

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202192441 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.06.27(22) Дата подачи заявки
2020.03.06

(51) Int. Cl. C07C 5/333 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)
C07C 47/54 (2006.01)
C07C 29/48 (2006.01)
C07C 45/27 (2006.01)
C07C 49/78 (2006.01)
C07C 33/22 (2006.01)

(54) ДОБАВКИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СШИВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ DVB И
ОБРАЗОВАНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ
СТИРОЛА

(31) 62/814,659

(32) 2019.03.06

(33) US

(86) PCT/US2020/021325

(87) WO 2020/181166 2020.09.10

(71) Заявитель:

ФИНА ТЕКНОЛОДЖИ, ИНК. (US)

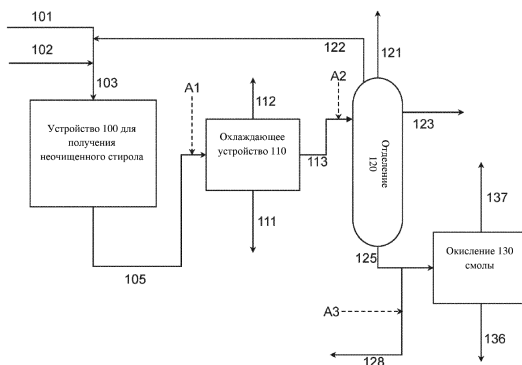
(72) Изобретатель:

Пелати Джозеф (US)

(74) Представитель:

Мягкова Е.Н. (RU)

(57) Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, включающий введение добавки в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), при этом добавка содержит по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, выбранных из аминов, спиртов, аминокспиртов, лабильных связей C-C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода и их комбинаций, и имеющее температуру кипения, которая выше или равняется 170°C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60°C от температуры кипения дивинилбензола (DVB) (которая составляет 195°C), причем по меньшей мере одно химическое соединение является активным для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB). Также представлена система для осуществления способа.



A1

202192441

202192441

A1

ДОБАВКИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СШИВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ DVB И ОБРАЗОВАНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА

По данной заявке испрашивается приоритет предварительной заявки США № 62/814659, поданной 6 марта 2019 г., которая полностью включена в настоящий документ посредством ссылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к получению стиролового мономера. Более конкретно, настоящее изобретение относится к уменьшению образования отложений из полистирола, возникающего при получении стиролового мономера. Еще более конкретно, настоящее изобретение относится к уменьшению количества нерастворимого полистиролового полимера, образующегося во время получения стирола, посредством добавки, содержащей по меньшей мере один химический компонент, имеющий температуру кипения, близкую к температуре кипения дивинилбензола (DVB), и обладающий достаточной химической активностью, чтобы ингибировать сшивание полистирола с помощью DVB.

Уровень техники

Стирол, сырье для основных полимерных продуктов, таких как полистирол, акрилонитрил-бутадиен-стирол, стиролбутадиеновый каучук и другие, ежегодно потребляется в больших количествах, являясь одним из типичных мономерных продуктов общего назначения. Хорошо известно, что стирол можно получить дегидрированием этилбензола (EB) в присутствии перегретого водяного пара, *т. е.* пара на слое катализатора дегидрирования в реакторе. В установках по производству стирола обычно используется реакционная система, содержащая два или три адиабатических реактора, соединенных последовательно, вместе с рядом печей и теплообменников.

Обычное производство стирола, например, посредством дегидрирования EB, дает поток неочищенного стирола, который обычно содержит приблизительно 60% стирола. Очистка дистилляцией сталкивается с проблемами из-за термического самоинициирования полимеризации стиролом, которое может происходить со значительной скоростью при температуре выше 80 °C. Стирол кипит при 145 °C, поэтому дистилляцию обычно проводят

при более низком давлении и температуре с добавлением ингибиторов полимеризации (также называемых антиполимеризационными средствами или замедлителями полимеризации). Чтобы контролировать нежелательное разложение мономера и/или нежелательное образование полистиролового полимера во время получения стирола, в процесс обычно добавляют замедлитель полимеризации. Типичными продуктами, используемыми для этой цели, являются динитрофенолы, такие как DNOC (динитро-орто-крезол) или DNBP (динитро-втор-бутилфенол), а также истинные ингибиторы, такие как замещенные формы тетраметилпипериден-1-оксила. Несмотря на то, что они эффективны в контроле полимеризации стирола, эти замедлители могут быть высокотоксичными и/или довольно дорогостоящими. Истинные ингибиторы быстро расходуются и в некоторых зонах могут оказаться неэффективными.

Еще одна проблема связана с повсеместным побочным продуктом – дивинилбензолом (DVB). DVB представляет собой мощное сшивающее средство, которое может приводить к получению нерастворимого полистиролового полимера, сшитого с помощью DVB (также называемого в данном документе нерастворимым полимером и/или полимером, сшитым с помощью DVB). Существенные количества нерастворимого полимера часто наблюдаются в системах дистилляции стирола даже при использовании обычных ингибиторов дистилляции. Образование отложений из нерастворимого полимера может вызвать в установках по получению стирола такие проблемы, как ограничения потока, снижение теплообмена и снижение производительности дистилляционной колонны. Использование современных ингибиторов/замедлителей полимеризации, даже в высоких дозах, не устранило образование нерастворимого полимера. DVB имеет температуру кипения 195 °C и может концентрироваться в горячей жидкой форме в зонах, где стирол и EB остаются в газовой фазе. Такие зоны могут быть местами, где может образовываться нерастворимый полимер. Возможно, что в таких местах образуются радикальные массы сшитого полимера. После образования эти «затравки» нерастворимого полимера могут мигрировать в другие зоны, где они могут осесть и со временем образовывать большие отложения нерастворимого полимера. Таким образом, отложения нерастворимого полимера являются проблемой для обычного получения стирола.

Соответственно, существует потребность в улучшенных способах получения и/или очистки стирола, посредством которых ингибируется образование нерастворимого полимера.

Сущность изобретения

В данном документе раскрыт способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, включающий: введение добавки в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), при этом добавка содержит: по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, выбранных из аминов, спиртов, аминокспиртов, лабильных связей C–C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода и их комбинаций, и имеющее температуру кипения, которая выше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения дивинилбензола (DVB) (которая составляет 195 °C), причем по меньшей мере одно химическое соединение является активным для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB).

В данном документе также раскрыта добавка для уменьшения образования отложений в процессе очистки неочищенного стирола, содержащего стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), при этом добавка содержит: по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB), и имеющее температуру кипения, которая выше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения DVB, составляющей 195 °C; и ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения выше, чем у по меньшей мере одного химического соединения.

Также в данном документе раскрыт состав, содержащий: поток неочищенного стирола, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB); и добавку, содержащую по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью DVB, и имеющее температуру кипения в диапазоне от 170 °C до 270 °C, от 170 °C до 230 °C, от 170 °C до 220 °C или от 170 °C до 195 °C.

В данном документе также раскрыта система для получения стирола дегидрированием этилбензола (EB), содержащая: один или несколько реакторов дегидрирования, выполненных с возможностью обеспечения контакта EB и пара с катализатором дегидрирования в условиях дегидрирования с получением выходящего потока неочищенного стирола, содержащего стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB); теплообменное устройство, выполненное с возможностью снижения температуры выходящего потока неочищенного стирола; устройство для отделения, выполненное с возможностью отделения отходящего газа и конденсата от охлажденного выходящего потока неочищенного стирола и, таким образом, получения смеси дегидрирования; секцию

дистилляции, выполненную с возможностью разделения смеси дегидрирования на один или несколько потоков, содержащих бензол, толуол, этилбензол или их комбинацию, поток смолы и поток, содержащий стирол; блок окисления, выполненный с возможностью получения посредством окисления потока смолы по меньшей мере одного химического соединения, содержащего одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола, и имеющего температуру кипения, которая выше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения DVB, составляющей 195 °C; и одну или несколько линий рециркуляции, посредством которых по меньшей мере одно химическое соединение может быть объединено с выходящим потоком неочищенного стирола, охлажденным выходящим потоком неочищенного стирола, смесью дегидрирования, потоком сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну секции дистилляции или их комбинацией.

Также в данном документе раскрыт способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, включающий: получение путем окисления неочищенного стирола, потока стироловой смолы или их комбинации по меньшей мере одного химического соединения, активного для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB), содержащего одну или несколько функциональных групп, выбранных из аминов, спиртов, аминокспиртов, лабильных связей C–C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода и их комбинаций, и имеющего температуру кипения, которая выше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения дивинилбензола (DVB) (которая составляет 195 °C); и введение по меньшей мере одного химического соединения в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в результате чего ингибируется сшивание с помощью дивинилбензола (DVB).

Краткое описание графических материалов

Подробное описание будет ссылаться на графические материалы, кратко описанные ниже, на которых подобные ссылочные позиции представляют подобные части.

На фиг. 1 представлена схема технологического процесса системы получения стирола согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлена схема технологического процесса системы получения стирола согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 3 представлена гистограмма процентного (%) изменения DVB и процентного роста растворимого полимера при испытании партии добавок из примера 1 и выбранных эталонных разновидностей.

На фиг. 4 представлен график образования растворимого полистиролового (PS) полимера в процентах и процентного (%) изменения DVB для выбранных добавок из примера 1.

На фиг. 5 представлена принципиальная схема испытательного устройства для конденсата неочищенного стирола из примера 2.

На фиг. 6 представлена гистограмма процентного (%) изменения DVB для результатов испытания конденсата из примера 2.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

С самого начала следует понимать, что хотя иллюстративные реализации одного или нескольких аспектов проиллюстрированы ниже, раскрытые добавки, составы, системы и способы могут быть реализованы с использованием любого количества методов, известных в настоящее время или еще не существующих. Настоящее изобретение никоим образом не должно ограничиваться иллюстративными реализациями, графическими материалами и технологиями, проиллюстрированными ниже, но может быть изменено в рамках прилагаемой формулы изобретения вместе с полным объемом их эквивалентов. Хотя указаны значения размеров различных элементов, графические материалы могут быть выполнены не в масштабе.

Как отмечалось выше, стирол, полученный путем высокотемпературного дегидрирования этилбензола (EB), содержит побочные продукты низкого уровня, такие как дивинилбензол (DVB), которые могут приводить к образованию отложений из нерастворимого полимера. Отложения из нерастворимого полимера, сшитого с помощью DVB, могут стать серьезной проблемой для установок для получения стирола. Проблема усугубляется тем фактом, что такие установки могут работать на три года дольше. В данном документе раскрыты добавки, которые могут уменьшать или ингибировать образование такого нерастворимого полимера, наряду с сопутствующим образованием отложений (например, эффектами образования отложений DVB), составы, содержащие такие добавки, и способы уменьшения образования отложений, встречающегося во время получения и/или очистки стирола. Такие добавки содержат один или несколько компонентов, имеющих температуры кипения, близкие к температуре кипения DVB, и обладающих достаточной химической активностью, чтобы ингибировать образование нерастворимого полимера с помощью DVB (например, ингибировать образование полистирола, сшитого с помощью DVB).

Стандартные ингибиторы полимеризации, по-видимому, подавляют реакции DVB, когда они присутствуют, однако такие ингибиторы полимеризации обычно являются дорогими, токсичными и кипящими при высокой температуре (*например*, кипящими выше 200 °C при атмосферном давлении). Было обнаружено, что описанная в данном документе добавка, содержащая по меньшей мере одно химическое соединение (также называемое в данном документе «химическим компонентом»), имеющее температуру кипения, близкую к температуре кипения DVB, может быть эффективной для устранения возможных мест конденсации и реакции DVB. Имея температуру кипения, близкую к температуре кипения DVB (и более низкую, чем у традиционных ингибиторов полимеризации), химический компонент(ы) может оставаться с DVB (или «следовать» за ним) во время процесса очистки стирола. Не желая ограничиваться теорией, такие места конденсации DVB могут быть источником «затравочного» полимера, который приводит к отложениям нерастворимого полимера, и добавок, как описано в данном документе, содержащих химический компонент(ы) с подходящими свойствами для взаимодействия с DVB и следующий за DVB (*то есть*, остающийся с DVB на протяжении большей части очистки стирола/обработки после получения) может уменьшить такие затравки вместе с образовавшимся отложением из нерастворимого полимера.

Если не указано иное, указанные в данном документе температуры кипения являются стандартными температурами кипения при давлении 1 атм. В вариантах осуществления по меньшей мере одно химическое соединение с температурой кипения, близкой к температуре кипения DVB, имеет температуру кипения, которая находится в пределах 5, 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения DVB, которая составляет 195 °C, и достаточно выше температуры кипения стирола (*например*, 170 °C), чтобы обеспечить эффективное отделение от стирола. То есть в вариантах осуществления по меньшей мере один химический компонент имеет температуру кипения в диапазоне от 190 °C до 200 °C, от 185 °C до 205 °C, от 175 °C до 215 °C, от 170 °C до 225 °C, от 170 °C до 235 °C, от 170 °C до 245 °C или от 170 °C до 255 °C. В вариантах осуществления по меньшей мере один химический компонент имеет температуру кипения, которая меньше или равняется температуре кипения DVB, *т. е.* которая меньше или равняется 195 °C. В вариантах осуществления по меньшей мере один химический компонент имеет температуру кипения, которая выше или равняется температуре кипения стирола, *т. е.* которая выше или равняется 145 °C и, желательно, выше 170 °C для обеспечения эффективного отделения дистилляцией. В вариантах осуществления по меньшей мере одно химическое соединение имеет температуру кипения, которая меньше или равняется приблизительно 260 °C, 250 °C,

240 °C, 230 °C, 220 °C, 210 °C, 200 °C или 195 °C, имеет температуру кипения, которая больше или равняется приблизительно 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C или 230 °C, или в некотором указанном диапазоне.

