

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047120**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.06.03

(21) Номер заявки
202291539

(22) Дата подачи заявки
2020.11.19

(51) Int. Cl. **B01J 21/12** (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДОБАВОК ДЛЯ БОРЬБЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ
НЕРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ СТИРОЛА С
ПОМОЩЬЮ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ**

(31) **16/687,820**

(32) **2019.11.19**

(33) **US**

(43) **2022.08.16**

(86) **PCT/US2020/061236**

(87) **WO 2021/102112 2021.05.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФИНА ТЕКНОЛОДЖИ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Пелати Джозеф Э. (US)

(74) Представитель:
Мягкова Е.Н. (RU)

(56) JIANGYONG LIU ET AL.: "Highly selective oxidation of styrene to benzaldehyde over a tailor-made cobalt oxide encapsulated zeolite catalyst", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 517, 2 February 2018 (2018-02-02), pages 144-154, XP055772060, US ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.1132.2 Catalyst preparation and 2.4, catalytic test

JEAN-MARIE A. ET AL.: "Cobalt supported on alumina and silica-doped alumina: Catalyst structure and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis", COMPTES RENDUS CHIMIE, ELSEVIER, PARIS, FR, vol. 12, no. 6-7, 1 June 2009 (2009-06-01), pages 660-667, XP026160627, ISSN: 1631-0748, DOI: 10.1016/J.CRCL.2008.07.008 [retrieved on 2009-02-26], 2. Experimental

ANA PAULA SARAIVA OLIVEIRA ET AL.: "Styrene Oxidation to Valuable Compounds over Nanosized FeCo-Based Catalysts: Effect of the Third Metal Addition", CATALYSTS, vol. 7, no. 11, 30 October 2017 (2017-10-30), page 323, XP055772065, DOI: 10.3390/catal7110323, p. 323, 3.1 Synthesis of the solids

US-B2-7541310

(57) Катализатор окисления для окисления стирола до бензальдегида и ацетофенона, при этом катализатор окисления содержит пористый носитель, включающий оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия или их комбинацию; и активную фазу, содержащую активирующий кислород металл, включающий кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию; причем носитель представляет собой носитель с малой площадью поверхности, имеющий площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше чем или равна 20 м²/г. Также раскрыты способ образования катализатора окисления, способ образования продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, путем обеспечения контакта катализатора окисления со стиролом и воздухом в реакторе окисления, а также система и способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола путем введения потока добавки, содержащего по меньшей мере часть продукта окисления, в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB).

B1**047120****047120****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к получению стиролового мономера. Более конкретно, настоящее изобретение относится к уменьшению образования отложений полистирола, возникающего при получении стиролового мономера, такое образование отложений может привести к производственным потерям из-за снижения скоростей. Еще более конкретно, настоящее изобретение относится к уменьшению количества нерастворимого полимера полистирола, образующегося во время получения стирола, путем получения продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, из технологического потока, содержащего стирол, и введения по меньшей мере части продукта окисления в технологический поток, содержащий стирол.

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 (ЕВ) 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.

Традиционное производство стирола, например, посредством дегидрирования ЕВ, дает поток неочищенного стирола, который обычно содержит приблизительно 60% стирола. При очистке дистилляцией сталкиваются с трудностями из-за термического самоиницирования полимеризации стирола, которая 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 антиполимеризаторами или замедлителями полимеризации). Чтобы контролировать нежелательное разложение мономера и/или нежелательное образование полистирольного полимера во время получения стирола, в процесс обычно добавляют замедлитель полимеризации. Типичными продуктами, используемыми для этой цели, являются динитрофенолы, такие как DNOC (динитро-ортокрезол) или DNBP (динитро-втор-бутилфенол), а также истинные ингибиторы, молекулы, которые реагируют с радикалами быстрее, чем скорость роста, такие как замещенные вещества тетраметилпипериден-1-оксила. Несмотря на то, что они эффективны в контроле полимеризации стирола, некоторые из этих замедлителей могут быть очень токсичными и/или довольно дорогостоящими. Истинные ингибиторы быстро расходуются и в некоторых зонах могут оказаться неэффективными.

Использование истинных ингибиторов остановило почти все образование растворимого полимера в дистилляционных колоннах стирола, однако отложения нерастворимого полимера обнаруживаются при капитальном ремонте даже после хороших, нормальных циклов. Во время серьезных событий или механических проблем образование отложений нерастворимого полимера может быть серьезным. Образование отложений нерастворимого полимера может привести к потере доступности, производительности и эффективности. Распределители, поддоны и структурированные насадки дистилляционных колонн подвержены повреждениям из-за образования отложений такого вида; может потребоваться полное отключение для удаления отложений и устранения повреждений. Если на насадке колонны образовались отложения, ее необходимо заменить. Из-за сильного образования отложений нерастворимых полимеров возможны дорогостоящие длительные простои и капитальные ремонты. Таким образом, существует множество обстоятельств, при которых нерастворимый полимер будет вызывать потери.

Повсеместно распространенный побочный продукт, дивинилбензол (DVB), представляет собой сильнодействующий сшивающий агент, который может привести к получению нерастворимого сшитого полистирольного полимера с DVB (также называемого в данном документе нерастворимым полимером и/или сшитым с помощью DVB полимером). Значительные количества нерастворимого полимера часто наблюдаются в системах дистилляции стирола даже при использовании традиционных ингибиторов полимеризации. Образование отложений из нерастворимого полимера может вызвать в установках для получения стирола такие проблемы, как ограничения потока, снижение теплообмена и снижение производительности дистилляционной колонны. Использование современных ингибиторов/замедлителей полимеризации, даже в высоких дозировках, не устранило образование нерастворимого полимера. DVB имеет температуру кипения 195°C и может концентрироваться в горячей жидкой форме в зонах, где стирол и ЕВ 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 остаются проблемой для традиционного 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 катализатор окисления стирола до бензальдегида и ацетофенона, при

этом катализатор окисления содержит: пористый носитель и активную фазу, содержащую активирующий кислород металл, включающий кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию.

Также в данном документе раскрыт способ получения катализатора окисления, включающий: образование водного раствора предшественника активного металла, при этом активный металл включает кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию; пропитку носителя водным раствором с образованием пропитанного носителя и прокаливание с образованием катализатора окисления.

Кроме того, предложен способ образования продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, при этом способ включает: обеспечение контакта катализатора окисления согласно настоящему изобретению со стиролом и воздухом в реакторе окисления при давлении, которое больше или равняется атмосферному давлению и меньше давления 1, 3 или 5 атм.

Также в данном документе раскрыт способ уменьшения образований отложений в процессе получения стирола, при этом способ включает: получение посредством окисления потока неочищенного стирола потока смолы, содержащего стирол, или их комбинации, при этом продукт окисления содержит бензальдегид, ацетофенон или их комбинацию, при этом окисление осуществляют с использованием катализатора окисления согласно настоящему изобретению; и введение потока добавки, содержащего по меньшей мере часть продукта окисления, в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в результате чего ингибируется сшивание с помощью дивинилбензола (DVB).

Также раскрыта система для получения стирола путем дегидрирования этилбензола (EB), при этом система содержит 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 с получением охлажденного выходящего потока неочищенного стирола; устройство для разделения, выполненное с возможностью разделения отходящего газа и/или конденсата с охлажденным выходящим потоком 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, содержащий полимер, добавки, вещества, имеющие более высокую температуру кипения, чем у стирола, и стирол, и поток, содержащий стирол; блок окисления, выполненный с возможностью получения путем окисления части потока смолы потока продукта окисления, содержащего продукты окисления, включающие бензальдегид, ацетофенон или их комбинацию, при этом блок окисления содержит катализатор окисления согласно настоящему изобретению; и одну или несколько линий рециркуляции, в которых по меньшей мере часть потока продукта окисления может быть объединена 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.

Краткое описание чертежей

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 I получения стирола согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

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

На фиг. 3 представлена схема технологического процесса системы II получения стирола согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 4 представлена схема системы IV окисления согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 5 представлена гистограмма процентного (%) изменения DVB и процентного роста растворимого полимера при испытании партии добавок из примера 1 и выбранных эталонных разновидностей.

На фиг. 6 представлена принципиальная схема испытательного устройства для конденсата неочищенного стирола из примера 2.

На фиг. 7 представлена гистограмма процентного (%) изменения DVB для результатов испытания конденсата из примера 2.

На фиг. 8 представлена схема реактора периодического действия из примера 3, используемого для оценки катализаторов окисления для получения продуктов окисления, включающих бензальдегид и ацетофенон, из потоков установки для получения стирола.

На фиг. 9 представлен график процентного содержания бензальдегида и ацетофенона (%B&A) для катализаторов окисления из примера 3.

На фиг. 10 представлен график процентного содержания бензальдегида и ацетофенона (%B&A), полученных с использованием катализаторов окисления из примера 4, при выбранных расходах смолы и

воздуха при 120°C.

На фиг. 11 представлен график процентного содержания бензальдегида и ацетофенона (%B&A) в зависимости от отношения GHSV/LHSV часовой объемной скорости газа (GHSV) воздуха к часовой объемной скорости жидкости (LHSV) потока, содержащего стирол, для экспериментов из примера 4.

На фиг. 12 представлено схематическое изображение иллюстративной части системы V получения стирола, как описано в примере 5.

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 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 для борьбы с образованием нерастворимого полимера или IPAA (также называемые в данном документе просто добавками), которые могут уменьшать или ингибировать такое образование нерастворимого полимера, наряду с сопутствующим образованием отложений (например, в результате образования отложений из-за DVB), составы, содержащие такие добавки, и способы уменьшения образования отложений, возникающего при получении и/или очистке стирола. Такие IPAA имеют температуры кипения, близкие к температуре кипения DVB, и обладают достаточной химической активностью для ингибирования DVB от образования нерастворимого полимера (например, для ингибирования образования сшитого с помощью DVB полистирола).

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 описанный в данном документе состав, содержащий по меньшей мере одну IPAA (также называемую в данном документе "химическим компонентом" или "химическим соединением"), температура кипения которой близка к температуре кипения DVB, может быть эффективным для воздействия на возможные места конденсации и реакции DVB. Имея температуру кипения, близкую к температуре кипения DVB (и более низкую, чем у традиционных ингибиторов полимеризации), IPAA могут 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 IPAA, описанных в данном документе, обладающих соответствующими свойствами для взаимодействия с DVB, и следование за DVB (т. е. остающийся с DVB на протяжении большей части очистки стирола/постпроизводственной обработки) может уменьшить такие затравки, а также возникающее в результате образование отложений нерастворимого полимера.

Если не указано иное, указанные в данном документе температуры кипения являются стандартными температурами кипения при давлении 1 атмосфера. В вариантах осуществления по меньшей мере одно химическое соединение или IPAA с температурой кипения, близкой к температуре кипения DVB, имеет температуру кипения, находящуюся 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 (145°C), чтобы обеспечить эффективное отделение от стирола. В вариантах осуществления температура, значительно превышающая температуру кипения стирола, составляет по меньшей мере 170°C. То есть в вариантах осуществления по меньшей мере один химический компонент имеет температуру кипения в диапазоне от 190 до 200°C, от 185 до 205°C, от 175 до 215°C, от 170 до 225°C, от 170 до 235°C, от 170 до 245°C или от 170 до 255°C. В вариантах осуществления IPAA имеет температуру кипения, меньшую или равную температуре кипения DVB, т.е. меньшую или равную 195°C. В вариантах осуществления IPAA имеет температуру кипения, превышающую или равную температуре кипения стирола, т.е. превышающую или равную 145°C и желательно превышающую 170°C, чтобы обеспечить эффективное разделение дистилляцией. В вариантах осуществления IPAA имеет температуру кипения, которая меньше чем или равняется приблизительно 260, 250, 240, 230, 220, 210, 200 или 195°C, имеет температуру кипения, которая больше чем или равняется приблизительно 170, 180, 190, 200, 210, 220 или 230°C, или в некотором указанном диапазоне.

IPAA также содержит одну или несколько функциональных групп, так что она активна в отноше-

нии ингибирования сшивания с помощью DVB. В контексте данного документа IPAA является "активной в отношении ингибирования сшивания с помощью DVB", если очистка неочищенного стирола, содержащего стирол и DVB в присутствии IPAA дает меньше нерастворимого полимера (на что в некоторых случаях может указывать меньшее снижение молекулярного DVB), чем тот же процесс без IPAA. Такой анализ может быть выполнен, например, с помощью методики, описанной в примере 1 ниже. Способ согласно настоящему изобретению может обеспечить уменьшенное образование 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 IPAA.

