



(51) МПК
B01D 11/00 (2006.01)
B01D 3/40 (2006.01)
C07C 7/10 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012105429/04, 22.05.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.05.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 17.07.2009 US 61/226,628;
 15.02.2010 US 12/705,937

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2013 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 27.10.2014 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6348136 B1, 19.02.2002 . US 4514261 A, 30.04.1985 . SU 644370 A, 25.01.1979 . US 4252615 A, 24.02.1981 . US 5446220 A, 29.08.1995 . US 4105506 A, 08.08.1978

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 17.02.2012

(86) Заявка РСТ:
US 2010/035889 (22.05.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/008343 (20.01.2011)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж 3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Соболеву А.Ю.

(72) Автор(ы):

СИЛИ Эми (US),
БОЛЛ Джордж А. (US),
СЛИМП Б. Брайан (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДжиТиСи ТЕКНОЛОДЖИ ЮЭс, ЭлЭлСи (US)

R U 2 5 3 1 9 1 8 C 2

(54) СПОСОБЫ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу ингибиования полимеризации стирола во время экстракционной дистилляции. Способ ингибиования полимеризации винилароматических соединений в процессе экстракционной дистилляции включает следующие стадии: а) приготовление смеси, которая содержит стирол; б) введение в смесь

одного ингибитора 2-втор-бутил-4,6-динитрофенола (ДНБФ) и с) проведение экстракционной дистилляции смеси после стадии б) для отделения стирола; д) образование менее чем 200 масс. м.д. полимера из стирола. Технический результат - минимальное образование полимера. 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.

R U 2 5 3 1 9 1 8 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 531 918⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
B01D 11/00 (2006.01)
B01D 3/40 (2006.01)
C07C 7/10 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012105429/04, 22.05.2010

(24) Effective date for property rights:
22.05.2010

Priority:

(30) Convention priority:
17.07.2009 US 61/226,628;
15.02.2010 US 12/705,937

(43) Application published: 27.08.2013 Bull. № 24

(45) Date of publication: 27.10.2014 Bull. № 30

(85) Commencement of national phase: 17.02.2012

(86) PCT application:
US 2010/035889 (22.05.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/008343 (20.01.2011)

Mail address:

119019, Moskva, Gogolevskij bul'var, 11, ehtazh 3,
"Goulingz Internehshnl Ink.", Sobolevu A.Ju.

(72) Inventor(s):

SEALEY Amy (US),
BALL George A. (US),
SLIMP B. Bryant (US)

(73) Proprietor(s):

DzhiTiSi TEKNOLODZhI JuEhs, EhLEhLSi (US)

C2
8
1
9
1
3
1
2
5
U

R
U

2
5
3
1
9
1
8

C
2

(54) METHODS OF INHIBITING POLYMERISATION OF VINYL AROMATIC COMPOUNDS DURING EXTRACTIVE DISTILLATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of inhibiting polymerisation of vinyl aromatic compounds during extractive distillation includes the following steps: a) providing a mixture containing styrene; b) adding one 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) inhibitor to the mixture; and

c) performing extractive distillation of the mixture after step b) to of separate styrene; d) forming less than 200 ppmw of a polymer from the styrene.

EFFECT: minimum polymer formation.

5 cl, 1 tbl, 1 ex

Данная заявка испрашивает приоритет по предварительной патентной заявке США 61/226628 от 17 июля 2009 г., патентной заявкой США №12/705937 от 15 февраля 2010 г., каждая из которых включена в описание изобретения посредством отсылки в полном объеме.

5 ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Стирол и родственные ароматические соединения являются строительными блоками многих видов промышленной продукции, таких, как, например, полимеры и смолы. Стирол можно получать в виде товарного химического продукта путем выделения из потока углеводородов (например, из пиролизного газолина) либо дегидрированием

10 этилбензола. Винилароматические соединения (например, стирол) обычно выделяют из пиролизного газолина экстракционной дистилляцией, при которой винилароматические соединения обычно подвергаются действию повышенной температуры и/или кислорода. Оба эти фактора могут инициировать нежелательную термическую или свободно-радикальную полимеризацию или олигомеризацию.

15 Полимеризация может привести к потере продукта и часто приводит к засорению аппаратурой, используемой для выделения винилароматических соединений из потока углеводородов.

Для снижения опасности полимеризации винилароматических соединений при их выделении из потока углеводородов экстракционную дистилляцию обычно проводят

20 при пониженном давлении для минимизации контакта с кислородом и пониженной температуре для минимизации нагрева. Однако даже в лучшем случае винилароматические соединения контактируют с небольшими количествами кислорода и нагреваются до температур в интервале примерно 80°C-160°C в течение времени от нескольких секунд до нескольких часов. Термическая полимеризация стирола может

25 протекать при нагревании мономеров стирола до температуры примерно 100°C или выше в течение нескольких минут. Помимо указанного взаимодействия с кислородом и термического воздействия винилароматические соединения могут вступать в реакцию с различными примесями, содержащимися в источнике углеводородов, такими как, например, серосодержащие соединения и окрашенные примеси, которые могут вызывать

30 нежелательную полимеризацию.

