



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I492933 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：099120243

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : C07C7/20 (2006.01)

C07C7/08 (2006.01)

C07C15/46 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/17 美國

61/226,628

2010/02/15 美國

12/705,937

(71)申請人：G T C 科技美國有限責任公司 (美國) GTC TECHNOLOGY US, LLC (US)

美國

(72)發明人：西利 艾米 SEALEY, AMY (US)；包爾 喬治 A BALL, GEORGE A. (US)；史林

普 小B 布萊安特 SLIMP, JR., B. BRYANT (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 4514261

US 5446220

審查人員：陳成寶

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 12 頁

(54)名稱

抑制萃取精餾過程中乙烯基芳香族化合物聚合的方法

METHODS FOR INHIBITING POLYMERIZATION OF VINYL AROMATIC COMPOUNDS DURING
EXTRACTIVE DISTILLATION

(57)摘要

萃取精餾過程中高溫與氧氣的接觸會造成乙烯基芳香化合物聚合。在各個體現內本揭露敘述抑制萃取精餾過程中的乙烯基芳香化合物聚合的方法。在各個體現，該方法包括 a)提供包括至少一乙烯基芳香族化合物的混合物，b)給其混合物添加至少一二硝基酚抑制劑，和 c)在 b)步驟之後於該混合物執行萃取精餾以分離那至少一乙烯基芳香族化合物。純化苯乙烯可以通過本文所述的方法被分離。在某體現，該二硝基酚抑制劑是 2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚(DNBP)。

High temperatures and oxygen exposure during extractive distillation can result in polymerization of vinyl aromatic compounds. In various embodiments, the present disclosure relates to methods for inhibiting polymerization of vinyl aromatic compounds during extractive distillation. In various embodiments, the methods include a) providing a mixture containing at least one vinyl aromatic compound, b) adding at least one dinitrophenol inhibitor to the mixture, and c) after step b), performing an extractive distillation on the mixture to isolate the at least one vinyl aromatic compound. Purified styrene can be isolated by the methods described herein. In some embodiments, the dinitrophenol inhibitor is 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP).

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99120243

C07C 2/46 (2006.01)

※申請日：99. 6. 22

※IPC 分類：

C07C 2/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 2/46 (2006.01)

抑制萃取精餾過程中乙烯基芳香族化合物聚合的方法
 METHODS FOR INHIBITING POLYMERIZATION OF VINYL
 AROMATIC COMPOUNDS DURING EXTRACTIVE DISTILLATION

二、中文發明摘要：

萃取精餾過程中高溫與氧氣的接觸會造成乙烯基芳香化合物聚合。在各個體現內本揭露敘述抑制萃取精餾過程中的乙烯基芳香化合物聚合的方法。在各個體現，該方法包括a)提供包括至少一乙烯基芳香族化合物的混合物，b)給其混合物添加至少一二硝基酚抑制劑，和c)在b)步驟之後於該混合物執行萃取精餾以分離那至少一乙烯基芳香族化合物。純化苯乙烯可以通過本文所述的方法被分離。在某體現，該二硝基酚抑制劑是2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚(DNBP)。

三、英文發明摘要：

High temperatures and oxygen exposure during extractive distillation can result in polymerization of vinyl aromatic compounds. In various embodiments, the present disclosure relates to methods for inhibiting polymerization of vinyl aromatic compounds during extractive distillation. In various embodiments, the methods include a) providing a mixture containing at least one vinyl aromatic compound, b) adding at least one dinitrophenol inhibitor to the mixture, and c) after step b), performing an extractive distillation on the mixture to isolate the at least one vinyl aromatic compound. Purified styrene can be isolated by the methods described herein. In some embodiments, the dinitrophenol inhibitor is 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP).

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

相互參照相關申請案

本應用為與2009年7月17日提交的美國臨時專利申請61/226,628要求優先權。該專利申請在此被整體參照納入。

發明領域

本發明係有關於抑制萃取精餾過程中乙烯基芳香族化合物聚合的方法。

【先前技術】

發明背景

苯乙烯和其他有關乙烯基芳烴是多樣工業產品如聚合物和樹脂的重要原料。苯乙烯可以從一油氣流，如裂解汽油，回收得到或通過乙苯的催化脫氫方式生產作為一種商品生產化學品。乙烯芳香族化合物如苯乙烯通常由萃取精餾從裂解汽油被分離。此分離過程通常會使乙烯基芳香族化合物接觸到高溫 and/或氧氣，因而啟動不必要的熱誘發或自由基誘導聚合或齊聚。聚合會導致生產損失，最終並會造成用於從油氣流分離乙烯基芳香族化合物使用的儀器的設備系統堵塞。