Было обнаружено, что несколько разных 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 IPAA содержит заметно активный кислород, такой как, без ограничения, спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры и карбонаты. В вариантах осуществления IPAA содержит реактивные водородные функциональные группы, такие как обеспеченные, без ограничения, насыщенными 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 IPAA выбирают 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 IPAA 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, диэтанолламин, 3-амино-1-пропанол, терпинеол или их комбинацию.

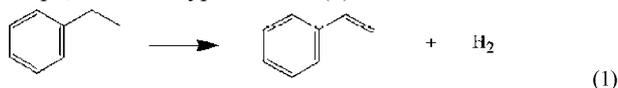
Не желая ограничиваться теорией, IPAA может быть активной, чтобы ингибировать сшивание с помощью DVB, потребляя DVB (например, вызывая его включение в растворимый полимер или иным образом реагируя с DVB), предотвращая его включение в радикальную полимеризацию или какой-либо другой механизм. Например, 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.

Раскрытый в данном документе состав для борьбы с образованием нерастворимого полимера (IPAC) может содержать более одной IPAA, активной для ингибирования сшивания с помощью DVB и имеющей температуру кипения, близкую к температуре кипения DVB. Например, в вариантах осуществления добавка содержит один такой химический компонент, имеющий температуру кипения, которая ниже, чем у DVB (т.е. меньше чем 195°C), и другой такой химический компонент, имеющий температуру кипения, которая больше, чем у DVB (т.е. больше чем 195°C). Такая смесь добавок может использоваться для охвата участков 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.

IPAA может еще больше повысить общую производительность при использовании с традиционным ингибитором полимеризации. Таким образом, в вариантах осуществления IPAC согласно настоящему изобретению 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 температуры кипения, которые больше чем 195, 200, 205, 215, 225, 235, 245, 250 или 300°C. Такие ингибиторы полимеризации включают, без ограничения, т.е. которые содержат динитрофенолы (например, DNOC (динитро-ортокрезол) 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 т. п., доступные от нескольких коммерческих поставщиков.

Согласно вариантам осуществления способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола согласно настоящему изобретению включает введение IPAA или IPAC, как описано выше в данном документе, 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 (ЕВ), в результате чего ЕВ 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 вариантах осуществления неочищенный стирол получают с помощью любых таких известных системы и способа. Например, многоступенчатая система и способ дегидрирования ЕВ описаны в заявке на патент США № 15/838569, поданной 12 декабря 2017 г., которая полностью включена в данный документ посредством ссылки для целей, не противоречащих настоящему изобретению. Системы и способы получения такого неочищенного стирола более подробно описаны ниже.

В вариантах осуществления IPAA или IPAC вводят в концентрации, находящейся в диапазоне от приблизительно 0,001 до приблизительно 0,1, от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1, от приблизительно 0,001 до приблизительно 0,2 или равной приблизительно 0,001, 0,01 или 0,1 вес.% от потока, содержащего стирол и DVB. В вариантах осуществления поток, содержащий стирол, в который вводят IPAA или IPAC, может представлять собой выходящий поток неочищенного стирола из реактора в виде реактора дегидрирования ЕВ. В вариантах осуществления поток, содержащий стирол, в который вводят IPAA или IPAC, представляет собой поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну (или другой блок очистки) секции очистки/извлечения стирола ниже по потоку от реактора (например, реактора дегидрирования ЕВ), в котором был получен неочищенный стирол. Как более подробно обсуждается со ссылкой на фиг. 2 в данном документе ниже, дистилляционная колонна может включать дистилляционную колонну, выполненную для разделения головного продукта, содержащего ЕВ, с кубовым продуктом, содержащим стирол (эта дистилляционная колонна также может упоминаться в данном документе как "колонна рециркуляции ЕВ" или "разделительная колонна ЕВ"), дистилляционную колонну, выполненную для разделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, с кубовым продуктом, содержащим ЕВ и стирол, или дистилляционную колонну, выполненную для разделения головного продукта, содержащего стирол, с кубовым продуктом, содержащим смолу (эта дистилляционная колонна также может упоминаться в данном документе как "колонна окончательной очистки стирола"). Такая смола содержит некоторое количество стирола, тяжелых побочных продуктов, полимера и/или ингибиторов/замедлителей полимеризации и может также упоминаться в данном документе как "стирольная смола" или "стирол/смола".

Также в данном документе раскрыт состав, содержащий такой поток неочищенного стирола, который содержит стирол и побочный продукт DVB, и IPAA или IPAC, 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 технологического процесса системы I 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 разделения 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 ЕВ 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 в данном документе со ссылкой на фиг. 2, в вариантах осуществления неочищенный стирол получают дегидрированием ЕВ. Системы и способы получения неочищенного стирола посредством дегидрирования ЕВ известны в данной области техники и могут быть использованы в вариантах осуществления для получения неочищенного стирола. Например, в вариантах осуществления может использоваться многоступенчатое дегидрирование ЕВ, 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 также может служить для разделения отходящего газа и/или конденсата с неочищенным сти-

ролом, обеспечивая тем самым получение неочищенного стирола, который был дегазирован и из которого удален конденсат (например, вода) (например, обезвожен). 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 разделения. Линия 113 подачи для разделения может по текучей среде соединять охлаждающее устройство 110 с устройством 120 для разделения, посредством чего охлажденная смесь неочищенного стирола (которая также может быть дегазирована и/или обезвожена) может быть введена в устройство 120 для разделения.

Устройство 120 для разделения 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 разделения может быть выполнено с возможностью разделения потока непрореагировавшего реагента (например, EB), который может быть удален из устройства 120 для разделения через выпускную линию 122 для непрореагировавшего реагента для рециркуляции обратно в устройство 100 для получения неочищенного стирола, одного или нескольких потоков побочных продуктов, которые могут быть удалены из устройства 120 для разделения через одну или несколько выпускных линий 121 для побочных продуктов, и смолы, содержащей некоторое количество стирола, которая может быть удалена через выпускную линию 125 для стирола/смолы из потока очищенного стиролового мономера (SM), который может быть удален из устройства 120 для разделения через выпускную линию 127 для стиролового мономера (SM). В некоторых вариантах осуществления очищенный стироловый мономер содержит меньше чем 150, 100 или 75 частей на миллион EB. Выпускная линия 122 для непрореагировавшего реагента может соединять по текучей среде устройство 120 для разделения 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 EB, непрореагировавший реагент может содержать EB, 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 разделения через одну или несколько выпускных линий 121 для побочных продуктов.

В вариантах осуществления используется рециркуляция смолы и/или дополнительная переработка, при этом по меньшей мере часть смолы в выпускной линии 125 для стирола/смолы рециркулируется через одну или несколько линий рециркуляции смолы и/или дополнительных технологических линий 128 (228/328). В вариантах осуществления система согласно настоящему изобретению включает рециркулирующие потоки стирольной смолы, при этом активный неиспользованный замедлитель полимеризации может быть возвращен в сырье в секцию 120 разделения (например, введен в линию 113 подачи для разделения). В некоторых таких вариантах осуществления одна или несколько линий 128 рециркуляции смолы и/или дополнительных технологических линий (228 в варианте осуществления, показанном на фиг. 2) могут быть выполнены с возможностью рециркуляции смолы/тяжелого остатка обратно в линию 113 (213/313) подачи для разделения или в любую отдельную колонну в устройстве 120 (220/320) для разделения или дистилляции.

Как дополнительно описано ниже в данном документе, весь или, что более вероятно, часть потока стирола/смолы в выпускной линии 125 для стирола/смолы можно использовать для питания блока окисления смолы через линию 129 подачи для окисления смолы, при этом компоненты в потоке смолы (например, стирол и т.д.) могут быть окислены до углеводородных оксигенатов IPAA, которые могут быть возвращены обратно в секцию 120 разделения для обеспечения борьбы с образованием нерастворимого полимера. Например, без ограничения, стирол в линии 129 подачи для окисления смолы может быть окислен до бензальдегида, ацетофенона и/или фенилэтанола. Эти вещества могут быть эффективными для уменьшения образования отложений нерастворимых полимеров. Другие вещества в смоле, помимо стирола, также могут образовывать такие оксигенаты и обеспечивать такой же или подобный эффект. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления выпускная линия 125 для смолы соединена по текучей среде с блоком или устройством 130 для окисления через линию 129 подачи для окисления смолы.

Блок или устройство 130 для окисления представляет собой любое устройство для окисления, выполненное с возможностью окисления по меньшей мере части стирола/смолы, вводимых в него через выпускную линию 125 для стирола/смолы и линию 129 подачи для окисления смолы с получением выходящего потока 138 жидкости, содержащего по меньшей мере один химический компонент, описанный выше в данном документе, для использования в раскрытой в данном документе добавке. Воздух может быть введен в секцию 130 окисления через выпускную линию 126 для воздуха, и избыточный воздух может быть удален из нее через линию 126' удаления избыточного воздуха. Как описано далее со ссылкой

на вариант осуществления, показанный на фиг. 4, выходящий поток 138 жидкости можно использовать как есть и рециркулировать обратно в секцию 120 разделения или один или несколько химических компонентов (например, IPAA) согласно настоящему изобретению, разделенных с ней перед использованием одного или нескольких разделенных IPAA для борьбы с образованием нерастворимого полимера в системе получения стирола. Например, смола может содержать некоторый скрытый стироловый мономер и/или другой мономер/соединения, которые могут быть преобразованы (т.е. окислены) с образованием желательного окисленного химического компонента добавки, как описано в данном документе, такого как, без ограничения, ацетофенон, фенилэтанол и/или бензальдегид. В вариантах осуществления от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1, от приблизительно 0,1 до приблизительно 1 или от приблизительно 1 до приблизительно 3 вес.% бензальдегида, от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1, от приблизительно 0,1 до приблизительно 1 или от приблизительно 1 до приблизительно 3 вес.% ацетофенона и/или от приблизительно 0,001 до приблизительно 0,01, от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1 или от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,3 вес.% фенилэтанола могут быть получены из потока стирольной смолы. В иллюстративном варианте осуществления лабораторные реакторы периодического действия при 120°C продемонстрировали 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 в отношении стирольной смолы и/или другого потока из секции 120 разделения (220 на фиг. 2 и 320 на фиг. 3, описанной ниже в данном документе) при условии, что поток содержит окисляемые вещества.

Весь или часть выходящего потока 138 жидкости или потока компонента добавки, содержащего одну или несколько добавок, разделенных с ним (например, как описано далее со ссылкой на фиг. 2 и 3 ниже в данном документе), могут быть повторно введены в другое место в системе получения стирола для борьбы с образованием нерастворимого полимера. Часть выходящего потока 138 жидкости или потока компонента добавки может быть рециркулирована обратно в поток сырья для разделения (например, линию 113 подачи для разделения) и/или в другую точку в секции разделения в устройстве 120 для разделения. Например, как дополнительно описано в данном документе ниже, часть выходящего потока 138 жидкости или потока компонента добавки можно объединять с другими компонентами добавки и/или вводить 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 разделения, как поток сырья, рециркуляции и/или орошения в дистилляционную колонну устройства 120 для разделения или их комбинацию. Остаток окисления, образующийся в результате разделения потока добавки с выходящим потоком окисления, может быть рециркулирован в системе получения стирола в вариантах осуществления. Хотя это и не указано на фигурах, в вариантах осуществления часть стирольного мономера, например, в выпускной линии 127 для очищенного стирольного мономера (227 в варианте осуществления на фиг. 2 и 327 в варианте осуществления на фиг. 3, описанных ниже в данном документе) или где-либо еще можно вводить в блок окисления (со смолой EB или без нее) для получения кислородсодержащего химического компонента (компонентов) IPAA для использования, уменьшающего образование нерастворимого полимера.