Известны различные способы снижения опасности полимеризации винилароматических соединений, в частности стирола, путем добавления небольших количеств ингибитора к очищенным либо неочищенным винилароматическим соединениям. Например, для ингибирования полимеризации винилароматических

35 соединений в ходе вакуумной дистилляции использовали динитрофенолы (например, 2,6-динитро-и-крезол). Также для ингибирования полимеризации винилароматических соединений в отсутствии кислорода или при атмосферном давлении использовали комбинацию стерически затрудненного фенола (например, динитрофенола), необязательно гидроксиламина и фенилендиамина. Аналогично для ингибирования

40 полимеризации винилароматических соединений использовали комбинацию динитрофенола и свободного радикала, не содержащего нитроксила. Кроме того, для ингибирования полимеризации винилароматических соединений использовали комбинацию 2-нитрофенола с сульфокислотой.

Хотя указанные системы ингибиторов достаточно эффективны при получении и **45** очистке стирола путем традиционного дегидрирования этилбензола, заявители полагают, что эти ингибиторы не пригодны в случае экстракционной дистилляции стирола и других винилароматических соединений из источника углеводородов, например пиролизного газолина. Ввиду сказанного необходимы новые способы ингибирования

полимеризации винилароматических соединений в ходе их выделения из потока углеводородов. Недавние успехи в развитии технологии выделения позволяют получать стирол из пиролизного газолина - продукта парового крекинга лигроина, газойля и сжиженного природного газа. Новые виды технологии разделения включают условия

нагревания и контакта с кислородом, которые являются важными параметрами, обеспечивающими поддержание стирола и других винилароматических соединений в незаполимеризованном состоянии. Представленные далее варианты эффективны для решения указанных проблем.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее описание приводит в разных вариантах способы ингибиравания полимеризации винилароматических соединений во время экстракционной дистилляции. Эти способы включают следующие стадии: а) приготовление смеси, содержащей по меньшей мере одно винилароматическое соединение, б) добавление к смеси по меньшей мере одного динитрофенольного ингибитора и с) проведение экстракционной дистилляции смеси после стадии б) для выделения по меньшей мере одного винилароматического соединения. В некоторых вариантах выделяют одно винилароматическое соединение. В других вариантах таким единственным винилароматическим соединением является стирол.

Особенности настоящего изобретения были выше описаны в общем виде для лучшего понимания последующего подробного описания. Ниже приведены дополнительные особенности и преимущества, которые далее представлены в формуле изобретения.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В последующем описании приведены некоторые детали, такие как удельные количества, размеры и т.п., необходимые для полного понимания раскрытых здесь вариантов. Однако специалистам в данной области будет очевидно, что настоящее изобретение можно реализовать и без таких конкретных подробностей. Во многих случаях подробности, касающиеся такого рассмотрения и подобные им, были исключены, поскольку они не нужны для полного понимания настоящего изобретения и известны квалифицированным специалистам в соответствующей области.

В то время как большинство используемых терминов понятны специалистам в данной области, следует, однако, иметь в виду, что если это особо не оговорено, термины следует интерпретировать в том смысле, который принят у специалистов в данной области. В тех случаях, когда выражение могло бы быть понято как бессмысленное или весьма бессмысленное, его определение следует взять из Словаря Webster's Dictionary, 3rd Edition, 2009. Не следует вводить определения и/или интерпретации из других относящихся или не относящихся патентных заявок, патентов или публикаций, если это особо не оговорено в данном описании или его введение необходимо для сохранения смысла.

Использованный здесь термин «ароматический» относится к ароматичности, т.е. к химическому свойству, которое обеспечивает более сильную стабилизацию сопряженного цикла, содержащего ненасыщенные связи, неподеленные электронные пары или вакантные орбитали, чем это можно было бы ожидать в случае только одного сопряжения. Ароматичность можно также рассматривать как проявление циклической делокализации и резонансной стабилизации. Обычно считается, что этот эффект обусловлен свободными электронами в цикле из атомов, которые связаны между собой альтернирующими одинарными и двойными связями.

Использованный здесь термин «алифатический» относится к соединениям с атомами углерода, которые могут соединяться друг с другом в неразветвленные цепи,

разветвленные цепи или кольца (в этом случае они называются алициклическими). Они могут соединяться ординарными связями (алканы), двойными связями (алкены) или тройными связями (алкины).

Использованный здесь термин «полимер» относится в равной степени к полимерам

5 винилароматических соединений, включая димеры, тримеры, высшие олигомеры и полимеры.