期間，為了減少從油氣流分離乙烯芳香族化合物的聚合，萃取精餾是在減少壓力下進行以減低氧氣接觸和儘量降低加工溫度以減少熱接觸。即使在最好的情況下，然而，乙烯芳香族化合物還是會與少數的氧氣接觸，也會在幾秒至小時內被暴露於80°C至160°C以上的溫度範圍。苯乙烯的

熱致聚合是當苯乙烯單體在幾分鐘內暴露於100°C以上的溫度時發生。此外，乙烯芳香族化合物也有可能會接觸到煙源品種中的污染物如含硫化合物和有色雜質，進一步促進聚合。

通過於純化或粗形式的乙烯基芳香族化合物添加少量的抑制劑來儘量減少乙烯芳香族化合物，特別是苯乙烯，聚合的方法是已知的藝術。舉例來說，二硝基酚化合物如2,6二硝基對甲酚已被用來在真空蒸餾過程中抑制乙烯芳香族化合物聚合。一受阻酚組合如二硝基酚化合物，羥胺和苯二胺均被用來在無氧或正常大氣條件下抑制乙烯芳香族化合物聚合。二硝基化合物和氮氧自由基化合物的組合與二硝基化合物和磺酸化合物的組合也同樣的被用來抑制乙烯芳香族化合物聚合。

雖然上述的抑制劑系統通常能有效的通過慣例乙苯脫氫來生產和淨化苯乙烯，申請人認為它們並不合適被用於苯乙烯和其他從煙源，例如裂解汽油，得到的乙烯基芳香族化合物的萃取精餾。鑒於上述情況，有效於抑制乙烯芳香族化合物在從煙流隔離期間聚合的新方法一般將會是有利的藝術。分離技術的最新進展使苯乙烯能從來自蒸汽裂解石腦油的裂解汽油，氣油和液化天然氣恢復產生。這些新分離技術包括一般對維持苯乙烯的穩定性和保持其他乙烯基芳香族化合物在不聚合的狀態下的挑戰性條件如熱暴露和氧氣接觸。

【發明內容】

發明概要

在各個體現，目前的資料披露描述抑制在萃取精餾過程中芳香化合物聚合的方法。該方法包括如此步驟a)提供一含有至少一乙烯基芳香族化合物的混合物，b)於該混合物加入至少一二硝基酚抑制劑，和c)在b)步驟之後，為該混合物執行萃取精餾以隔離至少一乙烯基芳香族化合物。在某體現單一乙烯基芳香族化合物是被分離。在某體現該乙烯基芳香族化合物是苯乙烯。

上述比較廣泛地概述了目前披露的特點，以便接著的詳細描述可更好地被理解。附加的特點和優勢將在以下披露被描述，構成本申請專利範圍的主體。

【實施方式】

圖式實施例之詳細說明

在以下的說明，某些細節的規定，如設定具體數量，大小等，是以便為本實施例提供一個深入的瞭解。對這技術領域瞭解的人，這是顯而易見的，本披露的實踐可能沒有這樣的具體細節的必要。在許多情況下，這些細則已被省略因為它們對本披露的全面瞭解並沒有必要。而且，這些細則是在有關的普通技術人員的技能範圍內。

雖然有關的技術人員會識別本實施例內的大多數用語，但當沒有明確定義時這些用語應該做現時技術人員所接受的意義解釋。在用語結構被譯為毫無意義或者基本上沒有什麼作用的情況下，該定義應從韋伯斯特詞典，第3版，2009採取。定義和/或解釋，不應該包括其他專利申請，

專利，或刊物，有關或無關的，除非本規範明確說明或者該納入是有保持有效性的必要。

本文提到的用語“芳香”所指的是化學性質中的不飽和鍵，孤對，或空軌道共軛環，相比於一由單獨共軛，形成的更強穩定表現。它也可以被認為是一種迴圈的撤離以及共振穩定的表現。這通常是因為電子在互相交替單，雙的圓形安排原子間鍵的自由圍繞。

本文提到的用語“脂肪”所指的是擁有能夠連接成直鏈，支鏈，或環的碳原子的化合物(在這種情況下，它們被稱為脂環)。它們可以被單一債券(烷烴)，雙鍵(烯烴)，或(烴)三鍵連接。