Как обсуждалось выше в данном документе, стирол, который имеет температуру кипения 145°C, термически самоинициирует полимеризацию в жидком состоянии (полимеризация стирола не происходит в газовой фазе), и скорость полимеризации может быть значительной при температурах выше 80°C. Температура кипения DVB на 50°C выше, чем температура кипения стирола, и он также может термически инициировать полимеризацию, и, таким образом, в установке для получения стирола могут быть зоны, где DVB может накапливаться в высоких концентрациях за счет конденсации. Как отмечалось выше, образование нерастворимого полимера в установках для получения стирола является постоянной проблемой, поскольку DVB, побочный продукт в следовых количествах, является мощным сшивающим агентом, который образует отложения нерастворимого полимера, например, в дистилляционных колоннах, резервуарах и трубопроводах. Такие остатки продолжают обнаруживаться даже при использовании современных ингибиторов, практически исключая образование полимеров в дистилляционных колоннах. Одним объяснением является то, что DVB имеет достаточное давление паров в условиях процесса, что позволяет ему концентрироваться в определенных неингибированных зонах, чтобы вызвать образование нерастворимого полимера, так что этот тип образования отложений может быть проблематичным даже после использования истинных ингибиторов, которые уменьшают количество образования растворимого полимера до очень низкого уровня. 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) IPAA или IPAC согласно настоящему изобретению может быть особенно полезным, поскольку IPAA имеют схожие с DVB температуры кипения/давления паров и подходящую химическую активность для ингибирования образования такого нерастворимого полимера. 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 иницирования включает дистилляционные колонны расположенных ниже по потоку устройств для разделения/очистки (например, внутри колонны (колонн) рециркуляции EB, колонны (колонн) окончательной очистки стирола, в рециркуляционных потоках орошения и/или смолы внутри колонны), где пары DVB могут конденсироваться без присутствия ингибитора/замедлителя. После получения такой нерастворимый полимер может присоединиться и расти со временем, причем присоединение происходит в точке иницирования и/или где-то ниже по потоку от него. DVB может собираться вверх по колонне от точки введения из-за некоторого дробного давления паров. Конденсация значительных количеств жидкого DVB выше точки подачи в дистилляционных колоннах может увеличиваться в зонах из-за необычных аномалий потока. Используемые в настоящее время варианты ингибиторов представляют собой вещества с гораздо более высокой температурой кипения и могут не накапливаться там, где это делает DVB. Парожидкостное равновесие внутри дистилляционных колонн, содержащих стирол и DVB, может объяснить, как конечное количество DVB может мигрировать вверх по колонне выше точки подачи. Обычные ингибиторы и замедлители имеют гораздо более высокую температуру кипения, чем DVB, и не следуют за DVB за счет миграции паров. В лабораторных экспериментах было замечено, что DVB переносится вверх по дистилляционным колоннам за счет переноса паров. Таким образом, место иницирования DVB может не совпадать с местом присоединения и роста. Нерастворимый полимер может абсорбировать и удерживать стирол, облегчая его рост.

Зоны процесса на фиг. 3, которые дополнительно описаны ниже в данном документе и выделены штриховкой, представляют собой зоны, вызывающие озабоченность в связи с образованием нерастворимого полимера. Зона 310 конденсации представляет собой место, где большие теплообменники конденсируют выходящий поток из реактора в жидкое состояние. DVB конденсируется раньше стирола и может предположительно образовывать нерастворимый затравочный полимер, который может уноситься ниже по потоку для осаждения и роста. Колонна D2 рециркуляции EB и колонна (колонны) окончательной очистки стирола, в том числе D3, могут иметь небольшие частицы в нерастворимой полимерной форме над точкой подачи из паров DVB или в точках по всей колонне. Также любая точка, где поток и распределение нарушены, может создать застойные зоны для сбора DVB и иницирования образования нерастворимого полимера. Нижняя часть этих колонн часто содержит большие отложения нерастворимого полимера при каждом обороте. Нерастворимый полимер в нижней части может расти независимо от того, образовался он там или мигрировал туда после образования в другом месте. Как описано в данном документе, решением для описанных выше зон иницирования является добавление видов IPAA, как описано в данном документе, которые имеют температуры кипения, близкие к точкам кипения DVB, а также обладают некоторой химической активностью для ингибирования образования полимера. Аналогичная температура кипения позволяет добавкам для борьбы с потенциальным образованием нерастворимых полимеров, IPAA, отслеживать DVB и одновременно конденсировать или собирать.

Соответственно, в вариантах осуществления способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола согласно настоящему изобретению включает введение IPAA или IPAC, как описано выше в данном документе, в один или несколько потоков, содержащих стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в пределах такой первой зоны (через одну или несколько впускных линий A1 для добавки), в пределах такой второй зоны (через одну или несколько впускных линий A2 для добавки) и/или в другую зону (через одну или несколько впускных линий A3 для добавки).

Например, как показано на фиг. 1, IPAA или IPAC согласно настоящему изобретению могут быть введены в линию 105 для выходящего потока неочищенного стирола через впускную линию A1 для добавки перед охлаждением выходящего потока неочищенного стирола в охлаждающем устройстве 110, так что добавка присутствует в пределах 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 IPAA или IPAC согласно настоящему изобретению могут быть введены непосредственно перед или во время очистки охлажденного неочищенного стирола, как указано впускной линией A2 для добавки на фиг. 1. Таким образом, добавка будет присутствовать во второй отмеченной проблемной зоне - в дистилляционных колоннах расположенного ниже по потоку устройства 120 для разделения/очистки, где пар DVB может конденсироваться без присутствия ингибитора/замедлителя.

В качестве альтернативы или дополнительно IPAA или IPAC согласно настоящему изобретению могут быть введены в другом месте, например, без ограничения, в рециркуляционный поток смолы, как указано впускной линией A3 для добавки на фиг. 1. В таких вариантах осуществления одна или несколько впускных линий A3 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 впускной линии 125 для смолы (и/или впускной линии 136 для остатка окисления, обсуждаемой ниже) обратно в линию 113 подачи для разделения и/или в любую отдельную колонну в секции разделения.

В вариантах осуществления, поскольку первая зона (т.е. зона, в которой газообразный неочищенный стирол сначала конденсируется в жидкость в охлаждающем устройстве 110) обычно находится при

более высоких температурах, чем дистилляционные колонны устройства 120 для разделения, IPAA или IPAC, введенные в первую зону через впускную линию A1 для добавки, могут отличаться от IPAA или IPAC, введенных во вторую зону через впускную линию A2 для добавки, и/или IPAA или IPAC, введенных в другую зону через впускную линию A3 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 (т.е. в условиях вакуума) путем установки компрессора(ов) (например, вакуумного компрессора(ов)) на линии для выходящего потока. Современные конструкции установок могут состоять из двух последовательно соединенных реакторов для получения стирола. 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 EB в присутствии перегретого водяного пара, т.е. пара на слое катализатора дегидрирования в реакторе. В процессе EB смешивают в газовой фазе с объемом, в пять-двенадцать раз превышающим его объем, в высокотемпературном паре и пропускают над твердым слоем катализатора. Большинство катализаторов дегидрирования этилбензола основаны на оксиде железа, промотированном несколькими процентами оксида калия или карбоната калия.

В процессе дегидрирования желательна высокая степень конверсии этилбензола и высокая селективность по стиrolу, что подавляет образование побочных продуктов, таких как бензол и толуол. Параметры процесса, влияющие на эффективность дегидрирования, включают катализатор, 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 стиrolу 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 традиционных процессах дегидрирования используется несколько реакторов и между реакторами обеспечивается межступенчатое добавление энергии.

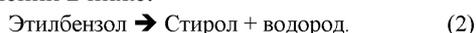
Во многих реакциях вода действует как каталитический яд, однако хорошо известно, что вода играет важную роль в дегидрировании этилбензола. Пар реагирует с калием и железом, генерирует активные центры, поставляет скрытую теплоту для обеспечения эндотермической реакции и удаляет осажденный углерод (например, 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°C требуется значительная энергия, предпочтительны процессы, использующие минимальное количество энергии. Когда избыточное количество пара используется при высокой температуре, важный активный компонент катализатора дегидрирования, т. е. 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 EB 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 стиrolу 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

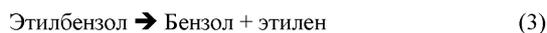
конверсию, так и селективность. Реакторы дегидрирования могут работать под вакуумом для повышения конверсии и селективности. Типичные общие конверсии составляют приблизительно 60-63% для двух реакторов, работающих последовательно, и 63-70% для трех реакторов, работающих последовательно. Селективность по стиrolу обычно составляет 92-97 мол.%.

Поскольку стирол и этилбензол имеют схожие температуры кипения, для их разделения требуются большие дистилляционные колонны и высокие отношения возврата/орошения. Таким образом, в реакторах дегидрирования можно поддерживать желаемую конверсию, тем самым уменьшая количество EB, которое необходимо разделить с потоком продукта.

Система получения стиrolа согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения теперь будет описана со ссылкой на фиг. 2, на которой представлена схема технологического процесса системы II получения стиrolа. Система II получения стиrolа содержит дегидрирование 200 EB, охлаждающее устройство 210 для удаления отходящего газа и/или конденсата (также называемое "секцией 210 конденсации"), разделение/дистилляцию 220 стиrolа и окисление 230 смолы. Система 200 дегидрирования EB согласно настоящему изобретению может содержать любое количество реакторов дегидрирования, соединенных последовательно и/или параллельно. В вариантах осуществления система 200 дегидрирования EB 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 стиrolа содержит систему 200 дегидрирования EB, содержащую первый реактор DR1 дегидрирования EB, последовательно соединенный со вторым реактором DR2 дегидрирования EB. Реакторы DR1 и DR2 дегидрирования EB выполнены для 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 стиrolа 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 стиrolовый мономер в присутствии катализатора дегидрирования.

Реакторы DR1 и DR2 дегидрирования 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 DR1 и DR2 дегидрирования являются адиабатическими реакторами. Реакторы DR1 и DR2 дегидрирования 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, 6 фунтов на квадратный дюйм, абсолютное (41 кПа), и большое разбавление паром (например, молярное отношение пара к EB от 5 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 стиrolа из устройства 200 дегидрирования EB вводят через линию 205 для выходящего потока неочищенного стиrolа 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 стиrolа 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 осуществле-

ния, 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 выпускную 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 разделения газа и/или конденсата с охлажденным неочищенным стиролом. Например, в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, сепаратор 214 выполнен с возможностью разделения газа и конденсата (например, содержащего конденсированную воду) с охлажденным неочищенным стиролом, вводимым 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 выпускных линий A1 для добавки. Охлажденный неочищенный стирол, из которого могли быть удалены отходящие газы и/или конденсат, может быть введен в устройство 220 для разделения/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 разделения выполнена с возможностью разделения 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 разделения стирола содержит одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных для разделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, с кубовым продуктом, содержащим EB и стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных для разделения головного продукта, содержащего бензол, с кубовым продуктом, содержащим толуол, EB и стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных для разделения головного продукта, содержащего толуол, с кубовым продуктом, содержащим EB и стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных для разделения головного продукта, содержащего EB, с кубовым продуктом, содержащим стирол, одну или несколько дистилляционных колонн, выполненных для разделения головного продукта, содержащего стирол, с кубовым продуктом, содержащим смолу, или их комбинацию.

Устройство 220 для разделения/дистилляции стирола согласно варианту осуществления, показанному 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 для 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 для 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 головного погона бензола и толуола, как изображено в варианте осуществления на фиг. 3, подробно описанном в данном документе ниже. Третья дистилляционная колонна D3 выполнена для разделения кубового продукта второй дистилляционной колонны, введенного в нее через выпускную линию 223 B для кубового продукта второй дистилляционной колонны, на головной продукт, содержащий EB (который удаляется из нее через выпускную линию 222 для EB), и кубовый продукт, содержащий стирол (который удаляется из нее через выпускную линию 224 для кубового продукта третьей дистилляционной колонны). Четвертая дистилляционная колонна D4 выполнена для разделения кубового продукта третьей дистилляционной колонны, 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 227 для очищенного стирола), и кубовый продукт, содержащий смолу (который удаляется из нее через выпускную линию 225 для кубового продукта или "смолы" четвертой дистилляционной колонны). Весь или часть стирола/смолы в выпускной линии 225 для смолы может быть рециркулирована и/или отправлена на дальнейшую обработку через линию 228 рециркуляции и/или дополнительной обработки (изображена на фиг. 2 как линия рециркуляции, соединяющая по текучей среде линию 225 для кубового продукта четвертой

дистилляционной колонны с линией 228 для кубового продукта второй дистилляционной колонны, посредством чего стирол/смола может рециркулировать в третью дистилляционную колонну D3. Необязательно, как указано ниже в данном документе, для удаления латентного мономера из потока смолы можно использовать дополнительные колонны окончательной очистки стирола.