По меньшей мере один химический компонент также содержит одну или несколько таких функциональных групп, чтобы быть активным для ингибирования сшивания с помощью DVB. В данном контексте химический компонент является «активным для ингибирования сшивания с помощью DVB», если очистка неочищенного стирола, содержащего стирол и DVB, в присутствии химического компонента дает менее нерастворимый полимер (что может, в некоторых случаях, указываться уменьшенным снижением DVB), чем тот же процесс без по меньшей мере одного химического компонента. Такой анализ может быть выполнен, например, с помощью методики, описанной в примере 1 ниже. Способ согласно настоящему изобретению может обеспечить снижение образования отложений во время получения/очистки стирола. Такое уменьшение образования отложений может включать уменьшение образования нерастворимого полистирола, растворимого полистирола или того и другого по сравнению с тем же процессом без добавки.

Было обнаружено, что несколько различных химических групп (например, лабильные связи C–H и C–C, кислородные и азотные функциональные группы) обладают способностью ингибировать нежелательную реакцию DVB и замедлять сшивание с помощью DVB. В вариантах осуществления химический компонент содержит в значительной степени активный кислород, например, без ограничения, спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры и карбонаты. В вариантах осуществления химический компонент содержит реактивные водородные функциональные группы, такие как обеспеченные, без ограничения, напряженными циклическими группами и карбонилами с бета-атомами водорода. В вариантах осуществления одна или несколько функциональных групп выбраны из аминов, спиртов, аминспиртов, лабильных связей C–C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода, гликолей или их комбинаций. В вариантах осуществления по меньшей мере одно химическое соединение выбрано из аминов, гликолей, бензоатов, карбаматов или их комбинаций. Не желая ограничиваться теорией, ключевым химическим свойством, помимо указанной выше температуры кипения, может быть химическая лабильность, достаточная для того, чтобы препятствовать радикально-цепной полимеризации. Более того, некоторые вещества могут химически реагировать с DVB в типичных условиях дистилляции стирола.

Подходящие химические соединения включают, без ограничения, этиллактат, тетралин, ацетофенон, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, метиловый эфир дипропиленгликоля,

транстилбен, N,N-диэтил-1,4-фенилендиамин, фенилэтанол (*например*, 1-фенилэтанол), бензальдегид, диметилацеталь бензальдегида, дифенилкарбонат, метилкарбамат, этилкарбамат, метилбензоат, этилбензоат, этилацетоацетат, диэтиламиноэтанол, бифенил, диэтаноламин, 3-амино-1-пропанол, терпинеол или их комбинацию.

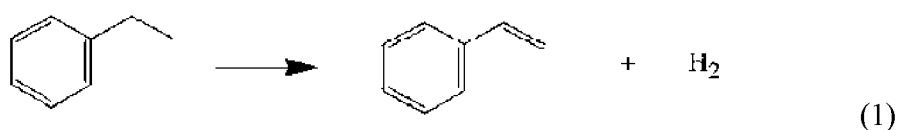
Не желая ограничиваться теорией, по меньшей мере один компонент может быть активным, чтобы ингибировать сшивание с помощью DVB, потребляя DVB (*например*, вызывая его включение в растворимый полимер или иным образом реагируя с DVB), предотвращая его включение в радикальную полимеризацию или какой-либо другой механизм. Например, как показано в примере 1 ниже, бензальдегид может реагировать с DVB и, таким образом, эффективно удалять его из технологического потока, а алкилбензоаты, по-видимому, подавляют реакционную способность DVB с помощью другого механизма. Для удаления DVB из процесса могут происходить реакции присоединения, включая, без ограничения, реакцию Дильса-Альдера.

Описанная в данном документе добавка может содержать более одного химического компонента, активного для ингибирования сшивания с помощью DVB и имеющего температуру кипения, близкую к температуре кипения DVB. Например, в вариантах осуществления добавка содержит один такой химический компонент, имеющий температуру кипения ниже, чем у DVB (*т. е.* менее 195 °C), и другой такой химический компонент, имеющий температуру кипения выше, чем у DVB (*т. е.* более 195 °C). Такая смесь добавок может использоваться для охвата зон давления пара и, таким образом, обеспечивать широкий охват для замедления реакционной способности DVB. Такие смеси, содержащие вещества с температурами кипения выше или ниже, чем у DVB, могут, например, обеспечивать широкий охват зон конденсации и дистилляционных колонн.

Добавка может дополнительно улучшить общие характеристики при использовании с обычным ингибитором полимеризации. Таким образом, в вариантах осуществления настоящего изобретения добавка дополнительно содержит традиционный ингибитор полимеризации. В целом такие традиционные ингибиторы полимеризации имеют гораздо более высокие температуры кипения, чем химические компоненты, описанные в данном документе. Например, традиционные ингибиторы полимеризации могут иметь температуру кипения выше 195 °C, 200 °C, 250 °C или 300 °C. Такие ингибиторы полимеризации включают, без ограничения, ингибиторы, содержащие динитрофенолы (*например*, DNOC (динитро-орто-крезол) или DNBP (динитро-втор-бутилфенол)), соединения TMPO (*например*, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил или (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксиданил),

оксимы (например, альтернативный замедлитель) и подобные, доступные от множества коммерческих поставщиков.

Согласно вариантам осуществления способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола согласно настоящему изобретению включает введение добавки, как описано выше, в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB). В вариантах осуществления поток, содержащий стирол и DVB, представляет собой неочищенный стирол, образованный в реакторе, выполненном с возможностью получения стирола. Неочищенный стирол может быть продуктом дегидрирования этилбензола (EB), в результате чего EB дегидрируется в присутствии перегретого водяного пара, *т. е.* пара, согласно уравнению (1):



Системы и способы получения такого продукта в виде неочищенного стирола известны в данной области техники, и в некоторых вариантах осуществления неочищенный стирол получают с помощью любых таких известных системы и способа. Например, многоступенчатая система и способ дегидрирования EB описаны в заявке на патент США № 62/436653, поданной 20 декабря 2016 г., которая полностью включена в настоящий документ посредством ссылки для целей, не противоречащих настоящему изобретению. Система и способ получения такого неочищенного стирола описаны в данном документе более подробно ниже.

В вариантах осуществления добавка вводится в концентрации 0,001, 0,01 или 0,1 процента по весу потока, содержащего стирол и DVB. В вариантах осуществления поток, содержащий стирол, в который вводят добавку, может быть выходящим потоком неочищенного стирола из реактора дегидрирования EB. В вариантах осуществления поток, содержащий стирол, в который вводят добавку, представляет собой поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну (или другой блок очистки) секции очистки/извлечения стирола, расположенной после реактора (*например*, реактора дегидрирования EB), в котором был получен неочищенный стирол. Как обсуждается более подробно со ссылкой на фиг. 2 ниже, дистилляционная колонна может включать дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего EB, от кубового продукта, содержащего стирол, дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, от кубового продукта, содержащего EB и стирол, или дистилляционную колонну,

выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего стирол, от кубового продукта, содержащего смолу.

В данном документе также раскрыт состав, содержащий такой поток неочищенного стирола, содержащий стирол и побочный продукт DVB, и добавку, как описано в данном документе выше.

Система получения/очистки стирола

Далее будет описан способ получения стирола с использованием описанных в данном документе добавок со ссылкой на фиг. 1. На фиг. 1 представлена схема I технологического процесса системы получения стирола согласно варианту осуществления настоящего изобретения. Система I получения стирола содержит устройство 100 для получения неочищенного стирола, охлаждающее устройство 110 для удаления отходящего газа и конденсата, устройство 120 для отделения или «дистилляции» и устройство 130 для окисления, как раскрыто в данном патенте. Устройство 100 для получения неочищенного стирола представляет собой любое устройство, выполненное с возможностью получения из реагентов неочищенного стирола, содержащего стирол и DVB. Реагенты можно вводить через одну или несколько линий подачи реагентов. Например, в варианте осуществления, показанном на фиг. 1, первая линия 101 для реагентов и вторая линия 102 для реагентов объединены для создания впускной линии 103 подачи реагентов, которая соединена по текучей среде с устройством 100 для получения неочищенного стирола. В вариантах осуществления подача реагента может обеспечивать приблизительно равный массовый расход EB и пара. В качестве альтернативы первая линия 101 для реагентов и вторая линия 102 для реагентов могут вводить реагент непосредственно в устройство 100 для получения неочищенного стирола. Неочищенный стирол удаляют из устройства 100 для получения неочищенного стирола через линию 105 для выходящего потока неочищенного стирола. Как дополнительно обсуждается ниже со ссылкой на фиг. 2, в вариантах осуществления неочищенный стирол получают дегидрированием EB. Системы и способы получения неочищенного стирола посредством дегидрирования EB известны в данной области техники и могут быть использованы в некоторых вариантах осуществления для получения неочищенного стирола. Например, в вариантах осуществления может использоваться многоступенчатое дегидрирование EB, описанное в заявке на патент США № 62/436653.

Охлаждающее устройство 110 для удаления отходящего газа и/или конденсата выполнено с возможностью охлаждения за счет теплообмена выходящего потока неочищенного

стирола из устройства 100 для получения неочищенного стирола, который вводится в него через линию 105 для выходящего потока неочищенного стирола, и может называться в данном документе просто «охлаждающим устройством» или «зоной конденсации» 110. Охлаждающее устройство 110 для удаления отходящего газа и конденсата может также служить для отделения отходящего газа и/или конденсата от неочищенного стирола, обеспечивая тем самым неочищенный стирол, который был дегазирован и из которого был удален конденсат (например, вода). Линия 112 для отходящего газа может соединяться по текучей среде с охлаждающим устройством 110, посредством чего отходящий газ может быть удален из него, и линия 111 для конденсата может соединяться по текучей среде с охлаждающим устройством 110, посредством чего конденсат может удаляться из него. В вариантах осуществления линия 112 для отходящего газа связана с устройством 120 для отделения. Линия 113 подачи для отделения может по текучей среде соединять охлаждающее устройство 110 с устройством 120 для отделения, посредством чего охлажденная смесь неочищенного стирола (которая также может быть дегазирована и/или обезвожена) может быть введена в устройство 120 для отделения.

Устройство 120 для отделения представляет собой любое устройство, выполненное с возможностью удаления одного или нескольких побочных продуктов, непрореагировавших реагентов и тяжелого остатка (например, смолы) из охлажденной смеси стирола, обеспечивая, таким образом, поток очищенного стиролового мономера. Например, устройство 120 для отделения может быть выполнено с возможностью отделения потока непрореагировавшего реагента (например, EB), который может быть удален из устройства 120 для отделения через выпускную линию 122 для непрореагировавшего реагента, одного или нескольких потоков побочных продуктов, которые могут быть удалены из устройства 120 для отделения через одну или несколько выпускных линий 121 для побочных продуктов, и смолы, которая может быть удалена через выпускную линию 125 для смолы из потока очищенного стиролового мономера, который может быть удален из устройства 120 для отделения через выпускную линию 123 для стиролового мономера (SM). В некоторых вариантах осуществления очищенный стироловый мономер содержит менее 150, 100 или 75 частей на миллион EB. Выпускная линия 122 для непрореагировавшего реагента может соединять по текучей среде устройство 120 для отделения с устройством 100 для получения неочищенного стирола, например, через линию 101 и/или 103, посредством которой непрореагировавший реагент может быть возвращен для получения дополнительного неочищенного стирола.

Когда устройство 100 для получения неочищенного стирола содержит один или несколько реакторов дегидрирования ЕВ, непрореагировавший реагент может содержать ЕВ, который может быть возвращен в устройство 100 для получения неочищенного стирола, например, через выпускную линию 122 для непрореагировавшего реагента, и побочные продукты могут содержать бензол и/или толуол, который может быть удален из устройства 120 для отделения через одну или несколько выпускных линий 121 для побочных продуктов.

В вариантах осуществления используется рециркуляция смолы, при этом по меньшей мере часть смолы в выпускной линии 125 для смолы (и/или выпускной линии 136 для остатков окисления) возвращается через одну или несколько линий 128 рециркуляции смолы. В таких вариантах осуществления одна или несколько линий 128 рециркуляции смолы могут быть выполнены с возможностью возврата смолы/тяжелого остатка обратно в линию 113 подачи для отделения или в любую отдельную колонну в устройстве 120 для отделения или дистилляции.

Весь или часть потока стироловой смолы в выпускной линии 125 для смолы может использоваться для подачи на блок окисления смолы, причем компоненты в потоке смолы могут быть окислены до углеводородных оксигенатов, которые могут быть возвращены обратно в секцию отделения для получения добавок, снижающих образование нерастворимых полимеров. Например, без ограничения, стирол в стироловой смоле может быть окислен до бензальдегида, ацетофенона или фенилэтанола; эти вещества могут быть эффективными для уменьшения образования отложений из нерастворимого полимера. Другие вещества в смоле также могут образовывать такие оксигенаты и обеспечивать такой же или подобный эффект. Таким образом, в вариантах осуществления выпускная линия 125 для смолы соединена по текучей среде с блоком или устройством 130 окисления. Блок или устройство 130 окисления представляет собой любое устройство окисления, выполненное с возможностью окисления по меньшей мере части смолы, введенной в него через выпускную линию 125 для смолы, по меньшей мере до одного химического компонента, описанного выше, для использования в описанной в данном документе добавке. Например, смола может содержать некоторый скрытый стироловый мономер и/или другой мономер/соединения, которые могут быть преобразованы (то есть, окислены) с образованием желательного окисленного химического компонента добавки, как описано в данном документе, такого как, без ограничения, ацетофенон, фенилэтанол и/или бензальдегид. В иллюстративном варианте осуществления лабораторные реакторы периодического действия при 120 °С показали получение 1,4% бензальдегида, 0,9% ацетофенона и 50 частей на миллион фенилэтанола с использованием образцов потока

установки. Следует отметить, что операцию блока окисления можно использовать для стироловой смолы и/или другого потока из секции 120 для отделения при условии, что поток содержит окисляемые вещества.