本文提到的用語“聚合物”將集體指乙烯芳香族化合物的聚合物，包括二聚體，三聚體，更高的低聚物和聚合物。

除了經營的例子或另有的說明，所有顯示元件的數量的號碼均應在所有情況下被理解被修改成“大約”。

本披露的體現直接針對抑制萃取精餾過程中熱和自由基誘導的乙烯芳香族化合物聚合的方法。在該萃取精餾過程中乙烯基芳香族化合物可能在不同時間下接觸到低量氧氣和高溫(大約80至160°C)。這些條件有助於促使乙烯芳香族化合物的聚合。由此顯示，高份量的二硝基酚抑制劑可以大幅度減少或避免在萃取精餾過程中乙烯芳香族化合物聚合。萃取精餾聚合可以在沒有抑制劑的情況下在幾分鐘之內發生。在某體現該二硝基化合物是2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚(DNBP)。DNBP的單獨使用可抑制聚合。

在各個體現，目前的資料披露描述抑制在萃取精餾乙烯芳香族化合物聚合的方法。該方法包括如此步驟a)提供一含有至少一乙烯基芳香族化合物的混合物，b)於該混合物加入至少一二硝基酚抑制劑，和c)在b)步驟之後，為該混合物執行萃取精餾以隔離至少一乙烯基芳香族化合物。在某體現該至少一芳香族化合物是苯乙烯。在某體現單一乙烯基芳香族化合物在萃取精餾中被分離，而該乙烯基芳香族化合物是苯乙烯。

在各個體現，該混合物也包括其從中乙烯基芳香族化合物被分離的污染物。該污染物包括，例如，脂肪族化合物，芳香族化合物，其他乙烯基芳香族化合物，含硫化合物，有色雜質及其它有關組合。

在以下的討論，苯乙烯是作為一個說明可以依照目前的資料披露所述方法被分離的乙烯芳香族化合物。但是，一般的技術人員會意識其他乙烯基芳香族化合物可通過此處所述體現的例行實驗修改被分離，而這些修改是在本披露的精神和範圍內。

在其他體現，苯乙烯可以通過美國專利5,849,982和5,877,385，其全文各在此被納入為參考，所描述的方法從裂解汽油分離。這些專利描述生產裂解汽油主餾分的過程。一般被切碳8和切碳7的裂解汽油主餾分含有25至35%的苯乙烯。在被輸入到萃取精餾塔前，該裂解汽油主餾分經選擇性地加氫以去除苯乙炔。萃取精餾完成苯乙烯和鄰二甲苯的分離。苯乙烯保持在溶劑內，並輸入到一系列溶劑

回收塔以回收和再迴圈溶劑到萃取精餾塔。在此苯乙烯淨化過程，過程溫度可在一段長時間達至少100°C，尤其是在再沸器系統及萃取蒸餾塔底部。因而聚合物可以，在沒有抑制劑的情況下，累積在此造成系統故障。在某體現該萃取蒸餾是履行在溫度介於8至16°C。

雖然二硝基酚及有關硝基化合物是已知的藝術，申請人認為目前披露是第一個指明高濃度的部族可以用來抑制在接觸到萃取精餾過程中常遇到的條件上而引發的聚合。在各個體現，乙烯基芳香族化合物聚合可以通過於油氣流，從該油氣流分離乙烯基芳香族化合物之前，加入一硝基酚或相關的對硝基酚抑制劑被儘量減少或大幅度避免。在不同的體現該硝基酚化合物是2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚(DNBP)。在各個體現該油氣流是裂解汽油流

在各個體現該被抑制的聚合是熱致聚合。在其他體現該被抑制的聚合是自由基引起的聚合。

在各個體現DNBP或其他二硝基酚抑制劑在油氣流的濃度確定對乙烯芳香族化合物聚合抑制的有效性。例如在此提出的體現，添加高濃度DNBP可大大防止乙烯芳香族化合物聚合。本體現的DNBP或其他二硝基酚抑制劑的濃度是大大高於其他抑制乙烯基芳香族化合物聚合應用中的濃度。在此所述方法的某體現內關於至少一個相對乙烯芳香族化合物DNBP的濃度是至少10,000 wt. ppm左右。在其他體現DNBP的濃度是介於大約10,000 wt. ppm和大約20,000 wt. ppm之間。更在其他體現DNBP的濃度是介於大約10,000 wt.