Система получения стирола согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения теперь будет описана со ссылкой на фиг. 3, на которой представлена схема технологического процесса системы III получения стирола. Система III получения стирола содержит секцию 300 дегидрирования EB, содержащую x (например, один или несколько) реакторов DRx дегидрирования EB, охлаждающее устройство 310 для удаления отходящего газа и/или конденсата (или "секцию 310 конденсации"), из которого получают отходящие газы 312 и подачу 313 DM, а также секцию 320 разделения/дистилляции стирола. Устройство 320 для разделения/дистилляции стирола согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3, содержит три дистилляционные колонны, в том числе первую дистилляционную колонну D1, вторую дистилляционную колонну D2 и третью дистилляционную колонну D3. В этом варианте осуществления первая дистилляционная колонна D1 выполнена для разделения охлажденного неочищенного стирола, введенного в нее через линию 313 разделения или подачи DM, на головной продукт, содержащий бензол и толуол (который удаляется из нее через выпускную линию 321 для бензола), и кубовый продукт, содержащий EB и стирол (который удаляется из нее через выпускную линию 323 для кубового продукта первой дистилляционной колонны). Вторая дистилляционная колонна D2 выполнена для разделения кубового продукта первой дистилляционной колонны, введенного в нее через выпускную линию 323 для кубового продукта первой дистилляционной колонны, на головной продукт, содержащий EB (который удаляется из нее через выпускную линию 322 для EB), и кубовый продукт, содержащий стирол (который удаляется из нее через выпускную линию 324 для кубового продукта третьей дистилляционной колонны). Третья дистилляционная колонна D3 выполнена для разделения кубового продукта второй дистилляционной колонны, введенного в нее через выпускную линию 324 для кубового продукта второй дистилляционной колонны, на головной продукт, содержащий стироловый мономер (который удаляется из нее через выпускную линию 327 для очищенного стирола), и кубовый продукт, содержащий смолу (который удаляется из нее через выпускную линию 325 для кубового продукта или "смолы" четвертой дистилляционной колонны). Необязательно дополнительные колонны окончательной очистки стирола, как описано ниже, могут быть использованы для удаления латентного мономера из потока стирола/смолы в выпускной линии 325 для смолы.

Дистилляционная колонна, выполненная для удаления EB в качестве головного продукта (например, третья дистилляционная колонна D3 согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 2, и вторая дистилляционная колонна D2 согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3), может называться "колонной рециркуляции EB". Дистилляционная колонна, выполненная для удаления стиролового мономера (SM) в качестве головного продукта (например, четвертая дистилляционная колонна D4 согласно варианту осуществления на фиг. 2 и третья дистилляционная колонна D3 согласно варианту осуществления на фиг. 3), может называться "колонной окончательной очистки стирола". Система получения стирола согласно настоящему изобретению может содержать одну или несколько колонн рециркуляции EB и одну или несколько колонн окончательной очистки SM, например, последовательно и/или параллельно.

В вариантах осуществления согласно настоящему изобретению IPAA или IPAC можно вводить в поток сырья, рециркуляции и/или орошения в дистилляционную колонну ниже по потоку от реактора дегидрирования EB. Например, впускная линия A2 для добавки может быть выполнена для введения IPAA или IPAC в первую дистилляционную колонну D1 секции 120/220/320 разделения отдельно или в комбинации с охлажденным неочищенным стиролом в линии 213/313 подачи DM. В качестве альтернативы или дополнительно IPAA или IPAC согласно настоящему изобретению могут быть введены в линию орошения одной из дистилляционных колонн, например, в вариантах осуществления IPAA или IPAC 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 вариантах осуществления IPAA или IPAC вводят в колонну рециркуляции EB и/или колонну окончательной очистки стирола. В качестве примера, в вариантах осуществления, показанных на фиг. 2 и фиг. 3, впускная линия A2' для добавки выполнена для введения IPAA или IPAC согласно настоящему изобретению в колонну рециркуляции EB (например, дистилляционную колонну D3 в варианте осуществления, показанном на фиг. 2, и дистилляционную колонну D2 в варианте осуществления, показанном на фиг. 3) (выполнена для разделения головного продукта, содержащего EB, с кубовым продуктом, содержащим стирол) путем введения в кубовый продукт находящейся непосредственно выше по потоку дистилляционной колонны (например, кубовый продукт в выпускной линии 223B для кубового продукта второй дистилляционной колонны D2 согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 2, или кубовый продукт в выпускной линии 323 для кубового продукта первой дистилляционной колонны D1 со-

гласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3). Хотя это не показано в варианте осуществления на фиг. 2 или фиг. 3, в вариантах осуществления впускная линия A2' для добавки может вводить ИРАА или ИРАС непосредственно в колонну рециркуляции EB. В качестве дополнительного примера, как изображено в варианте осуществления на фиг. 2, впускная линия A2" для добавки может быть выполнена для введения ИРАА или ИРАС согласно настоящему изобретению в колонну рециркуляции EB (например, третью дистилляционную колонну D3 в варианте осуществления, показанном на фиг. 2), выполненную для разделения головного продукта, содержащего EB, с кубовым продуктом, содержащим стирол (например, путем введения в головное орошение, введенное в нее через линию R3A для головного орошения в варианте осуществления, показанном на фиг. 2). Как будет очевидно специалистам в данной области техники после прочтения этого раскрытия, точка ввода для ИРАА и ИРАС может находиться в любом месте системы разделения и может варьироваться в зависимости от конструкций конкретной установки и конкретной точки образования отложений на отдельных производственных установках.

Как обсуждалось выше в данном документе со ссылкой на вариант осуществления, показанный на фиг. 1, система получения стирола согласно настоящему изобретению может дополнительно содержать устройство для окисления, выполненное с возможностью окисления по меньшей мере одного компонента потока смолы, содержащего стирол (также называемого в данном документе потоком стирола/смолы), введенного в него, и, таким образом, обеспечения одной или нескольких ИРАА согласно настоящему изобретению. Как показано на фиг. 2, секция 230 окисления содержит реактор(ы) 231 окисления, выполненный с возможностью окисления по меньшей мере одного компонента смолы, введенного в него через выпускную линию 225 четвертой дистилляционной колонны и линию 229 подачи для окисления смолы. Устройство 231 для окисления может быть выполнено с возможностью получения по меньшей мере одного кислородсодержащего химического компонента, который представляет собой ИРАА, пригодную для использования в борьбе с образованием нерастворимого полимера согласно настоящему изобретению, причем ИРАА можно использовать как есть в выходящем потоке 238 жидкости, или выходящий поток жидкости, содержащий ИРАА, может быть удален из устройства 230 для удаления смолы через линию 238 для выходящего потока жидкости. Линия 238 для выходящего потока жидкости может по текучей среде соединять устройство 231 для окисления смолы с расположенным выше по потоку устройством, в результате чего кислородсодержащий химический компонент ИРАА, полученный в устройстве 230 для окисления, может быть введен в устройство выше по потоку отдельно или как часть ИРАС. Например, линия 238 для выходящего потока жидкости может быть соединена по текучей среде с впускной линией A1 для добавки, впускной линией A2' для добавки и/или впускной линией A2" для добавки, описанными выше в данном документе. В качестве альтернативы, как отмечено выше со ссылкой на вариант осуществления, показанный на фиг. 1, устройство 231 для окисления может быть расположено в другом месте в системе 220 разделения по желанию, и продукт окисления, содержащий ИРАА, в линии 238 для выходящего потока жидкости рециркулируется в любую подходящую точку в секции 220 разделения.

Хотя возможные варианты расположения дистилляционных колонн изображены в вариантах осуществления на фиг. 2 и 3, следует понимать, что для разделения стиролового мономера от неочищенного стирола можно использовать другие комбинации и/или порядки дистилляционных колонн, и такие альтернативные варианты включены в объем настоящего изобретения. Например, секция разделения/дистилляции стирола на фиг. 3 содержит первую дистилляционную колонну, выполненную с возможностью разделения головного продукта, содержащего толуол и бензол, с кубовым продуктом, содержащим EB и стирол, вторую дистилляционную колонну, выполненную с возможностью разделения кубового продукта, содержащего EB и стирол, из первой дистилляционной колонны на головной продукт, содержащий EB (который может быть рециркулирован в секцию дегидрирования EB) 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 EB, на очищенный стироловый мономерный продукт и поток смолы (т.е. для разделения 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, ИРАА или ИРАС согласно настоящему описанию, введенные в пределах первой зоны (т.е. зоны, где неочищенный стирол в газовой фазе из реакторов для получения стирола сначала конденсируется в жидкость) через впускную линию A1 для добавки, могут отличаться от ИРАА или ИРАС, введенных во вторую зону (т.е. в дистилляционные колонны расположенные ниже по потоку уст-

ройства для разделения/очистки, где пар DVB может конденсироваться без присутствия ингибитора/замедлителя) через линию A2 для добавки, которые сами по себе могут быть такими же или отличными от ИРАА или ИРАС, введенных в другом месте (например, в рециркуляционный поток смолы) через впускную линию A3 для добавки. Условия в этих местах могут быть разными, что делает ту или иную из раскрытых в данном документе ИРАА более предпочтительной в конкретной зоне. Например, зона конденсата может иметь более высокую температуру, более низкую концентрацию стиролового мономера и пара, тогда как зоны орошения дистилляционной колонны могут иметь более низкие температуры, более высокие концентрации стиролового мономера и более высокие концентрации DVB.

В вариантах осуществления ИРАС, содержащий ИРАА, включающую бензальдегид и/или ацетофенон, и полученный путем окисления стирольной смолы, как описано в данном документе, дополнительно содержит ИРАА, полученную другим способом. Например, ИРАА, введенная в первую зону (например, через впускную линию A1 для добавки), может содержать химический компонент(ы) с более высокой температурой кипения и/или другой химической реакционной способностью (т.е. другую функциональную группу(ы)), чем ИРАА, введенная во вторую зону (например, через впускную линию A2, A2', A2" для добавки). Аналогично, ИРАА, введенная 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 ИРАА, введенная в третью зону (например, через впускную линию A3 для добавки). В качестве неограничивающего примера бензоаты могут быть более подходящими для использования в качестве добавки или добавочного компонента ИРАС для введения во вторую зону, но могут не подходить для использования в первой зоне из-за диссоциации в присутствии пара.

В вариантах осуществления ИРАА или ИРАС вводят 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 вследствие ожигения и инициирования DVB. Такие ИРАА или ИРАС 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.%) по отношению к органической части технологического потока. Без ограничения в таких вариантах осуществления ИРАС может содержать один или несколько компонентов, выбранных из: фенилэтанола, терпинеола, пропиленгликоля, этилкарбамата, бифенила ацетофенона, бензальдегида, тетралина, диэтанолamina, 3-амино-1-пропанола или их комбинации. В вариантах осуществления ИРАА, введенная в первую зону, обладает эффективной функцией при более высоких температурах, не подвергаясь воздействию пара, соответствующей реакционной способности для условий конденсата, или их комбинацией.

В вариантах осуществления ИРАА или ИРАС вводят в сырье или любую колонну секции или устройства 120/220 для разделения (например, через впускную линию(и) A2, A2', A2" для добавки или где-либо еще) для предотвращения инициирования образования нерастворимого полимера за счет ожигения и инициирования DVB. Такие ИРАА или ИРАС 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.%) по отношению к органической части технологического потока. Без ограничения в таких вариантах осуществления ИРАС может содержать один или несколько компонентов, выбранных из: пропиленгликоля, дипропиленгликоля, метилбензоата, бензальдегида, диэтиламиноэтанола, ацетофенона, DPGME (метилового эфира дипропиленгликоля), тетралина, этилацетата, 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 ИРАА или ИРАС, введенная в третью зону через впускную линию A3 для добавки, обладает свойствами, подходящими для точки их введения обратно в систему.