Одна или несколько выпускных линий 137 для компонента добавки могут быть выполнены с возможностью удаления по меньшей мере одного компонента добавки из блока 130 окисления, который может быть повторно введен в другое место в системе I получения стирола в качестве компонента добавки. Поток компонента добавки в выпускной линии(-й) 137 для компонента добавки из реакции окисления в блоке 130 окисления может быть возвращен обратно в поступающий поток для отделения (например, в линию подачи 113 для отделения) и/или в другую точку в секции отделения внутри устройства 120 для отделения. Например, как дополнительно описано в данном документе ниже, одна или несколько выпускных линий 137 для компонента добавки могут быть выполнены с возможностью использования в выходящем потоке как есть или для удаления по меньшей мере одного окисленного химического соединения из устройства 130 для окисления смолы, которое может быть объединено с другими компонентами добавок и/или введено в выходящий поток неочищенного стирола в линии 105 для выходящего потока неочищенного стирола, в охлажденный (и/или дегазированный и/или обезвоженный) выходящий поток неочищенного стирола в линии 113 подачи для отделения, как поток сырья, рециркуляции и/или орошения в дистилляционную колонну устройства 120 для отделения или их комбинацию. Остаток окисления может быть использован в выходящем потоке как есть или удален из блока или устройства 130 окисления через выпускную линию 136 для остатков окисления. Хотя это не показано на фигурах, в вариантах осуществления часть стиролового мономера, например, в выпускной линии 123 для очищенного стиролового мономера (или где-либо еще), может быть введена в блок окисления (с или без смолы ЕВ) для получения окисленного химического компонента(-ов) для использования в добавке согласно настоящему изобретению.

Как обсуждалось выше, стирол, который имеет температуру кипения 145 °С, термически самоинициализирует полимеризацию в жидком состоянии (полимеризация стирола не происходит в газовой фазе), и скорость полимеризации может быть значительной при температурах выше 80 °С. Температура кипения DVB на 50 °С выше, чем температура кипения стирола, и он также может термически инициировать полимеризацию, и, таким образом, в установках для получения стирола могут быть зоны, где DVB может накапливаться в высоких концентрациях за счет конденсации. Такие зоны могут быть местами, где начинается образование нерастворимого полимера. Были обнаружены две

основные зоны, вызывающие потенциальную озабоченность, и именно в этих зонах введение (и/или присутствие) добавки согласно настоящему изобретению может быть особенно полезным. Первая зона – это точка, где неочищенный стирол в газовой фазе из реакторов для получения стирола сначала конденсируется в жидкость. В этой зоне DVB с более высокой температурой кипения может сжижаться раньше, чем стирол, таким образом создавая место, подверженное воздействию горячего жидкого DVB. Вторая потенциальная зона инициирования может находиться в дистилляционных колоннах расположенного ниже по потоку устройства для отделения/очистки, где пары DVB могут конденсироваться без присутствия ингибитора/замедлителя. После получения такой нерастворимый полимер может присоединяться и расти со временем, причем присоединение происходит в точке инициирования и/или где-то ниже по потоку от него. Нерастворимый полимер может абсорбировать и удерживать стирол, облегчая его рост. Соответственно, в вариантах осуществления способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола согласно настоящему изобретению включает введение добавки, как описано выше, в один или несколько потоков, содержащих стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в такой первой зоне (через одну или несколько впускных линий A1), в такой второй зоне (через одну или несколько впускных линий A2) и/или в другую зону (через одну или несколько впускных линий A3).

Например, как показано на фиг. 1, добавка согласно настоящему изобретению может быть введена в линию 105 для выходящего потока неочищенного стирола через впускную линию A1 для добавки перед охлаждением выходящего потока неочищенного стирола в охлаждающем устройстве 110, чтобы добавка присутствовала внутри первой зоны, отмеченной выше, где неочищенный стирол в газовой фазе из реакторов для получения стирола устройства 100 для получения неочищенного стирола сначала конденсируется в жидкость. В качестве альтернативы или дополнительно добавка согласно настоящему изобретению может быть введена непосредственно перед или во время очистки охлажденного неочищенного стирола, как показано на фиг. 1, посредством впускной линии A2 для добавки. Таким образом, добавка будет присутствовать во второй отмеченной проблемной зоне – в дистилляционных колоннах расположенного ниже по потоку устройства 120 для отделения/очистки, где пары DVB могут конденсироваться без присутствия ингибитора/замедлителя.

В качестве альтернативы или дополнительно добавка согласно настоящему изобретению может быть введена где-либо еще, например, без ограничения, в рециркуляционный поток смолы, как показано на фиг. 1, посредством впускной линии A3 для добавки. В таких

вариантах осуществления одна или несколько входных линий А3 для добавки могут быть выполнены с возможностью введения добавки согласно настоящему изобретению в одну или несколько линий 128 рециркуляции смолы, выполненных с возможностью рециркуляции смолы/тяжелого остатка из выпускной линии 125 для смолы (и/или выпускной линии 136 для остатка окисления, обсуждаемой ниже) обратно в линию 113 подачи для отделения и/или в любую отдельную колонну в секции отделения.

Поскольку первая зона (т. е. зона, в которой газообразный неочищенный стирол сначала конденсируется в жидкость в охлаждающем устройстве 110) обычно имеет более высокие температуры, чем дистилляционные колонны устройства 120 для отделения, в вариантах осуществления добавка, вводимая в первую зону через впускную линию А1 для добавки, может отличаться от добавки, вводимой во вторую зону через впускную линию А2 для добавки, и/или добавки, вводимой в другую зону через впускную линию А3 для добавки.

Получение неочищенного стирола в устройстве для получения неочищенного стирола

В вариантах осуществления неочищенный стирол, содержащий стирол и DVB, получают в устройстве 100 для получения неочищенного стирола посредством дегидрирования EB. Такое дегидрирование EB можно проводить обычным образом, как известно в данной области техники, с разбавлением паром, работой при пониженном давлении и адиабатическими реакторами. Для эндотермических реакций между адиабатическими реакторами расположены подогреватели. Реакция дегидрирования может протекать при низком давлении, поэтому реакторы обычно работают при пониженном давлении (*то есть* в условиях вакуума) путем установки компрессора(-ов) (например, вакуумного компрессора(-ов)) на линии для выходящего потока. Обычные трехслойные реакторные системы расположены последовательно и являются обычными вариантами модернизации для увеличения производительности установки.

В вариантах осуществления, как описано в заявке на патент США № 62/436653, первые два реактора дегидрирования EB многоступенчатого процесса дегидрирования могут работать параллельно, и их объединенные потоки продуктов подают в общий третий реактор, что позволяет снизить общее давление в реакторе, снизить потребности в энергии и/или повысить селективность продукта при сохранении желаемой конверсии.

В вариантах осуществления неочищенный стирол получают путем традиционного производства стирола с использованием реакционной системы, содержащей два или три адиабатических реактора, соединенных последовательно, вместе с рядом печей и

теплообменников. Стирол можно получить дегидрированием ЕВ в присутствии перегретого водяного пара, *т. е.* пара на слое катализатора дегидрирования в реакторе. В процессе ЕВ смешивается с газовой фазой, объем которой в шесть-двенадцать раз превышает его объем, в высокотемпературном паре и пропускается над твердым слоем катализатора. Большинство катализаторов дегидрирования этилбензола основаны на оксиде железа, промотированном несколькими процентами оксида калия или карбоната калия.

В процессе дегидрирования желательны высокая степень конверсии этилбензола и высокая селективность по стиролу, что подавляет образование побочных продуктов, таких как бензол и толуол. Параметры процесса, влияющие на эффективность дегидрирования, включают температуру реакции, давление реакции, объемную скорость, соотношение смешивания пара и углеводорода (например, этилбензола) и т. д.

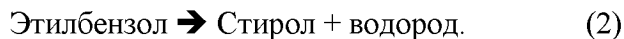
Поскольку реакция дегидрирования этилбензола является эндотермической реакцией, более высокая температура реакции является благоприятной для реакции. Однако, когда температура реакции чрезмерно высока, селективность по стиролу снижается, и побочная реакция, в результате которой образуются бензол, толуол или другие побочные продукты, становится доминирующей. Из-за довольно большого количества тепла реакции температура на выходе из реактора значительно ниже, чем температура на входе в реактор. Чтобы компенсировать падение температуры, в обычных процессах дегидрирования используется несколько реакторов, и между реакторами обеспечивается межступенчатое добавление энергии.

Во многих реакциях вода действует как каталитический яд, однако хорошо известно, что вода играет важную роль в дегидрировании этилбензола. Пар реагирует с калием и железом, генерирует активные центры, поставляет скрытую теплоту для обеспечения эндотермической реакции и удаляет осажденный углерод (например, кокс), который имеет тенденцию образовываться на катализаторе оксида железа в результате реакции конверсии водяного газа. Калиевый промотор катализатора усиливает эту реакцию коксоудаления. Пар также разбавляет реагент и продукты, смещая положение химического равновесия в сторону продуктов. Поскольку для поддержания температуры пара выше 600 °С требуется значительная энергия, предпочтительны процессы, использующие минимальное количество энергии. Когда избыточное количество пара используется при высокой температуре, важный активный компонент катализатора дегидрирования, то есть калий, растворяется и элюируется через выпускное отверстие реактора. Это было указано как основная причина дезактивации катализатора.

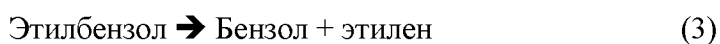
Поскольку количество образующихся молекул продукта больше, чем количество молекул реагентов, уровни конверсии при дегидрировании этилбензола уменьшаются с увеличением давления. То есть более низкое давление (или парциальное давление этилбензола) способствует получению стирола за счет смещения равновесия в сторону продуктов. Таким образом, может быть желательно проводить дегидрирование ЕВ при как можно более низком давлении, не создавая слишком большой нагрузки на компрессор(ы). Когда давление снижается, стабильность увеличивается из-за уменьшения закоксовывания катализатора, а селективность по стирулу также улучшается из-за относительно уменьшенной протяженности побочных реакций, которые производят побочные продукты, состоящие в основном из бензола и толуола. Следовательно, снижение давления также считается очень полезным в процессе, улучшая как конверсию, так и селективность. Реакторы дегидрирования могут работать под вакуумом для повышения конверсии и селективности. Типичные общие конверсии составляют приблизительно 60–63% для двух реакторов, работающих последовательно, и 63–70% для трех реакторов, работающих последовательно. Селективность по стирулу обычно составляет 92–97 мол. %.

Поскольку стирол и этилбензол имеют схожие температуры кипения, для их отделения требуются большие дистилляционные колонны и высокие отношения возврата/орошения. Таким образом, в реакторах дегидрирования можно поддерживать желаемую конверсию, тем самым уменьшая количество ЕВ, которое необходимо отделить от потока продукта. Система получения стирола согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения теперь будет описана со ссылкой на фиг. 2, на которой представлена схема технологического процесса системы II получения стирола. Система II получения стирола содержит дегидрирование 200 ЕВ, охлаждающее устройство 210 для удаления отходящего газа и/или конденсата (также называемое «секцией 210 конденсации»), разделение/дистилляцию 220 стирола и окисление 230 смолы. Система 200 дегидрирования ЕВ согласно настоящему изобретению может содержать любое количество реакторов дегидрирования, соединенных последовательно и/или параллельно. В вариантах осуществления система 200 дегидрирования ЕВ содержит три реактора дегидрирования, соединенных последовательно, как описано выше, тогда как в других вариантах осуществления система 200 дегидрирования содержит два реактора дегидрирования, соединенных последовательно, выше по потоку от и параллельно с расположенным ниже по потоку реактором дегидрирования. В варианте осуществления, показанном на фиг. 2, система получения неочищенного стирола содержит систему 200 дегидрирования ЕВ, содержащую первый реактор DR1 дегидрирования ЕВ, последовательно соединенный со

вторым реактором DR2 дегидрирования EB. Реакторы DR1 и DR2 дегидрирования EB выполнены с возможностью превращения EB в стирол посредством дегидрирования. Во время дегидрирования EB образуется стирол, как схематически показано в уравнении 1 выше и написано в форме текста в уравнении 2 ниже:



Кроме того, получается некоторое количество бензола и толуола по уравнениям 3 и 4:



EB в линии 201 для реагента EB и пар в линии 202 для реагента пара объединяются и вводятся в первый реактор DR1 дегидрирования EB через впускную линию 203 подачи реагентов. В первом реакторе DR1 дегидрирования EB EB дегидрируют в присутствии подходящего катализатора дегидрирования в условиях дегидрирования с получением стирола и водорода. Продукт первого реактора DR1 дегидрирования EB вводят во второй реактор DR2 дегидрирования EB через выпускную линию 204 первого реактора дегидрирования. Во втором реакторе DR2 дегидрирования EB непрореагировавший EB (и/или EB, введенный непосредственно во второй реактор DR2 дегидрирования EB (не показан в варианте осуществления на фиг. 2)) превращается в стироловый мономер в присутствии катализатора дегидрирования.

Реакторы дегидрирования DR1 и DR2 могут быть любыми реакторами дегидрирования, известными специалистам в данной области техники. Как отмечалось выше, системы из трех реакторов являются одинаково жизнеспособным вариантом. В вариантах осуществления реакторы дегидрирования DR1 и DR2 являются адиабатическими реакторами. Реакторы дегидрирования DR1 и DR2 содержат катализатор дегидрирования, пригодный для катализа дегидрирования углеводорода в углеводородном сырье до продукта дегидрирования. В вариантах осуществления катализатор дегидрирования представляет собой катализатор, способный дегидрировать этилбензол в углеводородном сырье с получением продукта дегидрирования, содержащего стирол. Подходящие катализаторы и условия дегидрирования известны в данной области техники и не будут описаны в данном документе подробно. Например, такие условия могут включать температуру приблизительно 600 °C, пониженное давление на выходе, например, 7 фунтов на квадратный дюйм, абсолютное (48 кПа), и большое разбавление паром (например, молярное отношение пара к EB от 6 до 9). Для специалиста в данной области техники очевидным будет выбор подходящего катализатора дегидрирования на основе данных условий в реакторе. В вариантах осуществления катализатор дегидрирования включает

оксид железа (III), промотированный оксидом калия или карбонатом калия, оксидами редкоземельных элементов и другими неорганическими промоторами производительности. В вариантах осуществления катализатор дегидрирования включает гетерогенную каталитическую систему, подходящую для применения с разбавлением паром, пониженным давлением и высокой температурой для преодоления ограничений равновесия и эндотермической реакции.