Кроме рабочих примеров или там, где указано иное, ко всем числам, определяющим количество использованных компонентов, во всех примерах можно добавить слово «примерно».

10 Варианты настоящего описания в целом относятся к способам ингибирования термической или свободно-радикальной полимеризации винилароматических соединений в ходе экстракционной дистилляции. В способах экстракционной дистилляции винилароматические соединения могут находиться в контакте с кислородом в низких концентрациях и при высоких температурах (примерно 80°C-160°C) в течение различных 15 периодов времени. Эти условия способствуют инициированию полимеризации винилароматических соединений. Как здесь показано, высокие концентрации динитрофенольного ингибитора могут минимизировать или существенно ингибировать полимеризацию винилароматических соединений в ходе экстракционной дистилляции в таких условиях, когда при отсутствии ингибитора полимер может образоваться в 20 течение нескольких минут. В некоторых вариантах динитрофенол представляет собой 2-втор-бутил-4,6-динитрофенол (бутафен, ДНБФ), который один используют для ингибирования полимеризации.

В разных вариантах настоящее описание раскрывает способы ингибирования полимеризации винилароматических соединений во время экстракционной дистилляции.

25 Эти способы включают стадии: а) приготовление смеси, содержащей по меньшей мере одно винилароматическое соединение, б) добавление к смеси по меньшей мере одного ингибитора динитрофенола и с) проведение экстракционной дистилляции смеси после стадии б) для выделения по меньшей мере одного винилароматического соединения.

30 В некоторых вариантах по меньшей мере одно ароматическое соединение представляет собой стирол. В других вариантах при экстракционной дистилляции выделяют только одно винилароматическое соединение. В еще других вариантах единственным винилароматическим соединением является стирол.

35 В различных вариантах смесь также включает примеси, от которых следует отделить винилароматические соединения. Такие примеси включают, например, алифатические соединения, ароматические соединения, другие винилароматические соединения, серосодержащие соединения, окрашенные примеси и их комбинации.

40 В последующем изложении стирол представлен как пример винилароматического соединения, которое можно выделить способами, описанными в данном изобретении. Однако специалисту в данной области известно, что и другие винилароматические соединения можно выделить путем обычного экспериментального модифицирования описанных здесь вариантов, которые соответствуют духу и объему настоящего описания.

45 В других вариантах стирол можно выделить из пиролизного газолина способами, описанными в патентах США 5849982 и 5877385, каждый из которых включен здесь ссылкой во всей полноте. Среди выводов этих патентов содержится способ получения средней фракции пиролизного газолина, в которой после удаления октана и гептана содержится примерно 25-35% стирола. После селективного гидрирования для удаления фенилацетилена проводят экстракционную дистилляцию для отделения стирола от остальных компонентов смеси. Стирол переходит в фазу растворителя, который затем

подают в колонну отделения растворителя для удаления растворителя и выделения стирола. Отделенный растворитель затем возвращают в колонну экстракционной дистилляции. Во время выделения стирола температура может достигать по меньшей мере примерно 100°C в течение длительного времени, особенно в пароперегревательных системах и в нижней части колонны экстракционной дистилляции. При отсутствии ингибитора в этих условиях может образоваться полимер и его накопление приведет к полному нарушению работы всей системы. В разных вариантах экстракционную дистилляцию проводят при температуре по меньшей мере примерно 100°C. В других вариантах экстракционную дистилляцию проводят при температуре от примерно 80°C до примерно 160°C.

Хотя динитрофенол и родственные нитрофенолы известны в данной области, заявители полагают, что в данном описании впервые показано, что применение этих соединений в высоких концентрациях приводит к ингибированию полимеризации в условиях, обычно реализуемых при экстракционной дистилляции. В разных вариантах можно минимизировать или существенно ингибировать полимеризацию винилароматических соединений с помощью добавок динитрофенола или родственных нитрофенолов к потоку углеводородов до выделения винилароматического соединения из потока. В разных вариантах динитрофенол представляет собой 2-втор-бутил-4,6-динитрофенол (ДНБФ). В других вариантах поток углеводородов представляет собой поток пиролизного газолина.

В различных вариантах ингибируют термическую полимеризацию. В других вариантах ингибируют свободно-радикальную полимеризацию.