ppm和大約15,000 wt. ppm之間。也更在某體現DNBP的濃度是大約14,000 wt. ppm。

具體實施方式

以下的實施例為本體現提供一個深入的瞭解。瞭解這技術領域的人欣賞本實施例披露的技術。本實施例代表了構成本披露的模範實踐的技術。普通技術人員，在目前的披露下，該瞭解到在本披露中的具體體現內可以做很多變化而仍然在不離開本披露的精神和範圍下獲得類似的結果。

在以下的實施例，聚苯乙烯分析是根據被修改的ASTM D2121。甲醇在苯乙烯/萃取劑的混合物的聚合物沉澱，接著過濾和乾燥。在重量濃度低於200 wt ppm的水準無法檢測到聚合物。

實施例1：一代表苯乙烯萃取蒸餾塔底部的抑制二硝基酚模擬原料已被準備。95%的萃取劑和5%的苯乙烯和有與沒有不同劑量的DNBP混合(表1)。表1顯示在120到160°C煮0至180分鐘後的35克的95%的萃取劑和5%的苯乙烯混合物，DNBP的資料。加熱在耐壓密封管內進行。正當樣本溫度達到設定的溫度，時間=0的樣本已被取出。圖表中儲存格低的顏色表明加熱過程中形成的相對聚苯乙烯含量。

表1. 苯乙烯萃取蒸餾塔底部的抑制二硝基酚模擬原料

試劑	溫度 (°C)	抑制劑相對 苯乙烯的 wt ppm	抑制劑相對 總混合物的 wt ppm	時間(分鐘)					
				0	15	30	60	120	180
未抑制苯乙烯	160	N/A	N/A	***	N/A	N/A	N/A	****	****
未抑制苯乙烯	150	N/A	N/A	***	N/A	N/A	N/A	****	****
未抑制苯乙烯	140	N/A	N/A	-	**	***	***	****	****
未抑制苯乙烯	120	N/A	N/A	-	-	-	**	***	N/A
DNBP	160	14,000	700	-	-	-	-	-	-
DNBP	140	14,000	700	-	-	-	-	-	-
DNBP	140	4000	200	-	-	-	*	**	N/A
DNBP	140	2000	100	-	*	**	***	***	N/A
DNBP	140	1000	50	-	*	***	***	***	N/A
DNBP	120	14,000	700	-	-	-	-	-	-
DNBP	120	4000	200	-	-	-	-	-	N/A
DNBP	120	2000	100	-	-	-	*	**	N/A
DNBP	120	1000	50	-	-	-	**	**	N/A

聚合物濃度 (wt ppm) 範圍	- <200	* 200-250	** 250-1000	*** 1000-5000	**** >5000	MeOH 方法 LOD 200 ppm
-------------------------	-----------	--------------	----------------	------------------	---------------	------------------------------

從以上的說明，一個熟練的技術人員可以很容易地確定本披露的基本特徵，並在不脫離其精神和範圍的情況下，作出各種調整和修改，使得本披露適合被用在各種用途和條件。上述的體現是作說明用途；不應被視為對所披露的範圍限制。本體現的定義索賠如下列。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種抑制乙烯基芳香化合物在萃取精餾期間之聚合反應的方法，該方法包括下列步驟：
 - a) 提供一混合物；

其中該混合物包括至少一乙烯基芳香族化合物；
 - b) 給其混合物添加未修飾之單一抑制劑2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚(DNBP)；
 - c) 在b)步驟發生後，對該混合物進行萃取精餾以分離該至少一乙烯基芳香族化合物；及
 - d) 自該至少一乙烯基芳香族化合物形成少於200 wt ppm之聚合物。
2. 如申請專利範圍第1項的方法，該萃取精餾是在至少100°C的溫度下進行。
3. 如申請專利範圍第1項的方法，該萃取精餾是在介於80至160°C的溫度下進行。
4. 如申請專利範圍第1項的方法，其中單一乙烯基芳香族化合物係由該萃取精餾分離。
5. 如申請專利範圍第4項的方法，其中該單一乙烯基芳香族化合物是苯乙烯。
6. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該二硝基酚抑制劑的濃度是相對該乙烯基芳香化合物的最少10,000 wt ppm。
7. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該至少一乙烯基芳

香化合物包括苯乙烯。

8. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該聚合反應是熱誘導的。
9. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該聚合反應是自由基誘導的。