В вариантах осуществления ИРАА получают (частично или полностью) из потоков стирольной смолы или неочищенного стирола, содержащих подходящие окисляемые компоненты, посредством блока 130/230/330 окисления смолы. Окисленный поток (например, в линии 138 для выходящего потока жидкости) может содержать смеси продуктов окисления компонентов в потоках смолы или неочищенного стирола в концентрациях от приблизительно 10 до 100000 частей на миллион (от 0,001 до 10 вес.%), содержащих одну или несколько ИРАА. В вариантах осуществления ИРАА в окисленном потоке можно вводить в поток 113/213/313 сырья в секцию 120/220/320 разделения или в любую точку. Без ограничения в таких вариантах осуществления ИРАА может быть выбрана из: ацетофенона, бензальдегида, фенилэтанола или их комбинаций.

Катализатор окисления

Также в данном документе раскрыт катализатор окисления для аэробного окисления стирола до бензальдегида и ацетофенона. Катализатор окисления может содержать один или несколько ионов металлов, активирующих молекулярный кислород, таких как кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинации. Из-за высоких концентраций полимера и тяжелых молекул в технологических потоках стирола, которые в вариантах осуществления могут быть окислены в присутствии катализатора аэробного окисления согласно настоящему изобретению, катализатор окисления может содержать носитель катализатора, имеющий прочный характер, меньшую площадь поверхности и/или

крупные поры, как подробно описано ниже в данном документе.

Катализатор окисления согласно настоящему изобретению содержит пористый носитель и активную фазу, содержащую активирующий кислород металл, включающий кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию. В вариантах осуществления активирующий кислород металл включает кобальт (Co) или марганец (Mn). В вариантах осуществления катализатор окисления содержит от приблизительно 0,2 до приблизительно 4, от приблизительно 0,5 до приблизительно 3,5 или от приблизительно 0,5 до приблизительно 2 процентов по весу (вес.%) активной фазы в пересчете на общий вес катализатора окисления и вес соответствующей оксидной формы активной фазы после прокаливания. В вариантах осуществления активная фаза (после прокаливания) содержит оксид кобальта (III) (Co_2O_3) или оксид марганца (IV) ($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$). Таким образом, в вариантах осуществления катализатор окисления содержит оксид кобальта или оксид марганца на макропористом носителе из оксида алюминия или оксида кремния/оксида алюминия, как описано в данном документе.

В вариантах осуществления носитель представляет собой носитель с малой площадью поверхности, имеющий площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше чем или равна 20, 15 или $10 \text{ м}^2/\text{г}$ и/или больше чем или равна 0,001, 0,005 или $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$. В вариантах осуществления носитель содержит оксид алюминия, алюмосиликат или их комбинацию. В вариантах осуществления носитель содержит диоксид кремния в количестве, составляющем от приблизительно 0 до приблизительно 25, от приблизительно 0 до приблизительно 10, от приблизительно 0 до приблизительно 1, от приблизительно 1 до приблизительно 10, от приблизительно 10 до приблизительно 25 процентов по весу (вес.%) или меньше чем или равняющемся приблизительно 33, 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 или 1 вес.%. Использование такого химически инертного носителя может способствовать сохранению активности активной фазы. В вариантах осуществления носитель представляет собой макропористый носитель. В контексте данного документа макропористый носитель содержит поры, имеющие средний размер пор, который больше чем или равен приблизительно 50, 60, 70, 75, 80, 90 или 100 микронам (мкм). В вариантах осуществления макропористый носитель содержит поры, имеющие средний размер, который меньше чем или равен приблизительно 40, 50, 60, 70 или 80 микронам (мкм). В вариантах осуществления катализатор/носитель катализатора имеет объем жидкостных пор, измеренный гравиметрическим методом определения водопоглощения, который больше чем или равен приблизительно от 0,1 до 0,3 мл/г (например, больше чем или равен приблизительно 0,1, 0,2 или 0,3 мл/г). Носитель может иметь любую форму, например, без ограничения, сферическую, цилиндрическую, таблетированную или их комбинацию. Без ограничения в вариантах осуществления носитель имеет средний наибольший размер (например, средний диаметр сферического носителя), который находится в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 5, от приблизительно 1 до приблизительно 4, от приблизительно 1 до приблизительно 3 мм, меньше чем или равен приблизительно 5, 4,5, 4, 3, 2 или 1 мм и/или больше чем или равен приблизительно 0,1, 1, 2, 3 или 4 мм. В вариантах осуществления носитель содержит сферы из макропористого оксида алюминия или алюмосиликата с малой площадью поверхности.

Также в данном документе раскрыт способ получения катализатора окисления согласно настоящему изобретению. Способ включает образование водного раствора предшественника активного металла, при этом активный металл включает кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию, пропитку носителя водным раствором с образованием пропитанного носителя и прокаливание с образованием катализатора окисления. В вариантах осуществления предшественник активного металла включает гексагидрат нитрата кобальта (III), нитрат марганца (II), нонагидрат нитрата железа (III), тетрагидрат гептамолибдата аммония или их аналогичную водорастворимую соль, или их комбинацию. Пропитка может включать пропитку по начальной влажности (также известную как IW, IW1, капиллярная пропитка или сухая пропитка). В вариантах осуществления прокаливание включает прокаливание на воздухе. Прокаливание может включать нагревание пропитанного носителя при температуре, которая меньше чем или равна приблизительно 200°C , нагревание пропитанного носителя при температуре, которая больше чем или равна приблизительно 200°C и меньше чем или равна приблизительно 300°C , нагревание пропитанного носителя при температуре, которая больше чем или равна приблизительно 300°C и меньше чем или равна приблизительно 400°C , или их комбинацию.

В вариантах осуществления способ получения катализатора окисления дополнительно включает сушку пропитанного носителя перед прокаливанием. Сушку можно проводить любым способом, известным специалисту в данной области техники. Например, в вариантах осуществления сушка включает нагревание при температуре в диапазоне от приблизительно 125 до приблизительно 250°C , от приблизительно 100 до приблизительно 250°C , от приблизительно 150 до приблизительно 200°C , или которая меньше чем или равна приблизительно 250 , 200 , 175 или 150°C .

Как отмечено выше, в вариантах осуществления носитель содержит оксид алюминия или диоксид кремния/оксид алюминия; носитель имеет площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше чем или равна приблизительно 10 , 9 , 8 , 7 , 6 , 5 , 4 , 3 , 2 или $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и/или больше чем или равна приблизительно $0,005$, $0,01$ или $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$; носитель представля-

ет собой макропористый носитель, содержащий поры, имеющие средний размер пор, который больше чем или равен приблизительно 50, 60, 70, 75, 80, 90 или 100 микронам (мкм) и/или меньше чем или равен приблизительно 200, 175, 150, 125 или 100 микронам (мкм); и/или носитель имеет объем жидкостных пор, измеренный гравиметрическим методом определения водопоглощения, который больше чем или равен приблизительно 0,1, 0,16 или 0,22 мл/г, или находится в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,5, от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,4 или от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,3 мл/г.

Способ образования продукта окисления

Также в данном документе раскрыт способ образования продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, при этом указанный способ будет описан со ссылкой на фиг. 4, на которой представлена схема системы IV окисления согласно варианту осуществления настоящего изобретения. При этом способ включает: обеспечение контакта катализатора окисления согласно настоящему изобретению со стиролом и воздухом в реакторе 431 окисления, содержащем катализатор 460 окисления. Обеспечение контакта может быть осуществлено в мягких условиях, которые могут включать давление, которое больше или равняется атмосферному давлению и меньше давления в 1, 3 или 5 атм, и/или температуру, находящуюся в диапазоне от приблизительно 110 до приблизительно 130°C, или которая меньше чем или равняется приблизительно 140, 130 или 120°C. Максимальное рабочее давление может быть определено как самая высокая температура, которая ниже нижнего взрывоопасного предела (LEL) воздуха и паров стирола и/или ниже температуры термического самовоспламенения стирола. Желательны мягкие условия из-за воспламеняемости и термического инициирования полимеризации, которое возможно со стиролом. Для обеспечения максимальной производительности при самых низких температурах можно использовать описанный в данном документе катализатор окисления. В вариантах осуществления окисления смолы осуществляется при температуре в диапазоне от приблизительно 90 до приблизительно 120°C, чтобы избежать нежелательной полимеризации. Эти температуры можно использовать в жидкофазном процессе с нагнетанием воздуха на гетерогенный катализатор окисления согласно настоящему изобретению.

Реактор 431 окисления может представлять собой реактор периодического действия или реактор непрерывного действия. В вариантах осуществления, таких как изображены на фиг. 4, реактор 431 окисления представляет собой реактор непрерывного действия, и способ дополнительно включает введение воздуха 426 и потока, содержащего стирол 425, в реактор 431 окисления. В вариантах осуществления воздух может быть введен в реактор окисления через распределитель 450. В вариантах осуществления, таких как изображены в варианте осуществления на фиг. 4, воздух 426 и поток, содержащий стирол 425, вводят в реактор 431 окисления одновременно. В вариантах осуществления реактор окисления представляет собой параллельный реактор с восходящим потоком (например, параллельный трубчатый реактор с восходящим потоком). Реактор окисления может представлять собой трехфазный реактор, содержащий твердый катализатор окисления, как описано в данном документе, воздушную газообразную фазу и жидкую фазу потока, содержащего стирол.

Способ образования продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, может дополнительно включать введение воздуха 426 с часовой объемной скоростью газа (GHSV), которая больше чем или равняется приблизительно 40, 30 или 20 ч⁻¹, введение потока, содержащего стирол 425, с часовой объемной скоростью жидкости (LHSV), которая меньше чем или равняется приблизительно 0,4, 0,3 или 0,2 ч⁻¹, или их комбинацию. В вариантах осуществления способ образования продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, дополнительно включает введение воздуха с такой часовой объемной скоростью газа (GHSV) и введение потока, содержащего стирол, с такой часовой объемной скоростью жидкости (LHSV), чтобы отношение часовой объемной скорости газа к часовой объемной скорости жидкости (GHSV/LHSV) было больше чем или равно приблизительно 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160 или 170.

Как изображено в примере 4 ниже в данном документе, распределение воздуха в слое катализатора может быть оптимизировано для максимизации получения IPAA в реакторе окисления. Поскольку важно распределение воздуха, более крупный реактор окисления с распределителем (например, распределителем 450, показанным на фиг. 4) может быть более эффективным для обеспечения лучшего покрытия воздухом всего слоя катализатора внутри реактора окисления (например, реактора 431 окисления, показанного на фиг. 4). Лучшее распределение воздуха может улучшить получение IPAA в реакторе окисления.

Поток, содержащий стирол, может быть частью потока 425, содержащего стирол, системы получения стирола (например, системы I/II/III получения стирола). Например, в вариантах осуществления поток 425, содержащий стирол, может содержать часть потока стирола/смолы из колонны окончательной очистки стирола установки для получения стирола (например, поток сырья для окисления в линии 129 подачи для окисления из потока смолы в линии 125 для потока смолы, показанной на фиг. 1, поток сырья для окисления в линии 229 подачи для окисления из потока смолы в линии 225 для потока смолы, показанной на фиг. 2, поток сырья для окисления в линии 329 подачи для окисления из потока смолы в линии 325 для потока смолы, на показанной фиг. 3). В вариантах осуществления поток смолы представляет со-

бой часть кубового продукта первой колонны окончательной очистки стирола (например, дистилляционной колонны D4 окончательной очистки стирола согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3, или колонны D3 окончательной очистки стирола согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3) секции 120/220/320 разделения стирола системы или установки для получения стирола. В качестве альтернативы или дополнительно поток 425, содержащий стирол, содержит стирол в потоке 127/227/327 стиролового мономера и/или другой поток, содержащий стирол, в другом месте в системе I/II/III получения стирола. Например, в вариантах осуществления поток 425, содержащий стирол, содержит кубовый продукт из второй колонны окончательной очистки стирола ниже по потоку от первой колонны окончательной очистки стирола (например, второй колонны окончательной очистки стирола ниже по потоку от дистилляционной колонны D4 окончательной очистки стирола согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 2, или второй колонны окончательной очистки стирола ниже по потоку от колонны D3 окончательной очистки стирола согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3).

В вариантах осуществления поток, содержащий стирол, введенный в реактор 431 окисления, содержит стирол в количестве, составляющем от приблизительно 25 до приблизительно 99,9 или больше чем или равно приблизительно 80, 85, 90 или 98 процентов по весу (вес.%). Поток, содержащий стирол (например, поток стирола/смола), введенный в реактор 431 окисления, может дополнительно содержать один или несколько ингибиторов полимеризации, компоненты, которые тяжелее стирола (например, полимеры или их комбинацию). В вариантах осуществления процесс окисления осуществляется в присутствии таких компонентов технологического потока стирола или побочных продуктов и не может ухудшить замедлитель полимеризации (например, замедлитель DNBP), присутствующий в потоке стирольной смолы, который, таким образом, может быть рециркулирован в секцию I/II/III разделения вместе с IPAA, полученной в реакторе окисления.