Выходящий поток неочищенного стирола из устройства 200 дегидрирования EB вводят через линию 205 для потока неочищенного стирола в охлаждающее устройство 210 для удаления отходящего газа и/или конденсата. Охлаждающее устройство 210 для удаления отходящего газа и/или конденсата выполнено с возможностью охлаждения выходящего потока неочищенного стирола реактора горячего дегидрирования из устройства 200 для дегидрирования EB, а также может быть выполнено с возможностью удаления из него отходящего газа и/или конденсата. Например, в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, теплообменник 206 выполнен с возможностью снижения температуры выходящего потока неочищенного стирола в линии 205 для выходящего потока неочищенного стирола посредством теплообмена с охлаждающей средой, вводимой в теплообменник 206 через впускную линию 207 для хладагента. Охлажденный неочищенный стирол удаляют из теплообменника 206 через выпускную линию 209 для охлажденного неочищенного стирола, и нагретую теплообменную среду удаляют через выпускную линию 208 теплообменника. В вариантах осуществления можно использовать сепаратор для отделения газа и/или конденсата от охлажденного неочищенного стирола. Например, в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, сепаратор 214 выполнен с возможностью отделения газа и конденсата (например, содержащего конденсированную воду) от охлажденного неочищенного стирола, вводимого в него через выпускную линию 209 для охлажденного неочищенного стирола. Газ из сепаратора 214 может подаваться в газовый компрессор 215 через газовую линию G, а сжатая жидкость возвращается в сепаратор 214 через жидкостную линию L. Отходящие газы могут удаляться из компрессора 215 через выпускную линию 212 для отходящего газа. Конденсат может быть удален из сепаратора 214 через выпускную линию 211 для конденсата. Добавка согласно настоящему изобретению может быть введена в секцию 210 конденсации, например, в теплообменник 206 через одну или несколько впускных линий A1 для добавки.

Охлажденный неочищенный стирол, из которого могли быть удалены отходящие газы и/или конденсат, может быть введен в устройство 220 для отделения/дистилляции стирола (также называемое в данном документе устройством 220 для очистки стирола) через линию

213 разделения или «смеси дегидрирования», или подачи «DM». Устройство 220 для очистки стирола может содержать любое подходящее количество дистилляционных колонн, как известно в данной области техники. В целом система отделения выполнена с возможностью отделения одного или нескольких побочных продуктов (*например*, бензола и/или толуола), непрореагировавшего реагента (*например*, EB) и тяжелого остатка (также называемого в данном документе «смолой») с получением потока очищенного стиролового мономера. В вариантах осуществления система 220 отделения стирола содержит одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных с возможностью отделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, от кубового продукта, содержащего EB и стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных с возможностью отделения головного продукта, содержащего бензол, от кубового продукта, содержащего толуол, EB и стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных с возможностью отделения головного продукта, содержащего толуол, от кубового продукта, содержащего EB и стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных с возможностью отделения головного продукта, содержащего EB, от кубового продукта, содержащего стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных с возможностью отделения головного продукта, содержащего стирол, от кубового продукта, содержащего смолу, или их комбинацию.

Устройство 220 для отделения/дистилляции стирола в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, содержит четыре дистилляционные колонны, в том числе первую дистилляционную колонну D1, вторую дистилляционную колонну D2, третью дистилляционную колонну D3 и четвертую дистилляционную колонну D4. Первая дистилляционная колонна D1 выполнена с возможностью разделения охлажденного неочищенного стирола, введенного в нее через линию 213 разделения или подачи DM, на головной продукт, содержащий бензол (который удаляется из нее через выпускную линию 221A для бензола), и кубовый продукт, содержащий толуол, EB и стирол (который удаляется из нее через выпускную линию 223A для кубового продукта первой дистилляционной колонны). Вторая дистилляционная колонна D2 выполнена с возможностью разделения кубового продукта первой дистилляционной колонны, введенного в нее через выпускную линию 223A для кубового продукта первой дистилляционной колонны на головной продукт, содержащий толуол (который удаляется из нее через выпускную линию 221B для толуола), и кубовый продукт, содержащий стирол и EB (который удаляется из нее через выпускную линию 223B для кубового продукта второй дистилляционной колонны). Как отмечено в данном документе, первая и вторая

дистилляционные колонны D1 и D2 в вариантах осуществления могут быть объединены в одну колонну, выполненную с возможностью удаления смешанного потока бензола и толуола из головного погона. Третья дистилляционная колонна D3 выполнена с возможностью разделения кубового продукта второй дистилляционной колонны, введенного в нее через выпускную линию (223В) для кубового продукта второй дистилляционной колонны, на головной продукт, содержащий ЕВ (который удаляется из нее через выпускную линию 222 для ЕВ), и кубовый продукт, содержащий стирол (который удаляется из нее через выпускную линию 224 для кубового продукта третьей дистилляционной колонны). Четвертая дистилляционная колонна D4 выполнена с возможностью разделения кубового продукта третьей дистилляции, введенного в нее через выпускную линию (224) для кубового продукта третьей дистилляционной колонны, на головной продукт, содержащий стироловый мономер (который удаляется из нее через выпускную линию 223 для очищенного стирола), и кубовый продукт, содержащий смолу (которая удаляется из нее через нижние части четвертой дистилляционной колонны или выпускную линию 225 для «смолы»). Необязательно, можно использовать дополнительные колонны для удаления скрытого мономера из потока смолы.

В вариантах осуществления согласно настоящему изобретению добавка А2 может быть введена в или вместе с потоком сырья, рециркуляции и/или орошения в дистилляционную колонну ниже по потоку от реактора дегидрирования ЕВ. Например, впускная линия А2 для добавки может быть выполнена с возможностью введения добавки в первую дистилляционную колонну D1 отдельно от охлажденного неочищенного стирола в линии 213 подачи DM или в сочетании с ним. В качестве альтернативы или дополнительно добавка согласно настоящему изобретению может быть введена в линию орошения одной из дистилляционных колонн, например, в вариантах осуществления добавка согласно настоящему изобретению может быть введена в головное орошение R1A и/или кубовое орошение R1B первой дистилляционной колонны D1, в головное орошение R2A и/или кубовое орошение R2B второй дистилляционной колонны D2, в головное орошение R3A и/или кубовое орошение R3B третьей дистилляционной колонны D3 и/или в головное орошение R4A и/или кубовое орошение R4B четвертой дистилляционной колонны D4. В качестве примера, в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, впускная линия А2' для добавки выполнена с возможностью введения добавки согласно настоящему изобретению в третью дистилляционную колонну D3 (выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего ЕВ, от кубового продукта, содержащего стирол) путем введения в кубовый продукт второй дистилляционной колонны D2, извлеченный из нее

через выпускную линию 223В для кубового продукта второй дистилляционной колонны. (Хотя это не показано в варианте осуществления на фиг. 2, в вариантах осуществления линия A2' подачи добавки может быть введена непосредственно в третью дистилляционную колонну D3.) В качестве дополнительного примера, в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, впускная линия A2'' для добавки выполнена с возможностью введения добавки согласно настоящему изобретению в третью дистилляционную колонну D3 (выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего ЕВ, от кубового продукта, содержащего стирол) путем введения в головное орошение, вводимое в нее через линию R3A для головного орошения.

Как обсуждалось выше со ссылкой на вариант осуществления, показанный на фиг. 1, система получения стирола согласно настоящему изобретению может дополнительно содержать устройство 230 для окисления, выполненное с возможностью окисления по меньшей мере одного компонента смолы, вводимой в него через выпускную линию 225 четвертой дистилляционной колонны. Устройство 230 для окисления может быть выполнено с возможностью получения по меньшей мере одного окисленного химического компонента, подходящего для использования в добавке согласно настоящему изобретению, причем этот химический компонент может быть использован как есть в выходящем потоке или удален из устройства 230 для удаления смолы через выпускную линию 237 для компонента добавки, и остаток окисления, который может быть удален из устройства 230 для окисления смолы через выпускную линию 236 для остатка окисления. Выпускная линия 237 для компонента добавки может соединять по текучей среде устройство 230 для окисления смолы с расположенным выше по потоку устройством, посредством чего окисленный химический компонент, полученный в устройстве 230 для окисления, может быть введен в расположенное выше по потоку устройство в качестве добавки или компонента добавки. В качестве альтернативы, как отмечено выше со ссылкой на вариант осуществления, показанный на фиг. 1, при необходимости устройство 230 для окисления может быть расположено в другом месте в системе 220 отделения, и поток окисления в выпускной линии 237 для компонента добавки возвращают в любую подходящую точку в секции отделения.

Хотя в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, изображена одна компоновка дистилляционных колонн, очевидно, что для отделения стиролового мономера от неочищенного стирола могут использоваться другие комбинации и/или другие порядки размещения дистилляционных колонн, и такие альтернативные компоновки включены в объем настоящего изобретения. Например, другая секция отделения/дистиляции стирола

может содержать первую дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего толуол и бензол, от кубового продукта, содержащего ЕВ и стирол, вторую дистилляционную колонну, выполненную с возможностью разделения кубового продукта, содержащего ЕВ и стирол из первой дистилляционной колонны, на головной продукт, содержащий ЕВ (который может быть возвращен в секцию дегидрирования ЕВ), и кубовый продукт, содержащий стирол и смолу, и третью дистилляционную колонну, выполненную с возможностью разделения кубового продукта, содержащего стирол и смолу из второй дистилляционной колонны, на головной продукт, содержащий стироловый мономер, и кубовый продукт, содержащий смолу. В таком варианте осуществления добавка согласно настоящему изобретению может быть добавлена к сырью, рециркуляции и/или орошению в любую комбинацию дистилляционных колонн, например, к сырью стирола, подаваемому в первую дистилляционную колонну и/или орошению во вторую дистилляционную колонну. В других вариантах осуществления можно использовать несколько дистилляционных колонн для достижения заданного разделения. В качестве неограничивающего примера в вариантах осуществления используют несколько дистилляционных колонн для разделения потока неочищенного стирола, из которого были удалены бензол, толуол и ЕВ, на очищенный стироловый мономерный продукт и поток смолы (*т. е.* для отделения стирола от смолы). Кроме того, в системе могут использоваться различные другие компоненты (например, нагреватели), как известно в данной области техники (например, для поддержания текучести смолы). Подходят и другие устройства, которые будут очевидны специалистам в данной области техники.

Как отмечалось выше, добавка согласно настоящему изобретению, вводимая в первой зоне (*т. е.* в зоне, где неочищенный стирол в газовой фазе из реакторов получения стирола сначала конденсируется в жидкость) через впускную линию А1 для добавки, может отличаться от добавки, вводимой во второй зоне (*т. е.* в дистилляционных колоннах расположенного ниже по потоку устройства для отделения/очистки, где пары DVB могут конденсироваться без присутствия ингибитора/замедлителя) через линию добавки А2, которая сама может быть такой же или отличаться от добавки, вводимой где-либо еще (например, в поток рециркуляции смолы) через впускную линию А3. Какая из описанных в данном документе добавок работает лучше всего для данного места внесения/введения, может быть определено с помощью обычных экспериментов специалистом в данной области техники. Однако в качестве примера добавка, вводимая в первую зону (например, через впускную линию А1 для добавки), может содержать химический компонент(ы) с

более высокой температурой кипения и/или другой химической реакционной способностью (то есть другой функциональной группы (групп), чем добавка, вводимая во вторую зону (например, через впускную линию A2, A2', A2" для добавки). Подобным образом добавка, вводимая в первую зону (*например*, через впускную линию A1 для добавки) и/или во вторую зону (*например*, через впускную линию A2, A2', A2" для добавки), может содержать химический компонент(ы) с более низкой температурой кипения и/или другой химической реакционной способностью, чем добавка, вводимая в третью зону (например, через впускную линию A3 для добавки). Например, бензоаты могут быть более подходящими для использования в качестве добавки или компонента добавки для введения во вторую зону, но могут не подходить для использования в первой зоне из-за диссоциации в присутствии пара.

В вариантах осуществления добавка вводится в охлаждающее устройство 110/210 для удаления отходящего газа и/или конденсата (например, через линию A1 для добавки) для ингибирования или предотвращения инициирования образования нерастворимого полимера из-за ожигения и инициирования DVB. Такую добавку можно вводить в чистом виде или в виде раствора в дозах от 1 до 1000 частей на миллион (от 0,0001 до 0,1 вес. %) относительно органической части технологического потока. В таких вариантах осуществления добавка может быть выбрана, без ограничения, из: фенилэтанола, терпинеола, пропиленгликоля, этилкарбамата, бифенила ацетофенона, бензальдегида, тетралина, диэтанолamina, 3-амино-1-пропанола или их комбинации. В вариантах осуществления добавка, введенная в первую зону, проявляет эффективную функцию при более высоких температурах, не подвергаясь воздействию пара, соответствующей реакционной способности для условий конденсата или их комбинации.

В вариантах осуществления добавка вводится в сырье или в любую колонну секции или устройства 120/220 для отделения (например, через впускную линию(-и) A2, A2', A2" для добавки или где-либо еще) для предотвращения инициирования образования нерастворимого полимера из-за разжижения и инициирования DVB. Такую добавку можно вводить в чистом виде или в виде раствора в дозах от 1 до 1000 частей на миллион (от 0,0001 до 0,1 вес. %) относительно органической части технологического потока. В таких вариантах осуществления добавка может быть выбрана, без ограничения, из: пропиленгликоля, дипропиленгликоля, метилбензоата, бензальдегида, диэтиламиноэтанола, ацетофенона, DPGME (метилового эфира дипропиленгликоля), тетралина, этилацетоацетата, терпинеола, бифенила или их комбинации. В вариантах осуществления добавка, вводимая во вторую зону, обеспечивает подходящую температуру

кипения, реакционную способность, достаточную для высоких концентраций стирола/DVB, приемлемые физические свойства или их комбинацию.

