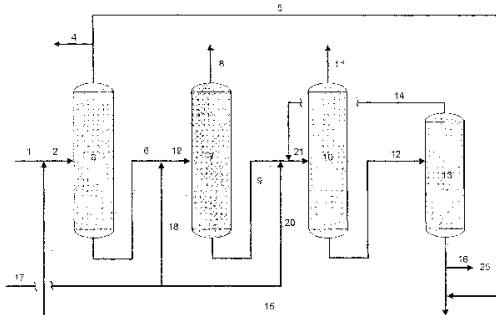
(73) Proprietor:  
Otkrytoe aktsionerное obshchestvo  
"Nizhnekamskneftekhim"

(54) **ETHYLBENZENE/STYRENE FRACTION SEPARATION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: industrial organic synthesis.  
SUBSTANCE: method is realized by consecutive isolation of benzene-toluene fraction, recycling ethylbenzene, and rectified styrene from initial fraction and afterexhaustion of styrene using inhibitor based on pyridine compounds. Column isolating benzene-toluene fraction receives up to 35% of bottom fluid from styrene afterexhaustion column mixed with benzene-toluene fraction. Inhibitor is supplied in amount 90 g/1 t styrene directly from column isolating recycling ethylbenzene and rectified styrene at weight ratio 0.3:1. EFFECT: elaborated method of separating

ethylbenzene/styrene fractions obtained at dehydration of ethylbenzene with minimal losses of inhibitor and styrene. 1 dwg, 1 tbl, 2 ex



RU 2 201 915 C2

RU 2 201 915 C2

Изобретение относится к области получения стирола и может быть использовано в других нефтехимических процессах, в частности в производстве альфа-метилстирола, бутадиена и изопрена.

Известны способы получения стирола дегидрированием этил-бензола с последующим выделением из "печного" масла бензола и толуола, этилбензола и, наконец, стирола.

Кубовая жидкость колонны выделения стирола подвергается дополнительной отгонке от стирола и вместе с оставшимся стиролом и ингибитором, как правило, отправляется на сжигание. (Кирпичников П. и др. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986 г., с.97-101).

Недостатком указанного способа являются повышенные потери как стирола, так и ингибитора.

Известны также способы утилизации кубовых остатков ректификации стирола путем их обработки в щелочной или кислой среде с извлечением части ингибитора, а также их термическое разложение с получением стирола, толуола, бензола и ряда других продуктов (патент 4272344, США, 1980, а.с. 763714, 1980, СССР, патент 49-26612, Япония, 1974, патент 3408263, США, 1970 и патент 3475656, США, 1970).

Недостатком указанных способов являются значительные потери стирола и необходимость введения дополнительных технологических узлов по очистке стирола от примесей, что в большинстве случаев не оправдывает затраты на утилизацию.

Наиболее близким по своей технической сущности является способ, согласно которому часть кубового остатка колонны доисчерпывания стирола смешивается с бензол-толуольной фракцией в массовом соотношении 1:0,3 и рециркулирует в исходную фракцию, при этом содержание ингибитора Синомс-5 в кубовой жидкости поддерживается на 25% выше относительного уровня содержания полимерных продуктов (патент 2068834 РФ МПК С 07 С 15/46, 1996 г.).

Недостатками указанного способа являются большие расходы ингибитора и потери стирола.

Появление новых более эффективных ингибиторов полимеризации на основе пиридиновых оснований позволяет проводить процесс ректификации при более высокой температуре кубовых жидкостей колонн, сократить расход ингибитора и уменьшить потери стирола (патент РФ 2106331, опубл. 1998 г.). Однако возможности новых ингибиторов при существующем в промышленности способе разделения этилбензол-стирольных смесей полностью не реализованы.

Предлагаемый способ лишен указанных недостатков, т.к. позволяет не только снизить потери ингибитора и значительно уменьшить потери стирола, но и упростить технологическую схему процесса.

По данному способу свежий ингибитор вводится частично на колонну выделения этилбензола, а основная часть его - в питание колонны выделения стирола-ректификата, т.е. в место, где вероятность образования полимерных

продуктов максимальна. При этом отпадает необходимость подачи свежего ингибитора в первую по ходу колонну выделения бензола и толуола, т.к. рециркулируемый ингибитор сохраняет свои свойства.

Задачей изобретения является разработка способа разделения этилбензол-стирольных фракций, полученных при дегидрировании этилбензола с минимальными потерями ингибитора и стирола.

Поставленная задача решается использованием способа разделения этилбензол-стирольной фракции, полученной при дегидрировании этилбензола, путем последовательного выделения из исходной фракции бензол-толуольной фракции, возвратного этилбензола,

стирола-ректификата и доисчерпывания стирола, включающего возврат части кубовой жидкости колонны доисчерпывания в смеси с частью бензол-толуольной фракции на колонну выделения бензол-толуольной фракции с использованием ингибитора на основе пиридиновых соединений, причем ингибитор подают в количестве 90 г/т стирола непосредственно на колонны выделения этилбензола-возврата и выделения стирола-ректификата соответственно в весовом соотношении 0,3:1, а на колонну выделения бензол-толуольной фракции подают до 35% кубовой жидкости колонны доисчерпывания стирола в смеси с бензол-толуольной фракцией. При пониженных нагрузках по сырью до 50% от номинального дозировка ингибитора повышается до 110 г/т стирола.

По данному способу (см.чертеж) этилбензол-стирольная фракция ("печное масло") из цеха дегидрирования этилбензола, поступающая по линии 1, объединяется с рециклом кубовой жидкости колонны доисчерпывания стирола 13 подаваемого по линии 15, и по линии 2 поступает на колонну 3 отгонки бензол-толуольной фракции.