Выходящий поток жидкости, содержащий продукты окисления, может быть удален по линии 438 для выходящего потока жидкости. Линия 438 для выходящего жидкого потока может быть затем введена в секцию 120 разделения для подачи IPAA/IPAC. Линия 438 (138) для выходящего потока жидкости может быть соединена по текучей среде с баком для хранения, предназначенным для хранения выходящего потока жидкости из реактора 431 окисления (или секции 130 или 431 окисления). В вариантах осуществления выходящий поток жидкости в линии 438 для выходящего потока жидкости может содержать приблизительно 1, 1,5 или 2 вес.% IPAA или более.

Секция окисления смолы

Как отмечено выше в данном документе, система получения стирола (например, система I получения стирола, показанная на фиг. 1, система II получения стирола, показанная на фиг. 2, и система III получения стирола, показанная на фиг. 3) может содержать секцию окисления смолы (например, секцию 130 окисления смолы, показанную на фиг. 1, секцию 230 окисления смолы, показанную на фиг. 2, и секцию 330 окисления смолы, показанную на фиг. 3). Секция 130/230/330 окисления смолы согласно настоящему изобретению может содержать катализатор окисления согласно настоящему изобретению, как подробно описано выше в данном документе. Секция 130/230/330 окисления смолы согласно настоящему изобретению может содержать реактор окисления согласно настоящему изобретению (например, реактор 231 окисления, показанный на фиг. 2, который может представлять собой реактор 431 окисления, как описано со ссылкой на фиг. 4), как подробно описано выше в данном документе. Секция 130/230/330 окисления смолы может быть выполнена для образования продукта окисления, содержащего одну или несколько IPAA, как описано выше в данном документе со ссылкой на фиг. 4. Как изображено на фиг. 2 и фиг. 3, в вариантах осуществления часть 229/329 потока 225/325 смолы может быть введена в реактор 231/431 окисления секции 230/330 окисления, и выходящий поток 238/338 жидкости содержит продукты окисления, включающие удаленный из него бензальдегид и ацетофенон. Избыточный воздух можно удалить через линию 226', 326' для избыточного воздуха. В вариантах осуществления весь или часть выходящего потока 238/338 жидкости может быть использована непосредственно в качестве IPAC.

В вариантах осуществления реактор окисления, используемый для получения IPAA из технологического потока(ов) установки для получения стирола, может работать в автономном режиме за счет удаления некоторой части технологического потока, из которого должны быть получены IPAA, проведения окисления и затем возвращения его обратно в процесс получения стирола. Поскольку в традиционных процессах дегидрирования EB реакторы и дистилляционные колонны работают при пониженном давлении, а в реакторе окисления используется, как минимум, атмосферное давление с избытком воздуха, окисление не подходит для работы в поточной установке в таких вариантах осуществления. В вариантах осуществления реактор окисления, используемый в процессе получения стирола согласно настоящему изобретению для получения IPAA, является относительно небольшим (например, по сравнению с размером дистилляционных колонн секции 120/220/320 разделения), поскольку концентрация DVB настолько низкая, что получение эквивалентного или почти эквивалентного количества IPAA не потребует большого блока окисления.

В вариантах осуществления реактор окисления стирола, такой как описан со ссылкой на фиг. 4, может быть помещен в систему I/II/III получения стирола для получения продуктов окисления, содержащих бензальдегид и ацетофенон IPAA из выбранных потоков установки для последующей рециркуляции об-

ратно в (например, передний конец) секцию 120/220/320 очистки стирола для обеспечения борьбы с образованием нерастворимого полимера в системе получения стирола.

Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола

Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола согласно настоящему изобретению может включать: получение посредством окисления потока неочищенного стирола потока смолы, содержащего стирол, или их комбинации, при этом продукт окисления содержит бензальдегид, ацетофенон или их комбинацию, при этом окисление осуществляют с использованием катализатора окисления согласно настоящему изобретению; и введение потока добавки, содержащего по меньшей мере часть продукта окисления, в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в результате чего ингибируется сшивание с помощью дивинилбензола (DVB). Как подробно описано в примере 1 в данном документе ниже, очевидно бензальдегид поглощает DVB и, таким образом, не только ингибирует образование полимера, но также демонстрирует значительное снижение концентрации DVB. Соответственно, в вариантах осуществления бензальдегид может представлять собой более совершенную IPAA. Согласно настоящему изобретению бензальдегид и ацетофенон IPAA могут быть получены путем аэробного окисления из содержащих стирол технологических потоков и добавлены обратно в процесс для подавления образования отложений нерастворимого полимера. В вариантах осуществления процесс аэробного окисления, как описано выше в данном документе, является мягким ввиду реакционной способности стирола, но достаточно продуктивным для получения желаемых общих количеств IPAA. Желательно, чтобы получение IPAA в секции 130/230/330 окисления соответствовало концентрациям DVB в технологических потоках стирола, подлежащих обработке добавкой (например, в которые вводят IPAA или IPAC, содержащий IPAA).

В вариантах осуществления поток смолы, содержащий стирол, представляет собой отводимый поток потока кубового продукта из колонны окончательной очистки стирола, выполненной с возможностью разделения кубового потока из колонны рециркуляции этилбензола (EB) на кубовый поток, содержащий поток смолы, и поток головного погона, содержащий стирол. В вариантах осуществления отводимый поток может содержать поток кубового продукта из колонны окончательной очистки стирола в количестве, которое меньше чем или равно приблизительно 1, 5, 10, 15 или 20 процентов по весу (вес.%). То есть в вариантах осуществления весовое процентное содержание потока сырья для окисления в линии 129 подачи для окисления смолы в потоке смолы в линии 125 для смолы, весовое процентное содержание потока сырья для окисления в линии 229 подачи для окисления в потоке смолы в линии 225 для смолы или весовое процентное содержание потока сырья для окисления в линии 329 подачи для окисления в потоке смолы в линии 325 для смолы может быть меньше чем или равно приблизительно 1, 5, 10, 15 или 20 процентов по весу (вес.%).

В вариантах осуществления поток добавки вводят в поток, содержащий стирол и DVB, так что концентрация бензальдегида, концентрация ацетофенона или сумма концентрации бензальдегида и концентрации ацетофенона больше чем или равна приблизительно 0,001, 0,01 или 0,1, или находится в диапазоне от приблизительно 0,001 до приблизительно 0,1, от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1 или от приблизительно 0,001 до приблизительно 0,2 вес.% потока. Как описано выше в данном документе, поток, содержащий стирол и DVB, в который вводят поток добавки, может быть потоком сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну ниже по потоку от реактора получения EB (например, дегидрирования). Например, в вариантах осуществления дистилляционная колонна содержит дистилляционную колонну рециркуляции EB, выполненную для разделения головного продукта, содержащего EB, с кубовым продуктом, содержащим стирол, дистилляционную колонну, выполненную для разделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, с кубовым продуктом, содержащим EB и стирол, или дистилляционную колонну для окончательной очистки стирола, выполненную для разделения головного продукта, содержащего стирол, с кубовым продуктом, содержащим смолу и стирол. В вариантах осуществления уменьшение образования отложений включает уменьшение образования нерастворимого полистирола, растворимого полистирола или того и другого по меньшей мере на 1, 10, 50 или 100% по сравнению с тем же процессом без потока добавки. Поток добавки может дополнительно содержать ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения выше 195, 200, 250 или 300°C. Как описано выше в данном документе, такой ингибитор полимеризации может быть выбран из динитрофенолов, соединений ТМРО (например, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил), оксимов или их комбинации в вариантах осуществления.

Продукт окисления может быть образован описанным в данном документе способом образования продукта окисления. В вариантах осуществления катализатор окисления согласно настоящему изобретению используется для аэробного окисления технологического потока стирола (например, части потока кубового продукта колонны окончательной очистки стирола) для получения IPAA (например, бензальдегида и ацетофенона) при производительности, достаточной для получения на месте достаточного количества одной или нескольких IPAA для типичных концентраций DVB в установке. В вариантах осуществления достаточные количества включают количество (например, вес.%) IPAA, по существу равное или приблизительно в 1, 2, 3, 4 или 5 раз (и/или 1, 2, 3, 4 или 5 вес.%), превышающее количество (например, вес.%) DVB в технологическом потоке, в который затем вводят образованные IPAA для борьбы с образо-

ванием нерастворимого полимера.

Идентификация технологического потока стирола для использования для получения продукта окисления, содержащего ИРАА, включающие бензальдегид и ацетофенон, может основываться на концентрации стирола, концентрации антиполимеризаторов и вязкости технологического потока стирола. Например, в вариантах осуществления источник потока (129/229/329) сырья для окисления представляет собой поток кубового продукта из первой колонны разделения или окончательной очистки стирола, такой как третья дистилляционная колонна D3 согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 2, и вторая дистилляция D2 согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3. Этот поток может иметь высокую концентрацию стирола (например, больше чем или равную приблизительно 80, 90, 95 или 98 вес.%) и высокую концентрацию антиполимеризаторов (например, больше чем или равную приблизительно 200, 800, 1400 или 2000 частей на миллион вес/вес) с низкой общей вязкостью; и может иметь температуру в диапазоне от 85 до 100 или от 85 до 110°C. Присутствие антиполимеризационной добавки может быть важным для проведения окисления при температуре выше 80°C, когда термическое иницирование стирола происходит при значительных скоростях. В вариантах осуществления оставшая часть потока (например, 5, 10 или 20 вес.% нестирольной части) содержит тяжелые, полимерные и/или антиполимеризационные добавки.

Также в данном документе раскрыта система (например, система I/II/III получения стирола, показанная на фиг. 1/2/3) для получения стирола путем дегидрирования этилбензола (ЕВ). Система содержит один или несколько реакторов дегидрирования, выполненных с возможностью контакта ЕВ и пара с катализатором дегидрирования в условиях дегидрирования с получением выходящего потока 105/205/305 неочищенного стирола, содержащего стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB); теплообменное устройство (207, фиг. 2), выполненное с возможностью уменьшения температуры выходящего потока неочищенного стирола; устройство (214, фиг. 2) для разделения, выполненное с возможностью разделения отходящего газа 112/212/312 и/или конденсата 111/211 с охлажденным выходящим потоком неочищенного стирола и, таким образом, обеспечения смеси 113/213/313 дегидрирования; секцию 120/220/320 дистилляции, выполненную с возможностью разделения смеси дегидрирования на один или несколько потоков, содержащих бензол, толуол, этилбензол или их комбинацию, поток 125/225/325 смолы, содержащий смолу и стирол, и поток, содержащий стирол 127/227/327; блок 130/230/330 окисления, выполненный с возможностью получения посредством окисления части потока смолы, потока 138/238/338 продуктов окисления, содержащего продукты окисления, в том числе бензальдегид, ацетофенон или их комбинацию, при этом блок 130/230/330 окисления содержит катализатор окисления согласно настоящему изобретению; и одну или несколько линий рециркуляции, в которых по меньшей мере часть потока продукта окисления может быть объединена с выходящим потоком неочищенного стирола, охлажденным выходящим потоком неочищенного стирола, смесью дегидрирования, потоком сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну секции 120/220/320 дистилляции или их комбинацией. Линия рециркуляции может соединять, например, линию для выходящего потока жидкости из реактора окисления (например, линию 138/238/338 для выходящего потока жидкости) с впускной линией для добавки (например, A1, A2', A2"), как описано выше в данном документе.

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

В данном документе было определено несколько возможных добавок для борьбы с образованием нерастворимого полимера, и, поскольку образование отложений нерастворимого полимера в установках для получения стирола является распространенной проблемой, такие ИРАА можно использовать для уменьшения образования отложений в установках для получения стирола. Как описано в данном документе, такие ИРАА имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения DVB, и они также могут подавлять образование нерастворимого полимера за счет своих активных функциональных групп. Поскольку неочищенный стирол содержит DVB, сильнодействующий сшивающий агент, который образует нерастворимый полимер, если присутствует во время полимеризации стирола, раскрытые в данном документе ИРАА могут быть использованы для сведения к минимуму количества нерастворимого полимера (т.е. полистирола), образующегося при получении стирола (например, во время очистки стиролового мономера из потока неочищенного стирола). ИРАА содержат одну или несколько активных функциональных групп, содержащих реакционноспособные органические вещества с кислородом, водородом, азотом и/или подобными активными центрами. Такие органические вещества 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, ИРАА, ИРАС, составы, системы и способы согласно настоящему изобретению могут обеспечивать увеличение производства, увеличение времени эксплуатации и/или сокращение времени ремонта в вариантах осуществления.