В вариантах осуществления добавка, вводимая в третью зону через впускную линию A3 для добавки, имеет свойства, соответствующие ее точке введения обратно в систему.

В вариантах осуществления добавку получают (частично или полностью) из потоков стироловой смолы или неочищенных потоков, содержащих подходящие окисляемые компоненты, с помощью блока 130/230 окисления смолы. Окисленный поток (в выпускной линии 137/237 для компонента добавки) может содержать смеси продуктов окисления из компонентов в потоках смолы или неочищенных потоках в концентрациях от приблизительно 10 частей на миллион до 100000 частей на миллион (от 0,001 до 10 вес. %) в качестве комбинации добавок. В вариантах осуществления добавка(-и) в окисленном потоке может быть введена в поток 113/213 сырья в секцию 120/220 отделения или в любую ее точку. В таких вариантах осуществления добавка может быть выбрана, без ограничения, из: ацетофенона, бензальдегида, фенилэтанола и их комбинаций.

Особенности/потенциальные преимущества раскрытых в данном документе добавки, состава, системы и способа

В данном документе описаны добавки, содержащие один или несколько химических компонентов, которые имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения DVB, и которые также могут подавлять образование нерастворимого полимера за счет его активных функциональных групп. Поскольку неочищенный стирол содержит DVB, мощное сшивающее средство, которое образует нерастворимый полимер, когда присутствует во время полимеризации стирола, описанные в данном документе добавки могут быть использованы для минимизации количества нерастворимого полимера (*т. е.* полистирола), образующегося во время получения стирола (*например*, при очистке стиролового мономера из потока неочищенного стирола). Один или несколько химических компонентов содержат одну или несколько активных функциональных групп, содержащих органические вещества, способные реагировать с кислородом, водородом, азотом и/или аналогичными активными участками. Такие органические соединения включают, без ограничения, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и лабильный водород. Образование отложений из нерастворимого полимера может снизить производство, сократить время эксплуатации и увеличить время ремонта. Таким образом, добавка, состав, система и способ согласно настоящему изобретению могут обеспечить увеличенную производительность,

более длительные периоды эксплуатации и/или сокращенные сроки выполнения работ в вариантах осуществления.

Примеры

Пример 1: Эффективность добавки для борьбы с образованием нерастворимого полимера. Была испытана способность различных добавок контролировать образование нерастворимого полимера. Оценка эффективности проводилась в жидкой фазе с использованием 6-портовой испытательной системы. Был использован общий нагревательный блок с шестью портами, которые могут вместить испытательные пробирки размерами 25(D) × 150(H) мм, позволяя таким образом осуществлять одновременную работу с шестью отдельными растворами. Каждую пробирку закрывали крышкой с диафрагмой, и для продувки каждой пробирки использовали общий азотный коллектор. Продувку азотом в пробирки вводили с помощью трубки диаметром 1/16 дюйма, проходящей через крышку с диафрагмой. Для выпуска продувочного газа использовалась игла шприца.

Растворы для испытаний, содержащие приблизительно 60 весовых процентов (вес. %) стирола, были отобраны в виде образцов неочищенного стирола из лабораторных адиабатических экспериментальных установок. В неочищенный стирол добавляли DVB для получения концентрации 0,1 вес. %. Добавки использовали в той же концентрации – 0,1 вес. %. Неочищенный стирол с 0,1 вес. % DVB использовали в качестве образца сравнения. Для оценки 10 г раствора помещали в испытательную пробирку и продували азотом при комнатной температуре. Нагревательный блок устанавливали на 120 °C и давали возможность стабилизироваться перед введением испытуемых растворов. После продувки каждого раствора каждую испытательную пробирку перемещали в порты нагревательного блока. Образцы были отобраны через 15 и 30 минут. Каждый образец анализировали с помощью газовой хроматографии (GC) с использованием способа, который может измерять низкие уровни DVB и количественно анализировать обычные вещества неочищенного стирола, в том числе бензол, толуол, ЕВ, стирол, DVB, этилвинилбензол и фенилацетилен. Растворы для испытаний также были испытаны гравиметрически на полимеры и тяжелые вещества с использованием анализатора твердых веществ, содержащего электронные весы с инфракрасной лампой высокой интенсивности, выполненной с возможностью испарения мономера. Регистрировали изменение концентрации DVB (уменьшение которой может

коррелировать с образованием нерастворимого полимера) и образование растворимого полимера.

Добавки, испытанные в этом примере, перечислены в таблице 1. Испытываемые вещества были выбраны на основе их температур кипения, имеющих температуры кипения выше, чем у стирола, и близкие к DVB. Температуры кипения испытываемых добавок также показаны в таблице 1; стирол и DVB и их температуры кипения включены для справки.

Таблица 1. Выбранные добавки и их температуры кипения для скринингового исследования при 120 °C с использованием неочищенного стирола	
Добавка или компонент	ВР (°C)
N,N-DiEt PDA	268
Бифенил	254
Дипропиленгликоль	233
Терпинеол	215
Этилбензоат	212
Тетралин	207
Ацетофенон	202
Метилбензоат	198
DVB	195
Пропиленгликоль	189
Этилкарбамат	183
Этилацетоацетат	181
DPGME	180
Бензальдегид	178
Стирол	145

Результаты для 1000 частей на миллион каждой добавки через 30 минут при 120 °C в неочищенном стироле с дозировкой 1000 частей на миллион DVB показаны на фиг. 3, на которой представлена гистограмма процентного изменения DVB и процентного роста полимера для добавок из примера 1. (На фиг. 3 Bzald – бензальдегид, PhE – 1-фенилэтанол, BZDMA – диметилацеталь бензальдегида, DPC – дифенилкарбонат, ET Lactate – этиллактат, Etaceto acetate – этилацетоацетат, AcPhen – ацетофенон, dpgme – метиловый эфир дипропиленгликоля, DiET-amino-EtOH – диэтиламиноэтанол, DiPG –

дипропиленгликоль, PG – пропиленгликоль и N,N-diEt PDA – N,N-диэтил-1,4-фенилендиамин.)

Испытываемые добавки включали N,N-диэтилфенилендиамин, метилкарбамат, этилкарбамат, метилбензоат, этилбензоат, дипропиленгликоль, диэтиламиноэтанол, бифенил, циклогексанол и этилацетоацетат; функциональные группы испытываемых активных веществ включали амины, аминоспирты, лабильные связи C–C, сложные эфиры и карбаматы. Амины, гликоли, бензоаты и карбаматы демонстрировали особенно хорошие результаты.

Большинство оцениваемых добавок показали корреляцию между образованием %PS и изменением % DVB, предполагая, что они действуют, ингибируя иницирование и/или распространение полимеризации стирола. Этого можно было ожидать, поскольку DVB расходуется при свободнорадикальной полимеризации; как только произойдет полимеризация, DVB будет включен в полимер. Однако, как обсуждается ниже, из этой корреляции были некоторые исключения. Результаты всех добавок в испытании представлены на фиг. 4, на которой представлен график процентного образования растворимого полимера полистирола (PS) в зависимости от изменения процента DVB для добавок из примера 1.

Не желая ограничиваться теорией, считается, что бензальдегид реагировал с DVB, показывая высокое потребление DVB в ходе испытания. Бензальдегид также ингибировал образование полимера. Два вида бензоатов также не совпадали с корреляцией других видов. Как метилбензоат, так и этилбензоат показали небольшие изменения в % DVB. Этилбензоат не показал способности ингибировать образование полимера, тогда как метилбензоат продемонстрировал умеренные ингибирующие свойства. Опять же, не желая ограничиваться теорией, это предполагает некоторое другое взаимодействие с DVB, которое предотвращает его включение в радикальную полимеризацию и сшивание полимера, а также предполагает, что производные бензоата могут быть смешаны со стандартными ингибиторами антиполимеризации для предотвращения сшивания с помощью DVB путем избирательного подавления его реакции.

Пример 2: Исследование образования отложений зоны конденсата неочищенного стирола

Как отмечалось выше, первой основной зоной установки по получению стирола для потенциальных проблем, связанных с образованием отложений/образованием нерастворимого полимера, является зона теплообменника, где происходит охлаждение и

сжижение конденсата выходящего потока газофазного реактора. Эта зона конденсата имеет достаточную температуру для инициирования полимеризации стирола, а концентрация DVB может быть достаточной для образования нерастворимого полимера. DVB имеет более высокую температуру кипения 195 °C и сжижается раньше стирола в процессе конденсации; DVB может также термически иницировать полимеризацию. Соответственно, было разработано испытательное оборудование, имитирующее условия, в которых неочищенный стирол в газовой фазе и пар конденсируются в жидкости.

Подачу неочищенного стирола получали из выходящего потока лабораторного реактора дегидрирования EB, содержащего приблизительно 55–65 вес. % стирола, 35–45 вес. % EB, 2 вес. % бензола/толуола, и следы побочных продуктов, к которым дополнительно был добавлен DVB в концентрации 500 частей на миллион. На фиг. 5 представлена принципиальная схема испытательного устройства 300 для конденсата неочищенного стирола из примера 2. Шприцевые насосы 301 и 302 ISCO использовали для добавления в систему неочищенного стирола и воды для создания пара соответственно. Главный сосуд 309 состоял из горизонтальной трубы 310 с внутренним диаметром ½ дюйма (ID) и длиной 15 дюймов, которая была обернута нагревательной лентой 311, питаемой от независимого контроллера 312, установленного на 130 °C. Воду с помощью трубы 304 диаметром ⅛ дюйма подавали в испарительную зону 306 предварительного нагрева, управляемую независимым контроллером 307, установленным на 135 °C, для нагрева нагревательной ленты 305, соединенной с впускным отверстием 308 в горизонтальной трубе 310. Неочищенный стирол был добавлен с паром с помощью трубы 303 диаметром ⅛ дюйма во впускное отверстие 308 горизонтальной трубы 310. Выходящий поток 313 проходил через конденсатор с водяным охлаждением (не показан) в сборник образцов или бутылку 314 для выходящего потока. Между экспериментами подавали азот через линию подачи азота под давлением 90 фунтов на квадратный дюйм и регулятор 315 и трубку 316 для продувки горизонтальной трубы 310. Азот использовался для удаления кислорода перед экспериментами и для очистки устройства между экспериментами.

Отдельные эксперименты проводились путем добавления выбранных добавок к неочищенному стирулу. Указанные дозировки основаны только на углеводородной части, за исключением пара/воды. Сначала активировали нагревательные ленты 305 и 311, которым позволяли достичь своих заданных значений (*то есть* 135 °C и 130 °C соответственно). Водяной насос запускали со скоростью 0,25 мл/мин и давали поработать до тех пор, пока система не стабилизировалась только с паром. Затем запускали насос для неочищенного стирола со скоростью 0,5 мл/мин. Трубка 310 главного сосуда 309

поддерживала температуру в диапазоне от 110 °С до 140 °С. Большинство экспериментов были проведены при температуре 110 °С или 130 °С. Данные экспериментов, производимых при 130 °С, были использованы для выбора приемлемых добавок. Через четыре часа отбирали составной образец выходящего потока и анализировали с помощью GC вместе с образцом неочищенного стирола. Сообщалось об изменении концентрации DVB (потеря массы в процентах по GC) от сырья к выходящему потоку; чем больше потеря DVB, тем больше предполагается нерастворимого полимера. Образование нерастворимого полимера было подтверждено осмотром горизонтальной трубы после проведения экспериментов.

Несколько кандидатов с соответствующими физическими свойствами были оценены с помощью испытательного устройства для конденсата неочищенного стирола, описанного выше, и полученные данные испытаний добавки конденсата приведены в таблице 2 ниже и на фиг. 6, на которой представлена гистограмма изменения процентного содержания DVB для результатов испытания конденсата из примера 2.

Добавки были испытаны при дозировке 200 частей на миллион. PhE (фенилэтанол), терпинеол и PG (пропиленгликоль) показали высокую эффективность, в то время как этилкарбамат, ацетофенон, бифенил и бензальдегид показали эффективность среднего уровня. Тетралин показал низкую активность в этой первой зоне (A1) испытаний и включен в основном для сравнения.

Таблица 2. Результаты из примера 2			
Добавка	Частей на миллион	Пробирка Т (°С)	DVB, вес. % Изменение
Диэтаноламин	200	130	0,26
3-амино-1-пропанол	200	130	0,40
1-фенилэтанол (PhE)	200	130	1
Терпинеол	200	130	1,7
Пропиленгликоль (PG)	200	130	2,4
Этилкарбамат	200	130	6,2
Ацетофенон	200	130	6,4
Бифенил	200	130	7,6
Бензальдегид	200	130	7,7
Тетралин	200	130	13,5

В этом примере изучалась эффективность добавок для зоны конденсата установки по получению стирола в точке, где высокотемпературный газовый выходящий поток из реактора превращается в жидкость. В этом месте («первой зоне») присутствует пар и наблюдается резкий градиент температуры. Предполагаемой основной причиной образования отложений, наблюдаемого в этой зоне, является более высокая температура кипения DVB, которая может привести к конденсации горячего жидкого DVB раньше стирола/EB, и, таким образом, инициировать образование нерастворимого полимера. Коммерческие ингибиторы имеют очень высокую температуру кипения и будут конденсироваться раньше DVB, но многие из них могут иметь термическую нестабильность, если присутствуют более высокие температуры, такие как встречаются в данном случае. Также такие коммерческие продукты могут быть дорогими для использования при таком применении. Легкодоступное, недорогое соединение с химической активностью и температурой кипения, близкой к температуре кипения DVB, такое как добавки согласно настоящему изобретению, обеспечивают привлекательный вариант для решения этой проблемы.