В различных вариантах концентрация ДНБФ или других динитрофенольных ингибиторов в потоке углеводородов определяет эффективность ингибирования полимеризации винилароматических соединений. Например, в представленных здесь вариантах ДНБФ в высокой концентрации может существенно затормозить полимеризацию винилароматических соединений. Концентрация ДНБФ и других динитрофенольных ингибиторов, описанных в представленных здесь вариантах, значительно выше тех величин, которые обычно применяют в других случаях, когда необходимо ингибировать полимеризацию винилароматических соединений. В некоторых описанных здесь вариантах концентрация ДНБФ составляет по меньшей мере примерно 10000 масс. м.д. по отношению по меньшей мере к одному винилароматическому соединению. В других вариантах концентрация ДНБФ составляет примерно от 10000 масс. м.д. до примерно 20000 масс. м.д. В следующих вариантах концентрация ДНБФ составляет примерно от 10000 масс. м.д. до примерно 15000 масс. м.д. В еще одних вариантах концентрация ДНБФ составляет примерно 14000 масс. м.д.

Экспериментальный пример

Следующий пример приведен для более подробной иллюстрации некоторых раскрытых выше вариантов. Для специалистов в данной области важно, что приведенные в данном примере методики предлагают типичные модели для практического применения изобретения. В свете данного описания специалистам следует принять во внимание, что в указанные конкретные варианты можно внести множество изменений, которые не отклоняются от духа и объема данного изобретения, с тем же или аналогичным результатом.

В последующем примере анализ на полистирол проводили с использованием модифицированного варианта методики ASTM D2121 путем осаждения полимера из смеси стирол/реагент для экстракции с использованием метанола и последующей фильтрации и сушки осажденного полимера. Пороговая чувствительность анализа

составила 200 масс. м.д. полимера.

Пример 1. Модельное сырье с динитрофенольным ингибитором, соответствующее составу смеси в нижней части колонны экстракционной дистилляции стирола, приготовили путем смешения 95% реагента для экстракции с 5% стирола, содержащего или не содержащего разные дозы ДНБФ, как показано в таблице 1. В таблице 1 приведены данные, полученные после нагревания 35 г указанной смеси при температуре 120-160°C в течение 0-180 минут. Смесь нагревали в прочной запаянной трубке. Образцы за момент времени = 0 минут удаляли из зоны нагрева, как только температура образца достигала заданной температуры. Относительные количества образовавшегося при нагревании полистирола показаны цветом соответствующих клеток таблицы.

Таблица 1. Эффективность экстракционной дистилляции при ингибиции с помощью ДНБФ

	Реагент	Темпера тура (°C)	Ингибитор масс. доля (м.д.) от массы стирола	Ингибитор масс. доля (м.д.) от массы всей смеси	Время (мин)					
					0	15	30	60	120	180
15	Стирол без ингибитора	160	Нет данных	Нет данных	***	Нет данных	Нет данных	Нет данных	****	****
	"	150	Нет данных	Нет данных	***	Нет данных	Нет данных	Нет данных	****	****
20	"	140	Нет данных	Нет данных	-	**	***	***	****	****
	"	120	Нет данных	Нет данных	-	-	-	**	***	Нет данных
25	ДНБФ	160	14,000	700	-	-	-	-	-	-
	ДНБФ	140	14,000	700	-	-	-	-	-	-
30	"	"	4000	200	-	-	-	*	**	Нет данных
	"	"	2000	100	-	*	**	***	***	Нет данных
35	"	"	1000	50	-	*	***	***	***	Нет данных
	ДНБФ	120	14,000	700	-	-	-	-	-	-
	"	"	4000	200	-	-	-	-	-	Нет данных
	"	"	2000	100	-	-	-	*	**	Нет данных
	"	"	1000	50	-	-	-	**	**	Нет данных

Интервалы концентрации полимера (м.д.)	- < 200	* 200-250	** 250-1000	*** 1000-5000	**** >5000	МеOH метод LOD 200 м.д.
---	-------------------	------------------	--------------------	----------------------	----------------------	--------------------------------

На основании приведенного описания специалист в данной области может легко установить основные характеристики данного изобретения и, не отклоняясь от его сущности и объема, внести различные изменения и модификации для адаптации описания к различным вариантам применения и условиям. Описанные выше варианты являются только иллюстративными и не служат для ограничения объема изобретения, который определен формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Способ ингибирования полимеризации винилароматических соединений в процессе экстракционной дистилляции, включающий следующие стадии:

- a) приготовление смеси, которая содержит стирол;
- b) введение в смесь одного ингибитора 2-втор-бутил-4,6-динитрофенола (ДНБФ);

и

- c) проведение экстракционной дистилляции смеси после стадии b) для отделения стирола;
- d) образование менее чем 200 масс. м.д. полимера из стирола.

2. Способ по п.1, в котором экстракционную дистилляцию проводят при температуре по меньшей мере примерно 100°C.

3. Способ по п.1, в котором экстракционную дистилляцию проводят при температуре примерно 80°C-160°C.

4. Способ по п.1, в котором с помощью экстракционной дистилляции отделяют стирол.

5. Способ по п.1, в котором концентрация динитрофенольного ингибитора составляет по меньшей мере примерно 10000 масс. м.д. по отношению к стиролу.

15

20

25

30

35

40

45