По меньшей мере две таких ИРАА могут быть получены из стирола путем аэробного окисления. Использование части потока смолы (и/или другого потока, такого как, без ограничения, стирольный продукт 127/227/327) из секции очистки стирола для получения ИРАА позволяет получать ИРАА на месте,

тем самым снижая затраты на уменьшение образования отложений. Например, получение ацетофенона и бензальдегида из части потока смолы из секции очистки стирола путем аэробного окисления потока смолы в мягких условиях, как описано в данном документе, в присутствии катализатора окисления, как описано в данном документе, обеспечивает получение на месте IPAA, используемой для уменьшения образования отложений, в вариантах осуществления. Таким образом, в вариантах осуществления IPAA можно получать из технологических потоков в системе или установке для получения стирола и вводить обратно в процесс для обеспечения защиты от образования отложений нерастворимого полимера.

Затраты из-за образования отложений нерастворимого полимера могут быть высокими, поскольку могут быть понесены как производственные потери, так и расходы на техническое обслуживание. Описанные в данном документе IPAA, IPAC, системы и способы могут снизить такие затраты.

Примеры

Пример 1. Эффективность добавки для борьбы с образованием нерастворимого полимера

Была испытана способность различных добавок контролировать образование нерастворимого полимера. Оценки эффективности проводились 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 пробирку 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 процентов по весу (вес.%) стирола, были отобраны в виде образцов неочищенного стирола из лабораторных адиабатических экспериментальных блоков. 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, EB, 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 табл. 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 табл. 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	BP (°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 гисто-

грамма 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, drgme - 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, аминспирты, 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 в данном документе, первой основной зоной установки для получения 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 иницирования 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 устройство, имитирующее условия, в которых неочищенный стирол в газовой фазе и пар конденсируются в жидкости.

Сырье из 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 1/2 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 1/8 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 1/8 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 стиrolу. Указанные дозировки основаны только на углеводородной части, за исключением пара/воды. Сначала активировали нагревательные ленты 305 и 311, которым позволяли достичь своих заданных значений (т.е. 135 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 до 140°C. Большинство экспериментов были проведены при температуре 110°C или 130°C. Данные экспериментов, производимых при 130°C, были использованы для выбора приемле-

мых 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 табл. 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.

Добавка	Частей на миллион	Пробирка T (°C)	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 участка конденсата установки для получения 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 данном 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.

Пример 3. Катализаторы окисления стирола в бензальдегид и ацетофенон с использованием потоков установки для получения стирола в мягких условиях

В качестве катализатора для доведения получения бензальдегида и ацетофенона до целевых уровней (например, 1-2 вес.%) в относительно мягких условиях из технологических потоков установки для получения стирола были изучены активирующие кислород вещества на прочном носителе. В этом примере 3 исследовали известные активирующие кислород металлы и два носителя из оксида алюминия.

Катализаторы окисления были подготовлены с помощью стандартного способа определения влажности на начальном этапе. Были использованы два носителя, купленные у Alfa Aesar: экструдат оксида алюминия с промежуточной площадью поверхности (A11) и макропористая алюмосиликатная сфера с малой площадью поверхности (A14). Носитель A11 (Alfa-43857) представляет собой носитель катализатора из экструдата оксида алюминия диаметром 1/8 дюйма (3,1 мм) с низким содержанием диоксида кремния, объемом жидкостных пор 0,44-0,54 мл/г и площадью поверхности в диапазоне 80-120 м²/г. Носитель A14 (Alfa-43863) представляет собой 3/16-дюймовую (4,5 мм) алюминиевую сферу, содержащую 13% диоксида кремния, средний диаметр пор 75 мкм, площадь поверхности, которая меньше чем или равна приблизительно 0,1 м²/г, и объем жидкостных пор 0,21 мл/г.

Активные фазы, выбранные для этого примера 3 (Co, Mn, Fe и Mo), являются веществами, активирующими кислород. В качестве исходных материалов использовали гексагидрат нитрата кобальта (III), водный раствор с 50 вес.% нитрата марганца (II), нонагидрат нитрата железа (III) и тетрагидрат гептамолибдата аммония. После добавления исходных материалов из водных растворов катализаторы сушили при 150°C, затем прокаливали на воздухе в течение 1 ч последовательно при 200, 300 и 400°C. Количес-

ва показаны в табл. 3. После прокаливания кобальтовый и марганцевый катализаторы имели черный/серый цвет, железный катализатор был коричневым, а молибденовый катализатор имел светлосизый цвет. Также оценивали другой коммерческий катализатор, содержащий 0,3 вес.% Pd на 1,8-дюймовых (3,1 мм) сферах из оксида алюминия. Этот коммерческий катализатор был получен из реактора гидрирования и регенерирован перед использованием.

Таблица 3. Компиляция подробностей получения катализатора окисления из примера 3

Катализатор	носитель	активный материал	Активный мат.	активный мат.		кальцинированный	активная фаза			Активная фаза
				граммы	моли		г/моль	стехиометрич.	граммы	
Co2-Al1	90	Co(NO3)3-баq	5,4	291	0,018557	Co2O3	165,8	2	1,54	1,68
Co4-Al1	102,45	Co(NO3)3-баq	1,84	291	0,006323	Co2O3	165,8	2	0,52	0,51
Co3-Al4	99	Co(NO3)3-баq	1,76	291	0,006048	Co2O3	165,8	2	0,50	0,50
повтор	173,35	Co(NO3)3-баq	3,07	291	0,01055	Co2O3	165,8	2	0,87	0,50
повтор	171	Co(NO3)3-баq	3,03	291	0,010412	Co2O3	165,8	2	0,86	0,50
повтор	186,6	Co(NO3)3-баq	3,31	291	0,011375	Co2O3	165,8	2	0,94	0,50
Mn-Al1	74,2	Mn(NO3)2 (50%-й р-р)	6	357,8	0,016769	MnO2	86	1	1,442	1,91
Mn2-Al4	99	Mn(NO3)2 (50%-й р-р)	4	357,8	0,011179	MnO2	86	1	0,961	0,96
Fe-Al4	100	Fe(NO3)3-9aq	2,56	404	0,006337	Fe2O3	159,7	2	0,50598	0,50
Mo-Al4	100	гептамолибдат аммония	4,62	1235,86	0,026168	MoO3	143,9	1	3,77	3,63

Каталитические результаты были получены с использованием периодических испытаний. Как описано со ссылкой на фиг. 8, на которой представлена схема системы 530 окисления периодического действия, используемая для оценки катализаторов окисления из этого примера 3 для получения продуктов окисления, в том числе бензальдегида и ацетофенона ПРАА, из потоков установки для получения стирола. Использовали трехгорлую круглодонную колбу 531 объемом 250 мл с колбонагревателем 532 и ТС 533. ТС 533 был подключен к контроллеру (не изображен на фиг. 8). Соединения 24/40 на колбе 531 закрыты септами. Воздух 526 вводили на дно колбы через трубку 527 1/8 дюйма (3,1 мм) и контролировали ротаметром. Все испытания проводились с использованием одной и той же партии неочищенного стирола из системы для получения стирола, которая представляла собой образец кубового остатка первой колонны окончательной очистки стирола, содержащий 95,5% стиролового мономера (SM). Стироловое сырье (например, 129, 229, 329) использовали в том виде, в каком оно было получено. В колбу добавляли неочищенный стирол (125 мл), а затем 10 г катализатора. Водоохлажденный конденсатор 534 помещали в верхнюю часть колбы 531. Настроили расход воздуха и включили нагрев; нулевым моментом времени считали момент, когда температура жидкости достигла заданного значения 120°C (некоторые эксперименты проводились при 110°C). Образцы отбирали через 60 и 180 мин во время каждого цикла. Образцы анализировали с помощью GC с использованием стандартного способа полного анализа стирола. Процентное содержание бензальдегида и ацетофенона (%B&A) суммировали и сообщали как "%B&A".

Набор данных для сравнения различных катализаторов этого примера 3 показан в табл. 4. Испытания проводились с использованием 10 г катализатора при 120°C с добавлением воздуха со скоростью 30 мл/мин. Данные взяты из 180-минутных образцов и показывают %B&A для каждого.

Таблица 4. Процент В&А, полученный с помощью катализаторов окисления из примера 3	
Катализатор	%В&А через 180 минут
Co3-Al4	1,4
Mn2-Al4	1,3
Mo-Al4	0,9
Fe1-Al4	0,7

Таблица 4. Процент В&А, полученный с помощью катализаторов окисления из примера 3	
Катализатор	%В&А через 180 минут
Al4 (только носитель)	0,7
Co2-Al1	0,5
Mn-Al1	0,3
Pd/Al ₂ O ₃	0,2

В этом примере 3 также исследовали влияния температуры и расходов воздуха. Катализатор Co3-Al4 оценивали в различных условиях. Температуру понизили до 110°C, а %В&А через 180 мин снизили до 0,8%. При температурах выше 120°C наблюдалось значительное образование полимеров, что делало данные менее надежными при таких повышенных температурах. Поток воздуха был увеличен (50 мл/мин) при 120°C для Co3-Al4, и %В&А увеличилось до 1,6%В&А. Таким образом, температура, которая больше чем или равна 120°C, и более высокий расход воздуха, по-видимому, благоприятствуют получению % В&А.

При более высоких производительностях получали приблизительно одинаковые количества бензальдегида и ацетофенона. При более низкой производительности бензальдегида образуется в два-три раза больше, чем ацетофенона. На фиг. 9 представлен график %В&А для катализаторов окисления из этого примера 3. На фиг. 9 показано упорядочение производительности испытанных катализаторов окисления, с лучшим увеличением производительности слева от фиг. 9.

Co-Al4 продемонстрировал наилучшие характеристики, а Mn-Al4 показал вторые лучшие характеристики. Если дозировка В&А, необходимая для борьбы с образованием нерастворимого полимера, оценивается как обеспечиваемая целевым получением 1-2 вес.% В&А, катализаторы окисления Co и Mn в этом примере 3 способны производить это общее количество ИРАА бензальдегида и ацетофенона.

Пример 4. Производительность реактора для аэробного окисления стирольной смолы до добавок для борьбы с образованием нерастворимого полимера

Как отмечено в данном документе, два вещества, идентифицированные как добавки для борьбы с образованием нерастворимого полимера (ИРАА), которые могут быть получены путем окисления стирола, представляют собой бензальдегид и ацетофенон (В&А).

Использование таких соединений как ИРАА может обеспечивать получение ИРАА непосредственно из технологических потоков получения стирола. В этом примере 4 описаны характеристики катализатора окисления для процесса с использованием потоков стирольной смолы в качестве сырья для мягкого аэробного окисления для (например, на месте) получения В&А в количествах, достаточных для реализации в системе получения стирола.

Была сконструирована система реактора непрерывного действия для изучения характеристик катализатора для окисления потоков стирольной смолы с получением бензальдегида и ацетофенона (В&А). Стиральная смола в этом примере 4 содержала поток кубового продукта из первой колонны окончательной очистки стирола (такой как четвертая колонна D4 согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 2, или третья дистилляционная колонна D3 согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 3). Стиральная смола содержала приблизительно 92-96% стирола. Использовались настоящие образцы установки, которые, таким образом, помимо стирола содержали ингибиторы полимеризации, полимер и другие тяжелые вещества. Катализаторы окисления (как описано выше в данном документе в примере 3), испытанные в этом примере 4, содержали кобальт или марганец.