Дополнительные сведения

Конкретные варианты осуществления, раскрытые выше, являются только иллюстративными, поскольку настоящее изобретение может быть модифицировано и реализовано на практике различными, но эквивалентными способами, очевидными для специалистов в данной области техники, пользующихся преимуществами изложенных в данном документе идей. Кроме того, не предполагается никаких ограничений в отношении деталей конструкции или замысла, показанных в данном документе, кроме тех, которые описаны в формуле изобретения ниже. Следовательно, очевидно, что конкретные иллюстративные варианты осуществления, раскрытые выше, могут быть изменены или модифицированы, и все такие изменения рассматриваются как находящиеся в пределах объема и сущности настоящего изобретения. Альтернативные варианты осуществления, которые являются результатом комбинирования, интеграции и/или исключения признаков варианта(-ов) осуществления, также находятся в пределах объема настоящего изобретения. Хотя составы и способы описаны в более широких терминах как «имеющий», «содержащий», «вмещающий» или «включающий» различные компоненты или этапы, составы и способы также могут «состоять по сути из» или «состоять из» различных компонентов и этапов. Использование термина «необязательно» по отношению к любому

элементу формулы означает, что элемент является обязательным или, альтернативно, элемент не требуется, причем обе альтернативы находятся в пределах объема формулы изобретения.

Указанные выше числа и диапазоны могут отличаться на определенную величину. Всякий раз, когда раскрывается числовой диапазон с нижним пределом и верхним пределом, конкретно раскрывается любое число и любой включенный диапазон, попадающий в этот диапазон. В частности, каждый диапазон значений (в форме «от приблизительно а до приблизительно b» или, что эквивалентно, «от приблизительно а до b» или, что эквивалентно, «приблизительно а–b»), раскрытый в данном документе, следует понимать как отражающие каждое число и диапазон, входящие в более широкий диапазон значений. Кроме того, термины в формуле изобретения имеют свое простое, обычное значение, если иное явно и четко не определено патентообладателем. Более того, формы единственного числа, используемые в формуле изобретения, определяются в данном документе как означающие один или несколько элементов, которые она вводит. Если есть какое-либо противоречие в использовании слова или термина в этом описании и в одном или нескольких патентах или других документах, следует принять определения, которые согласуются с этим описанием.

Ниже приведены неограничивающие конкретные варианты осуществления согласно настоящему изобретению:

А: Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, включающий: введение добавки в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), при этом добавка содержит: по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, выбранных из аминов, спиртов, аминоспиртов, лабильных связей C–C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода и их комбинаций, и имеющее температуру кипения, которая выше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения дивинилбензола (DVB) (которая составляет 195 °C), причем по меньшей мере одно химическое соединение является активным для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB).

В: Добавка для уменьшения образования отложений в процессе очистки неочищенного стирола, содержащего стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), при этом добавка содержит: по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB), и имеющее температуру кипения, которая выше или равняется

170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения DVB, составляющей 195 °C; и ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения выше, чем у по меньшей мере одного химического соединения.

С: Состав, содержащий: поток неочищенного стирола, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB); и добавку, содержащую по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью DVB, и имеющее температуру кипения в диапазоне от 170 °C до 270 °C, от 170 °C до 230 °C, от 170 °C до 220 °C или от 170 °C до 195 °C.

Д: Система для получения стирола дегидрированием этилбензола (EB), содержащая: один или несколько реакторов дегидрирования, выполненных с возможностью обеспечения контакта EB и пара с катализатором дегидрирования в условиях дегидрирования с получением выходящего потока неочищенного стирола, содержащего стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB); теплообменное устройство, выполненное с возможностью снижения температуры выходящего потока неочищенного стирола; устройство для отделения, выполненное с возможностью отделения отходящего газа и конденсата от охлажденного выходящего потока неочищенного стирола и, таким образом, получения смеси дегидрирования; секцию дистилляции, выполненную с возможностью разделения смеси дегидрирования на один или несколько потоков, содержащих бензол, толуол, этилбензол или их комбинацию, поток смолы и поток, содержащий стирол; блок окисления, выполненный с возможностью получения посредством окисления потока смолы по меньшей мере одного химического соединения, содержащего одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола, и имеющего температуру кипения, которая выше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения DVB, составляющей 195 °C; и одну или несколько линий рециркуляции, посредством которых по меньшей мере одно химическое соединение может быть объединено с выходящим потоком неочищенного стирола, охлажденным выходящим потоком неочищенного стирола, смесью дегидрирования, потоком сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну секции дистилляции или их комбинацией.

Е: Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, включающий: получение путем окисления неочищенного стирола, потока стироловой смолы или их комбинации по меньшей мере одного химического соединения, активного для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB), содержащего одну или несколько функциональных групп, выбранных из аминов, спиртов, аминспиртов,

лабильных связей С–С, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода и их комбинаций, и имеющего температуру кипения, которая выше или равняется 170 °С и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °С от температуры кипения дивинилбензола (DVB) (которая составляет 195 °С); и введение по меньшей мере одного химического соединения в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в результате чего ингибируется сшивание с помощью дивинилбензола (DVB).

Каждый из вариантов осуществления A, B, C, D и E может иметь один или несколько из следующих дополнительных элементов: Элемент 1: в котором по меньшей мере одно химическое соединение имеет температуру кипения, которая меньше или равняется приблизительно 250 °С, 240 °С, 230 °С, 220 °С, 210 °С, 200 °С или 195 °С, температуру кипения, которая больше или равняется приблизительно 170 °С, 180 °С, 190 °С, 200 °С, 210 °С, 220 °С или 230 °С, или их комбинацию. Элемент 2: в котором по меньшей мере одно химическое соединение выбрано из аминов, гликолей, бензоатов, карбаматов или их комбинаций. Элемент 3: в котором по меньшей мере одно химическое соединение включает этиллактат, тетралин, ацетофенон, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, метиловый эфир дипропиленгликоля, транстилбен, N,N-диэтил-1,4-фенилендиамин, фенилэтанол (*например*, 1-фенилэтанол), бензальдегид, диметилацеталь бензальдегида, дифенилкарбонат, метилкарбамат, этилкарбамат, метилбензоат, этилбензоат, этилацетоацетат, диэтиламиноэтанол, бифенил, диэтаноламин, 3-амино-1-пропанол или их комбинацию. Элемент 4: в котором добавка вводится в концентрации 0,001, 0,01 или 0,1 процента по весу потока. Элемент 5: в котором способ получения стирола включает процесс дегидрирования этилбензола (EB). Элемент 6: в котором поток, содержащий стирол и DVB, в который вводят добавку, представляет собой выходящий поток неочищенного стирола из реактора дегидрирования EB. Элемент 7: в котором поток, содержащий стирол и DVB, в который вводят добавку, представляет собой поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну после реактора дегидрирования EB. Элемент 8: в котором дистилляционная колонна включает дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего EB, от кубового продукта, содержащего стирол, дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, от кубового продукта, содержащего EB и стирол, или дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего стирол, от кубового продукта, содержащего смолу. Элемент 9: в котором уменьшение образования отложений включает уменьшение

образования нерастворимого полистирола, растворимого полистирола или того и другого по меньшей мере на 1, 10, 50 или 100% относительно того же процесса без добавки. Элемент 10: в котором добавка дополнительно содержит ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения выше 195 °С, 200 °С, 250 °С или 300 °С. Элемент 11: в котором ингибитор полимеризации выбран из динитрофенолов (например, DNOC (динитро-орто-крезола) или DNBP (динитро-втор-бутилфенола)), соединений ТМРО (например, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила), оксимов (например, альтернативного замедлителя) или их комбинации. Элемент 12: в котором ингибитор полимеризации имеет температуру кипения выше 195 °С, 200 °С, 250 °С или 300 °С. Элемент 13: в котором одна или несколько функциональных групп выбраны из аминов, спиртов, аминоспиртов, лабильных связей С–С, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода, гликолей или их комбинаций. Элемент 14: в котором по меньшей мере одно химическое соединение имеет температуру кипения, которая меньше или равняется приблизительно 250 °С, 240 °С, 230 °С, 220 °С, 210 °С, 200 °С или 195 °С, имеет температуру кипения, которая больше или равняется приблизительно 170 °С, 180 °С, 190 °С, 200 °С, 210 °С, 220 °С или 230 °С, или их комбинацию. Элемент 15: в котором неочищенный стирол является продуктом дегидрирования этилбензола (ЕВ). Элемент 16: дополнительно содержащий ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения, которая выше, чем у по меньшей мере одного химического соединения. Элемент 17: в котором поток неочищенного стирола содержит выходящий поток неочищенного стирола из реактора дегидрирования этилбензола (ЕВ). Элемент 18: в котором поток неочищенного стирола содержит поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну после реактора дегидрирования этилбензола (ЕВ). Элемент 19: в котором по меньшей мере одно химическое соединение включает бензальдегид, ацетофенон, фенилэтанол или их комбинацию.

Хотя были показаны и описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, специалистом в данной области техники могут быть сделаны их модификации без отхода от сущности настоящего изобретения. Описанные в данном документе варианты осуществления являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения. Возможны многие вариации и модификации раскрытого в данном документе изобретения, которые находятся в пределах объема изобретения.

Многочисленные другие модификации, эквиваленты и альтернативы станут очевидными для специалистов в данной области техники, как только приведенное выше настоящее

изобретение будет полностью оценено. Предполагается, что следующая формула изобретения будет интерпретироваться как охватывающая все такие модификации, эквиваленты и альтернативные варианты, где это применимо. Соответственно, объем правовой охраны не ограничивается приведенным выше описанием, а ограничивается только следующей далее формулой изобретения, которая включает в себя все эквиваленты предмета формулы изобретения. Каждый пункт формулы включен в описание как вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения является дополнительным описанием и дополнением к подробному описанию настоящего изобретения. Раскрытия всех патентов, патентных заявок и публикаций, процитированных в данном документе, включены в данный документ посредством ссылки в той степени, в которой они предоставляют иллюстративные, процедурные или другие подробности, дополняющие изложенные в данном документе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, включающий:

введение добавки в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), при этом добавка содержит: по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, выбранных из аминов, спиртов, аминокспиртов, лабильных связей С–С, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода и их комбинаций, и имеющее температуру кипения, которая выше или равняется 170 °С и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °С от температуры кипения дивинилбензола (DVB) (которая составляет 195 °С), причем по меньшей мере одно химическое соединение является активным для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение имеет температуру кипения, которая меньше или равняется приблизительно 250 °С, 240 °С, 230 °С, 220 °С, 210 °С, 200 °С или 195 °С, температуру кипения, которая больше или равняется приблизительно 170 °С, 180 °С, 190 °С, 200 °С, 210 °С, 220 °С или 230 °С, или их комбинацию.

3. Способ по любому из п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение выбрано из аминов, гликолей, бензоатов, карбаматов или их комбинаций.

4. Способ по любому из п.п. 1–3, отличающийся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение включает этиллактат, тетралин, ацетофенон, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, метиловый эфир дипропиленгликоля, транстилбен, N, N-диэтил-1,4,-фенилендиамин, фенилэтанол (например, 1-фенилэтанол), бензальдегид, диметилацеталь бензальдегида, дифенилкарбонат, метилкарбамат, этилкарбамат, метилбензоат, этилбензоат, этилацетоацетат, диэтиламиноэтанол, бифенил, диэтаноламин, 3-амино-1-пропанол или их комбинацию.

5. Способ по любому из п.п. 1–4, отличающийся тем, что добавку вводят в концентрации 0,001, 0,01 или 0,1 процента по весу потока.

6. Способ по любому из п.п. 1–5, отличающийся тем, что процесс получения стирола включает процесс дегидрирования этилбензола (EB).
7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что поток, содержащий стирол и DVB, в который вводят добавку, представляет собой выходящий поток неочищенного стирола из реактора дегидрирования EB.
8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что поток, содержащий стирол и DVB, в который вводят добавку, представляет собой поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну ниже по потоку от реактора дегидрирования EB.
9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что дистилляционная колонна включает дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего EB, от кубового продукта, содержащего стирол, дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, от кубового продукта, содержащего EB и стирол, или дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего стирол, от кубового продукта, содержащего смолу.
10. Способ по любому из п.п. 1–9, отличающийся тем, что уменьшение образования отложений включает уменьшение образования нерастворимого полистирола, растворимого полистирола или того и другого по меньшей мере на 1, 10, 50 или 100% относительно того же процесса без добавки.
11. Способ по любому из п.п. 1–10, отличающийся тем, что добавка дополнительно содержит ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения выше 195 °C, 200 °C, 250 °C или 300 °C.
12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что ингибитор полимеризации выбран из динитрофенолов, соединений TEMPO (например, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила), оксимов или их комбинации.

13. Добавка для уменьшения образования отложений в процессе очистки неочищенного стирола, содержащего стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), при этом добавка содержит:

по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB), и имеющее температуру кипения, которая выше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения DVB, составляющей 195 °C; и

ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения, которая выше, чем у по меньшей мере одного химического соединения.

14. Добавка по п. 13, отличающаяся тем, что ингибитор полимеризации имеет температуру кипения выше 195 °C, 200 °C, 250 °C или 300 °C.

15. Добавка по любому из п. 13 или п. 14, отличающаяся тем, что одна или несколько функциональных групп выбраны из аминов, спиртов, аминокспиртов, лабильных связей C–C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода, гликолей или их комбинаций.

16. Добавка по любому из п.п. 13–15, отличающаяся тем, что ингибитор полимеризации выбран из динитрофенолов, соединений ТЕМРО, оксимов или их комбинации.

17. Добавка по любому из п.п. 13–16, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение имеет температуру кипения, которая меньше или равняется приблизительно 250 °C, 240 °C, 230 °C, 220 °C, 210 °C, 200 °C или 195 °C, имеет температуру кипения, которая больше или равняется приблизительно 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C или 230 °C, или их комбинацию.