Основное количество дистиллята этой колонны подается по линии 4 на узел разделения бензола и толуола (на схеме не показано), а оставшаяся часть по линии 5 направляется в качестве разбавителя в рецикл кубовой жидкости по линии 15 на колонну 3.

Кубовая жидкость колонны 3 по линии 6 подается на колонну 7, где в качестве дистиллята по линии 8 выделяется возвратная этилбензольная фракция, а кубовая жидкость, отбираемая по линии 9, объединяется с дистиллятом колонны доисчерпывания стирола 13, поступающим по линии 14, направляется на колонну выделения стирола-ректификата 10. В качестве дистиллята этой колонны по линии 11 отбирается стирол-ректификат, а кубовая жидкость по линии 12 поступает на колонну доисчерпывания стирола 13. Дистиллят этой колонны по линии 14 направляется в питание колонны 10, а кубовая жидкость частично по линии 15 в смеси с бензол-толуольной фракцией, поступающей по линии 5, возвращается на колонну 3, а частично по линии 25 выводится на склад.

"Свежий" ингибитор вводится на установку по линии 17 и подается соответственно по линии 17 и 18 на колонну выделения возвратной этилбензольной фракции 7 и по линии 20 - на колонну выделения

стирола-ректификата 10.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1 (по прототипу)

Этилбензол-стирольная смесь "печное масло" в количестве 30794 кг/ч подается на ректификацию последовательно на колонны 3, 7 и 10. Рецикл кубовой жидкости колонны доисчерпывания 13 в смеси с частью бензол-толуольной фракции направляется на питание колонны выделения бензол-толуольной фракции 3. В питание этой колонны подается ингибитор "Синомс-5" в количестве 20 кг/ч, а из колонны доисчерпывания 13 рециркулируют 5 кг этого ингибитора.

Количество и состав сырья и кубовых жидкостей колонн приводятся в таблице 1.

Количество смолы и полимера при этом после колонны доисчерпывания составляет 17 кг/т стирола, содержание полимера в кубовой жидкости колонны получения стирола-ректификата - 0,023 мас. %.

Выработка стирола составляет 15,715 т/ч, расход ингибитора - 1,3 кг/т стирола.

Пример 2 (По предлагаемому способу)

Этилбензол-стирольная смесь ("печное масло") в количестве и по составу, приведенному в примере 1, подается на ректификацию последовательно в колонны 3, 7, 10, 13. Часть кубовой жидкости колонны доисчерпывания в смеси с частью бензол-толуольной фракции в соотношении 1:0,3 по весу подается снова в питание колонны 3 (таблица 2).

Ингибитор подается непосредственно в зоны повышенного образования полимера на колонны 7 и 10 соответственно в соотношении 0,3:1 в количестве 90 г/т стирола.

По данному способу расход ингибитора составляет около 8 кг/ч, содержание полимера в кубовой жидкости колонны 0,011 мас. %. Количество полученной смолы составляет 11 кг/т стирола.

Выработка стирола составляет 16,020 т/ч, т.е. увеличилась по сравнению с примером 1 на 0,305 т/ч.

Пример 3

Этилбензол-стирольная смесь ("печное масло") подается на ректификацию последовательно в колонны 3, 7, 10 и 13. Количество подаваемой фракции составляет 15,397 т/ч, т.е. 50% от номинального. Состав

фракции соответствует примеру 1. Часть кубовой жидкости колонны доисчерпывания в смеси с частью бензол-толуольной фракции в соотношении 1:0,3 по весу подается снова в питание колонны 3 (таблица 3).

5 Ингибитор подается непосредственно в зоны повышенного образования полимера на колонну 7 в количестве 88 г/т стирола, в колонну 10 в количестве 22 г/т стирола.

10 При этом образование высококипящих и полимера составляет 14 кг/т стирола.

Ингибитор обеспечивает заданный уровень полимера в системе ректификации в условиях пониженных нагрузок по сырью.

15 Сравнительная эффективность действующего и предлагаемого способа получения стирола приводится в таблице.

20 Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает при меньшем расходе ингибитора значительное снижение выхода смолы и полимеров и, за счет этого, увеличение выработки стирола, а следовательно, и снижение удельных расходов сырья и энергоресурсов.

25 Что касается способа, описанного в примере 3, то он обеспечивает предотвращение образования полимеризации стирола даже при пониженной до 50% от номинальной нагрузки по сырью на системе ректификации.

### Формула изобретения:

30 Способ разделения этилбензол-стирольной фракции, полученной при дегидрировании этилбензола, путем последовательного выделения из исходной фракции бензол-толуольной фракции, возвратного этилбензола, стирола ректификации и доисчерпывания стирола, включающий возврат части кубовой жидкости колонны доисчерпывания в смеси с частью бензол-толуольной фракции на колонну выделения бензол-толуольной фракции с использованием ингибитора на основе пиридиновых соединений, отличающийся тем, что ингибитор подают в количестве 90 г/т стирола непосредственно на колонны выделения этилбензола-возврата и выделения стирола-ректификата соответственно в весовом соотношении 0,3:1, а на колонну выделения бензол-толуольной фракции подают до 35% кубовой жидкости колонны доисчерпывания стирола в смеси с бензол-толуольной фракцией.

50

55

60

RU 2201915 C2

	Прототип	Пример 2
Выработка стирола, т/год	125720	128160
Расход ингибитора кг/ч	20	8
кг/т стирола	1,3	0,5
Выход смолы кг/т	17	11
Содержание полимера в кубовой жидко- сти колонны 9 получения стирола, % мас.	0,023	0,011

RU 2201915 C2