18. Добавка по любому из п.п. 13–17, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение выбрано из аминов, гликолей, бензоатов, карбаматов или их комбинаций.

19. Добавка по любому из п.п. 13–18, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение включает этиллактат, тетралин, ацетофенон, пропиленгликоль,

дипропиленгликоль, метиловый эфир дипропиленгликоля, транстилбен, N,N-диэтил-1,4-фенилендиамин, фенилэтанол (*например*, 1-фенилэтанол), бензальдегид, диметилацеталь бензальдегида, дифенилкарбонат, метилкарбамат, этилкарбамат, метилбензоат, этилбензоат, этилацетоацетат, диэтиламиноэтанол, бифенил, диэтаноламин, 3-амино-1-пропанол или их комбинацию.

20. Добавка по любому из п.п. 13–19, отличающаяся тем, что неочищенный стирол является продуктом дегидрирования этилбензола (EB).

21. Состав, содержащий:

поток неочищенного стирола, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB); и

добавку, содержащую по меньшей мере одно химическое соединение, содержащее одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью DVB, и имеющее температуру кипения в диапазоне от 170 °C до 270 °C, от 170 °C до 230 °C, от 170 °C до 220 °C или от 170 до 195 °C.

22. Состав по п. 21, отличающийся тем, что одна или несколько функциональных групп выбраны из аминов, спиртов, аминоспиртов, лабильных связей C–C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода, гликолей или их комбинаций.

23. Состав по п. 22, отличающийся тем, что дополнительно содержит ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения выше, чем у по меньшей мере одного химического соединения.

24. Состав по п. 23, отличающийся тем, что ингибитор полимеризации имеет температуру кипения выше 195 °C, 200 °C, 250 °C или 300 °C.

25. Состав по п. 23, отличающийся тем, что ингибитор полимеризации выбран из динитрофенолов, соединений ТЕМРО, оксимов или их комбинации.

26. Состав по п. 21, отличающийся тем, что поток неочищенного стирола содержит выходящий поток неочищенного стирола из реактора дегидрирования этилбензола (EB).

27. Состав по п. 21, отличающийся тем, что поток неочищенного стирола содержит поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну ниже по потоку от реактора дегидрирования этилбензола (EB).

28. Состав по п. 27, отличающийся тем, что дистилляционная колонна включает дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего EB, от кубового продукта, содержащего стирол, дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, от кубового продукта, содержащего EB и стирол, или дистилляционную колонну, выполненную с возможностью отделения головного продукта, содержащего стирол, от кубового продукта, содержащего смолу.

29. Система для получения стирола дегидрированием этилбензола (EB), содержащая:
один или несколько реакторов дегидрирования, выполненных с возможностью обеспечения контакта EB и пара с катализатором дегидрирования в условиях дегидрирования с получением потока неочищенного стирола, содержащего стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB);

теплообменное устройство, выполненное с возможностью снижения температуры выходящего потока неочищенного стирола;

устройство для отделения, выполненное с возможностью отделения отходящего газа и конденсата от охлажденного потока неочищенного стирола и, таким образом, получения смеси дегидрирования;

секцию дистилляции, выполненную с возможностью разделения смеси дегидрирования на один или несколько потоков, содержащих бензол, толуол, этилбензол или их комбинацию, поток смолы и поток, содержащий стирол;

блок окисления, выполненный с возможностью получения посредством окисления потока смолы по меньшей мере одного химического соединения, содержащего одну или несколько функциональных групп, активных для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола, и имеющего температуру кипения, которая больше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения DVB, составляющей 195 °C; и

одну или несколько линий рециркуляции, посредством которых может быть объединено по меньшей мере одно химическое соединение

с выходящим потоком неочищенного стирола, охлажденным потоком неочищенного стирола, смесью дегидрирования, потоком сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну секции дистилляции или их комбинацией.

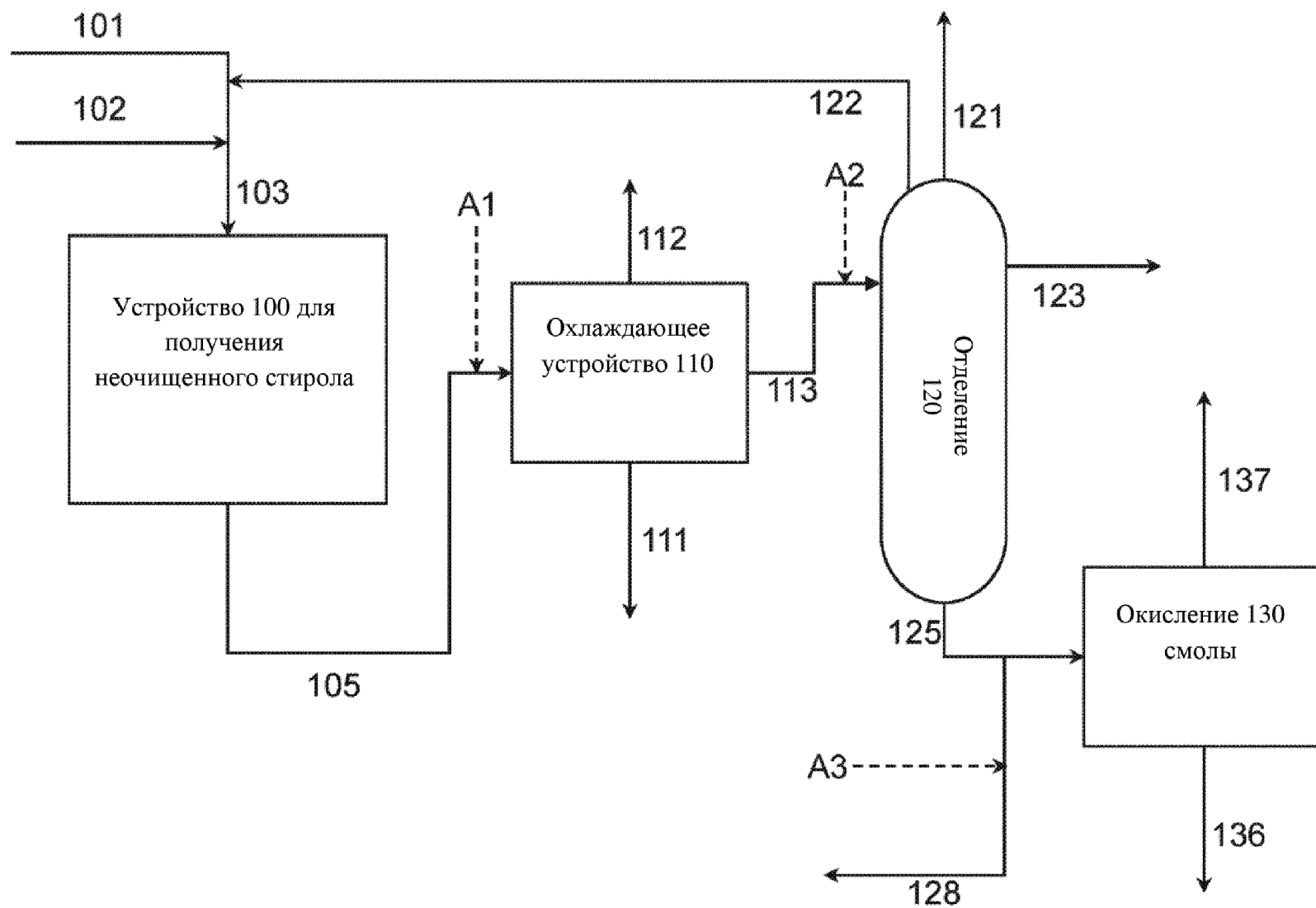
30. Система по п. 29, отличающаяся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение включает бензальдегид, ацетофенон, фенилэтанол или их комбинацию.

31. Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, включающий:

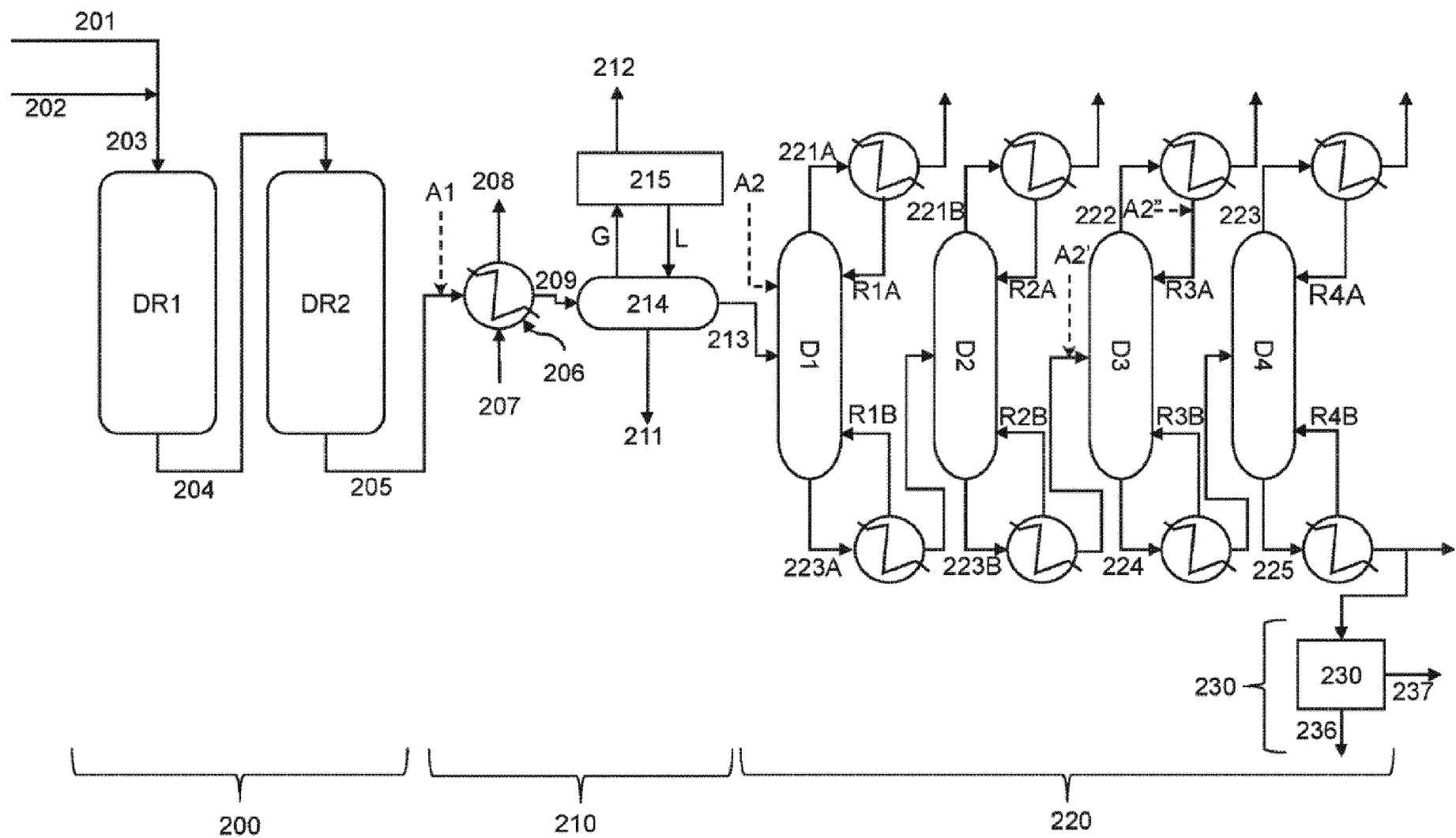
получение посредством окисления неочищенного стирола, потока стироловой смолы или их комбинации по меньшей мере одного химического соединения, активного для ингибирования сшивания с помощью дивинилбензола (DVB), содержащего одну или несколько функциональных групп, выбранных из аминов, спиртов, аминоспиртов, лабильных связей C–C, сложных эфиров, карбаматов, альдегидов, кетонов, кислот, ацетатов, бензоатов, лабильного водорода и их комбинаций, и имеющего температуру кипения, которая больше или равняется 170 °C и находится в пределах 10, 20, 30, 40, 50 или 60 °C от температуры кипения дивинилбензола (DVB) (которая составляет 195 °C); и

введение по меньшей мере одного химического соединения в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в результате чего ингибируется сшивание с помощью дивинилбензола (DVB).

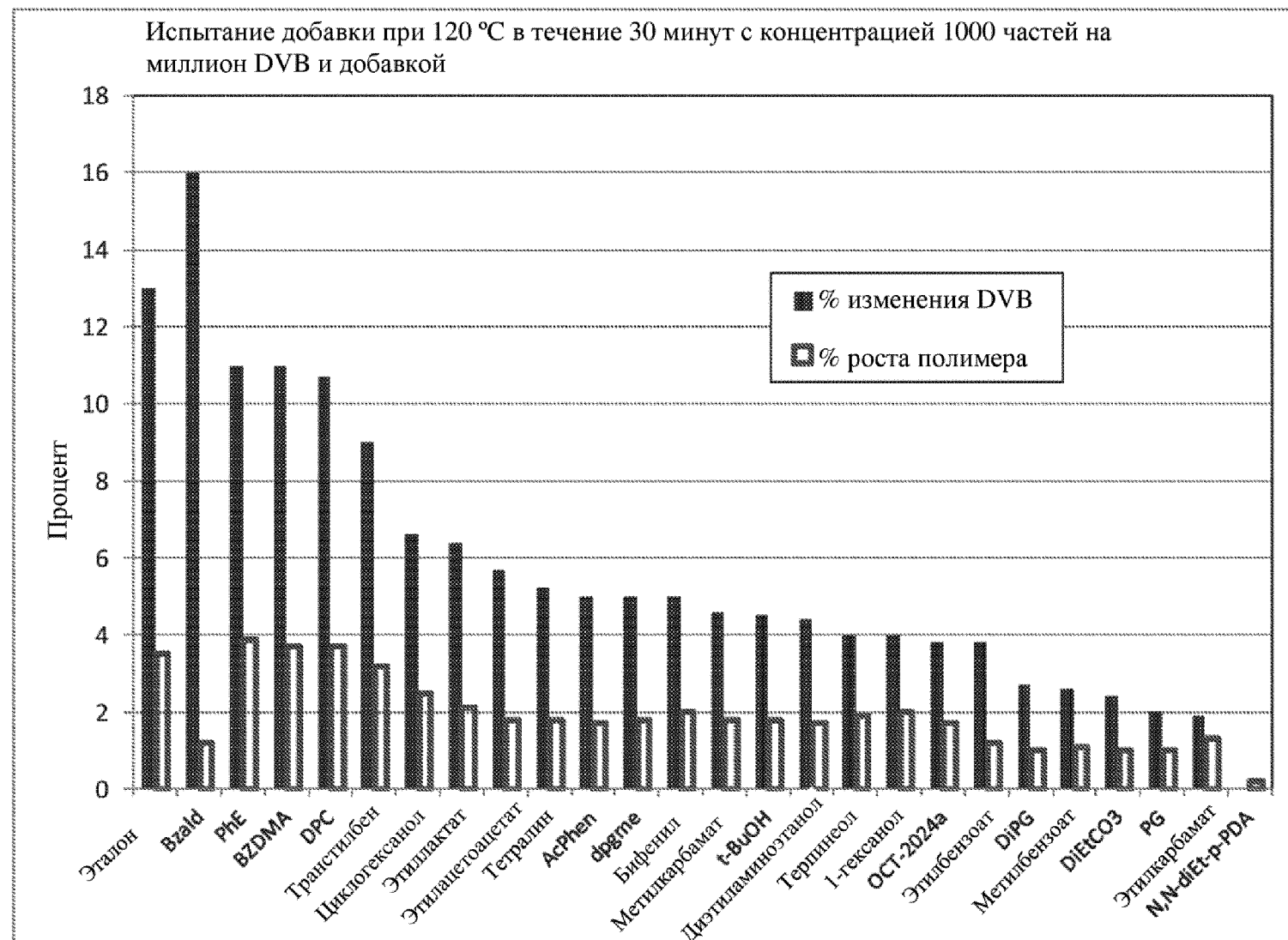
32. Способ по п. 31, отличающийся тем, что по меньшей мере одно химическое соединение включает бензальдегид, ацетофенон, фенилэтанол или их комбинацию.



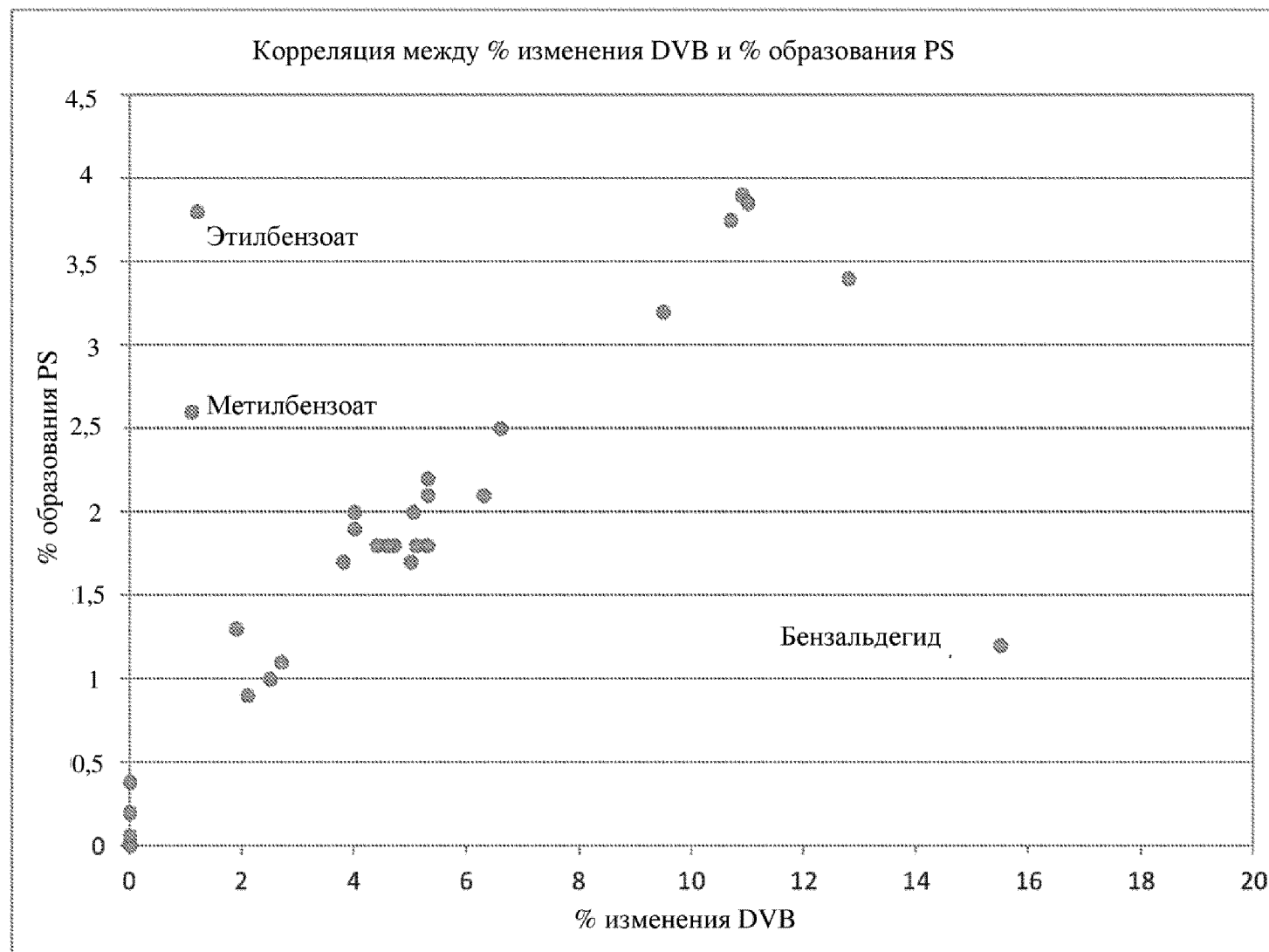
Фиг. 1



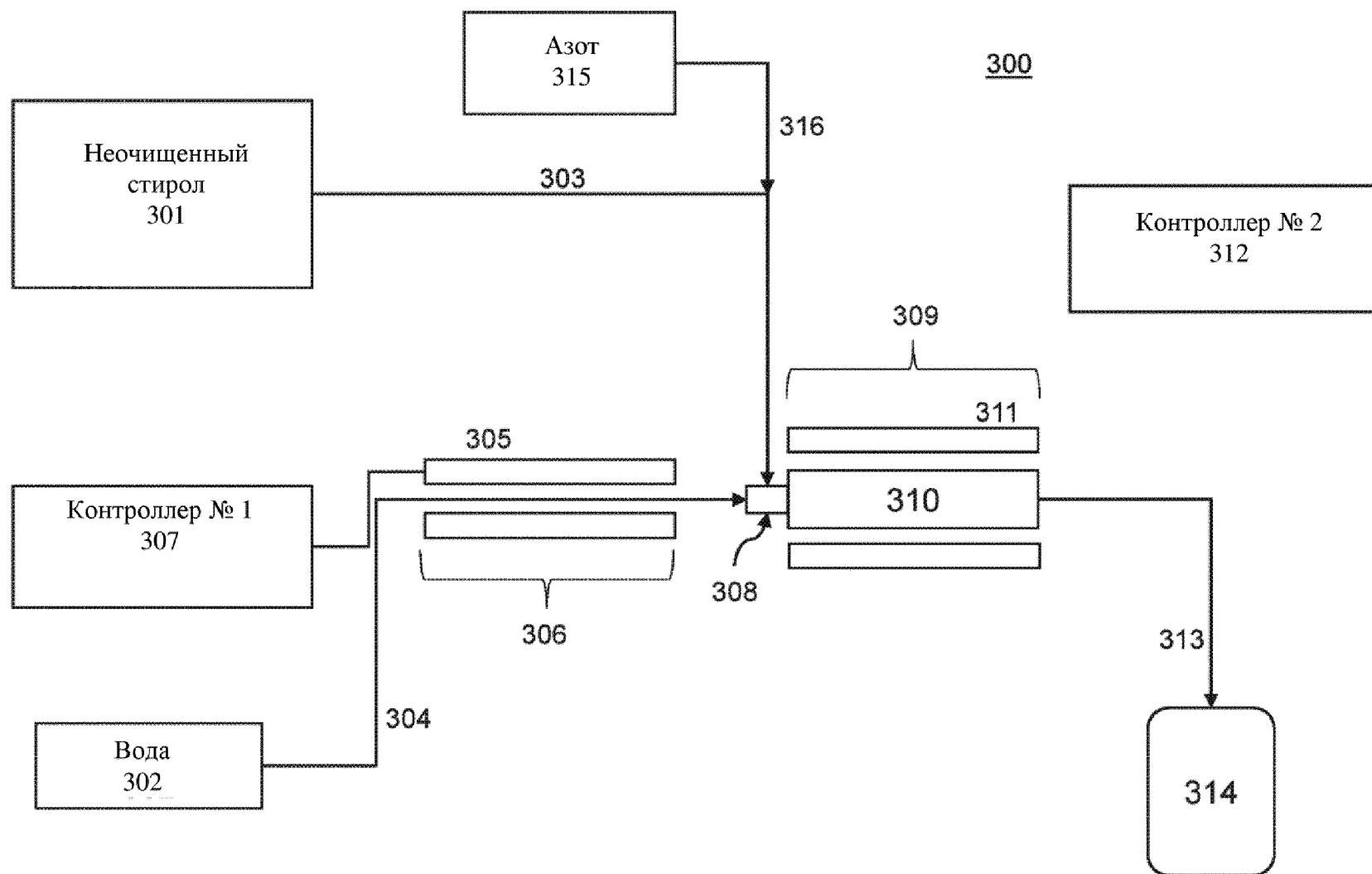
Фиг. 2



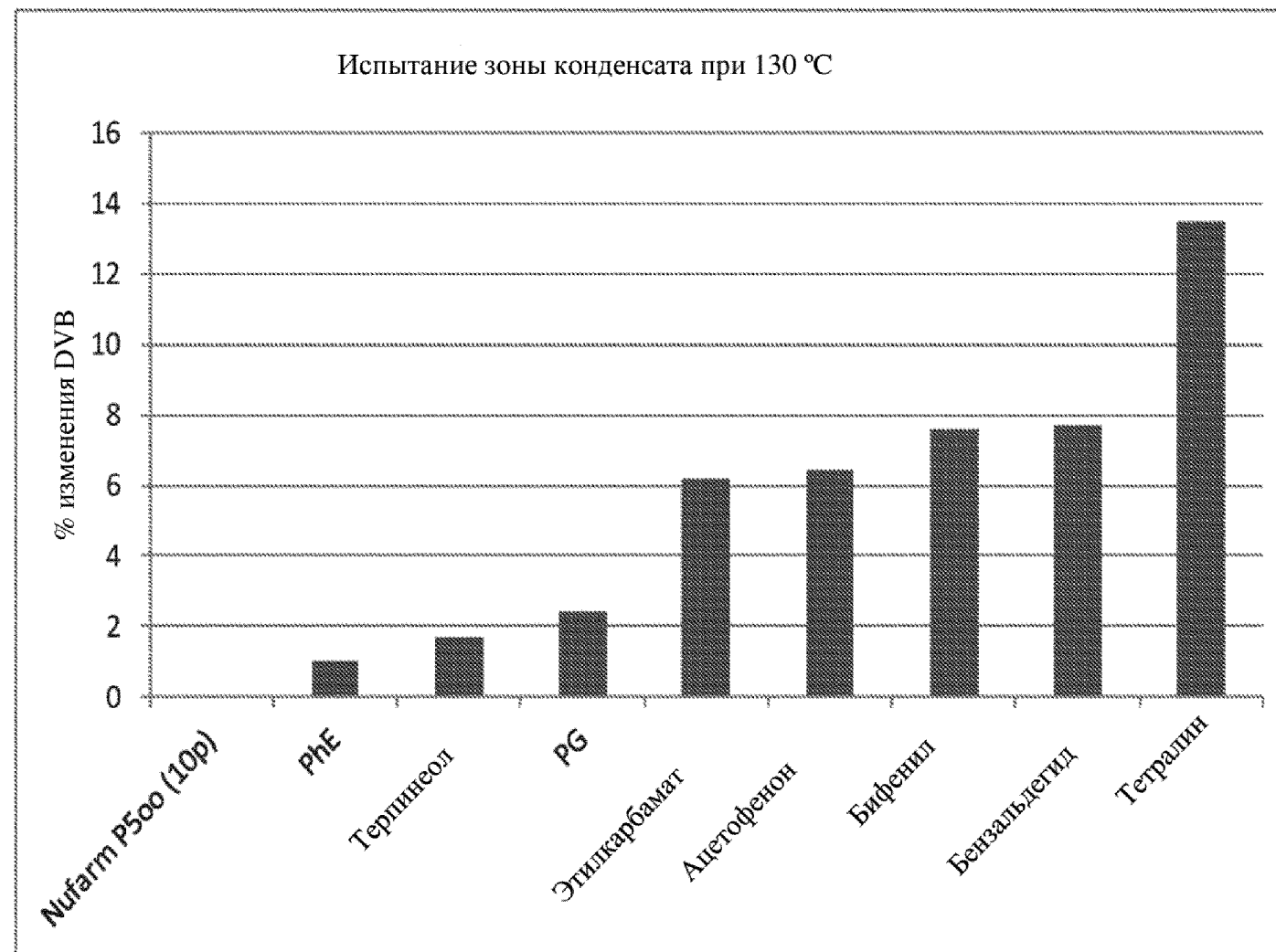
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6