Реакцию проводили с восходящим потоком как для исходной стирольной смолы (например, содержащего стирол потока в линии 425 для содержащего стирол потока, показанной на фиг. 4), так и для воздуха (например, потока воздуха во впускной линии 426 для воздуха, показанной на фиг. 4). Реактор окисления (например, реактор 431 окисления, показанный на фиг. 4) содержал бак реактора, изготовлен-

ный из бака из нержавеющей стали 150 мл (длина 5 дюймов, диаметр 2 дюйма) с проходным тройником для обеспечения одновременного введения стирольной смолы (например, в линии 425 для содержащего стирол потока) и воздуха (во впускной линии 426 для воздуха) в нижней части реактора окисления. Другой проходной тройник был расположен в верхней части реактора для внутреннего контроля ТС и для разделения выходящего потока жидкости с избыточным воздухом (например, в линии 426' для избыточного воздуха, показанной на фиг. 4). Жидкость собирали в колбу для образцов, в то время как избыточный воздух проходил через чашу-сепаратор в вентиляционную линию. Реактор обогревался нагревательной лентой с силиконовым покрытием с использованием внутреннего ТС и контроллера. В этом примере 4 сырье из жидкой стирольной смолы вводили с помощью шприцевого насоса ISCO 500С, а поток воздуха регулировали с помощью ротаметра и дозирочного клапана. Жидкое сырье представляло собой фактический образец кубового продукта с места производства колонны очистки стирола и использовалось в том виде, в каком оно было получено. Образцы собирались ежечасно; 5-часовой образец использовали для получения окончательных результатов, чтобы дать достаточно времени для уравнивания. Повторные циклы проводились для каждого условия и усреднялись. Было изготовлено и испытано несколько партий катализатора. Как кобальтовые, так и марганцевые катализаторы, описанные в примере 3, не показали дезактивации после нескольких недель использования. Данные, показанные в табл. 5, были собраны с использованием одной и той же партии катализатора и партии стирольной смолы для всех циклов.

Таблица 5. Данные о производительности окисления стирольной смолы примера 4			
Поток смолы (мл/мин)	Поток воздуха (см ³ /мин)	%B&A через 5 часов	
		Co-Al4	Mn-Al4
1	100	1,1	1
1	80	0,9	1,1
1	50	0,7	0,7
0,8	100	1,8	1,2
0,8	80	1,3	1,4
0,8	50	1	1
0,6	100	2,3	2
0,6	80	1,8	2
0,6	50	1,4	1,2

В этом примере 4 получение добавок для борьбы с образованием нерастворимого полимера, IPAA, из потоков стирола в дистилляционных колоннах установок для получения стирола исследовали с использованием лабораторных реакторных систем. Бензальдегид и ацетофенон получали мягким аэробным окислением стирола. Как отмечалось выше, эти два вещества показали активность в борьбе с образованием нерастворимого полимера в смесях стирола и DVB. Как подробно описано выше, получение B&A из потоков стирола на месте может обеспечить получение этих добавок с последующим повторным введением в систему 120/220/320 очистки для борьбы с образованием нерастворимого полимера. В вариантах осуществления может потребоваться только получение 1-2% B&A (или меньше) из потока установки для получения достаточного количества IPAA для использования в качестве IPAA в установке для получения стирола. Соответственно, испытания этого примера 4 были проведены для изучения образования B&A из потоков стирола установки.

В этом примере 4 лабораторную реакторную систему использовали для исследования условий реакции при получении бензальдегида и ацетофенона (B&A). Часть потока кубового продукта из первой колонны очистки стирола использовали в качестве содержащего стирол сырья для реактора окисления в этом примере 4. Это исходное сырье имело высокое содержание стирола, высокие уровни ингибиторов полимеризации и практически не содержало EB, которые потенциально могли бы конкурировать за окисление. Катализатор, активирующий кислород, как описано выше в данном документе в примере 3, использовали для поддержания температуры ниже практического порога для использования жидкого стирола (т.е. для предотвращения самоинициирования стирола). В этом примере 4 использовали температуру реакции окисления 120°C, которая оказалась оптимальной.

Использовали трубчатый каталитический реактор с восходящим потоком. В этом примере 4 использовали кобальтовый катализатор (как описано в примере 3), имеющий малую площадь поверхности

и содержащий макропористый носитель, и аналог марганца (также описанный в примере 3), которые показали почти идентичные характеристики. В этом примере 4 исследовали несколько различных уровней потока стирольной смолы и потока воздуха. Результаты для трех уровней часовой объемной скорости жидкости (LHSV) для стирольной смолы и трех уровней часовой объемной скорости газа (GHSV) для воздуха при 120°C показаны на фиг. 10, на которой представлен график процентного содержания бензальдегида и ацетофенона (%V&A), полученного с использованием катализаторов окисления этого примера 4 при выбранных расходах смолы и воздуха при 120°C. Данные, изображенные на фиг. 10, были получены для слоя катализатора 150 мл. Исследованные потоки стирольной смолы 1, 0,8 и 0,6 мл/мин коррелируют с объемными скоростями 0,4, 0,32 и 0,24 ч⁻¹ LHSV. Исследуемые потоки воздуха 100, 80 и 50 см³/мин коррелируют с GHSV 40, 32 и 20 ч⁻¹.

На фиг. 10 график получения V&A (вес.% V&A) представлен в зависимости от расхода стирольной смолы. Отдельные кривые (обозначенные во вставном окне) показывают влияние расхода воздуха. Результаты для катализаторов окисления кобальта и марганца согласно настоящему изобретению представлены на фиг. 10. Прогнозируемые уровни конверсии (1-2 вес.%) V&A, необходимые для реализации в производстве, были продемонстрированы в большинстве условий. Как может быть видно на фиг. 10, более высокие расходы стирольной смолы привели к снижению получения V&A, в то время как, наоборот, более высокие расходы воздуха привели к увеличению получения V&A. Катализатор кобальта продемонстрировал несколько лучшие характеристики, чем марганцевый аналог в этом примере 4.

Исходя из данных, представленных на фиг. 10, общие рабочие принципы получения %V&A могут включать максимальное увеличение расхода воздуха и минимизацию расхода исходного потока жидкой стирольной смолы. На фиг. 11 представлен график процентного содержания бензальдегида и ацетофенона (%V&A) в зависимости от отношения GHSV/LHSV часовой объемной скорости газа (GHSV) воздуха к часовой объемной скорости жидкости (LHSV) потока, содержащего стирол, для экспериментов из этого примера 4. Таким образом, на фиг. 11 показано это отношение расходов посредством корреляции получения %V&A в зависимости от отношения GHSV воздуха и LHSV стирольной смолы. С GHSV в числителе и LHSV в знаменателе получение %V&A увеличивается по мере увеличения отношения. Большинство точек данных превышают предполагаемый минимальный уровень получения 1 вес.% V&A. Другие расходы исходных воздуха и стирола возможны и находятся в пределах объема настоящего изобретения.

Этот пример 4 показывает, что (по меньшей мере) два вещества, идентифицированные в данном документе как IPAA, бензальдегид и ацетофенон, могут быть получены из стирола путем аэробного окисления в мягких условиях. Этот пример 4 подтверждает, что эти добавки могут быть получены из потоков дистилляционной колонны стирола. Реактор низкотемпературного каталитического окисления успешно произвел достаточное количество V&A в этом примере 4 из реальных образцов установки. Как подробно описано выше в данном документе, технологический отводимый поток может быть использован для приготовления IPAA для повторного введения в переднюю часть секции 120/220/320 очистки стирола (например, в колонну рециркуляции EB, такую как третья дистилляционная колонна D3, показанная на фиг. 2, или вторая дистилляционная колонна D2, показанная на фиг. 2).

Пример 5. Иллюстративная система V получения стирола, включающая окисление стирольной смолы

На фиг. 12 представлено схематическое изображение иллюстративной части системы V получения стирола, содержащей систему получения IPAA in situ (например, секцию 530 окисления), как описано в этом примере 5. В этом примере колонна 120A рециркуляции или разделения EB выполнена с возможностью разделения потока EB в линии 522 для головного продукта в EB с сырьем колонны разделения/рециркуляции EB в линии 523 подачи, содержащим EB, стирольный мономер (SM) и более тяжелые компоненты (например, полимер, смолу), и обеспечения потока кубового продукта в линии 524 для кубового продукта, содержащего стирол и тяжелые фракции. Потоки могут дополнительно содержать антиполимеризационные добавки (например, IPAA согласно настоящему изобретению и/или традиционные замедлители полимеризации, такие как, без ограничения, ТМРО). Колонна 120B (например, первая или единственная) окончательной очистки стирола выполнена с возможностью разделения с потоком кубового продукта в линии 524 для кубового продукта, вводимым из колонны 120A рециркуляции/разделения EB, головного продукта, содержащего стирол, по линии 527 для стирола, и кубового продукта, содержащего стирольную смолу (например, смолу, содержащую стирол, тяжелые компоненты и, необязательно, антиполимеризационную добавку(и)) в линии 525 для кубового продукта.

Отводимый поток кубового продукта 525 вводят через линию 529 подачи для окисления в блок окисления или реактор 531. Остаток кубового продукта в линии 525 для кубового продукта удаляют с помощью линии 528 рециркуляции и/или линии дополнительной обработки смолы. В вариантах осуществления одна или несколько линий 528 рециркуляции и/или дополнительной обработки смолы выполнены с возможностью рециркуляции смолы/тяжелого остатка обратно в линию подачи для разделения (такую как 113 на фиг. 1) или в любую отдельную колонну в устройстве для разделения или дистилляции, частью которого являются дистилляционные колонны 120A и 120B. В вариантах осуществления отводимый поток в линии 529, удаляемый из линии 528 для кубового продукта, содержит поток кубового

продукта в линии 525 из колонны 120В окончательной очистки стирола в количестве, которое меньше чем или равно приблизительно 1, 5, 10, 15 или 20 процентов по весу (вес.%). Весь или часть продукта окисления, удаляемого из блока 531 окисления через линию 538 для выходящего потока жидкости реактора жидкостного окисления, который содержит одну или несколько IPAA согласно настоящему описанию (например, по меньшей мере, бензальдегид и/или ацетофенон), может быть рециркулирована в дистилляционную колонну 120А разделения EB по линии 538 для выходящего потока жидкости.

В иллюстративном варианте осуществления, показанном на фиг. 12, дистилляционная колонна 120А разделения EB обеспечивает кубовый продукт в линии 524 для кубового продукта, содержащий 200000 фунтов в час (фунтов/ч) стиролового мономера, содержащего 200 частей на миллион DVB по отношению к стиролу (или 40,0 фунтов/ч DVB), и колонна 120В окончательной очистки стирола обеспечивает кубовый продукт в линии 525 для кубового продукта, содержащий 30000 фунтов в час стиролового мономера, содержащего 1333,33 частей на миллион DVB по отношению к стиролу (или 40,0 фунтов в час DVB).

Отводимый поток 529 линии 525 для кубового продукта, содержащий 9 вес.% (2700 фунтов) линии 525 для кубового продукта, окисляют в реакторе 531 окисления с получением продукта окисления, содержащего 1,5 вес.% IPAA или 40,5 фунта IPAA в час (бензальдегид и ацетофенон), таким образом обеспечивая количество IPAA, которое на 0,5 фунта/час больше, чем количество DVB (40 фунтов/час) в колонне 120А разделения/рециркуляции EB и колонне 120В окончательной очистки стирола, обеспечивая весовое отношение IPAA к DVB в них, равное 1,0125. Весь или часть продукта окисления в линии 538 для выходящего потока жидкости можно рециркулировать в колонну 120А разделения/рециркуляции EB и/или в колонну 120В окончательной очистки стирола (например, через соединение по текучей среде линии 538 для выходящего потока жидкости с линией 523 подачи колонны разделения EB и/или линией 524 для кубового продукта, например). Этот пример 5 показывает, что может быть получено 1-2 вес.% IPAA бензальдегида и ацетофенона (объединенных) из кубового остатка колонны окончательной очистки стирола в реакторе окисления, работающем в мягких условиях, как описано в данном документе. Соответственно, отводимый поток (например, поток сырья для окисления в линии 129/229/329 подачи для окисления) в количестве 2000-4000 фунтов/ч может быть использован для получения достаточного общего количества IPAA для ингибирования образования нерастворимого полимера в дистилляционной колонне 120А рециркуляции EB и дистилляционной колонне 120В окончательной очистки стирола из этого примера 5.

В этом примере 5 меньше чем 10 вес.% потока 525 кубового продукта окончательной очистки стирола требуется для получения заданной дозировки IPAA с использованием уровней производительности реактора окисления, продемонстрированных в примере 3. В этом варианте осуществления выходящий поток 538 жидкости реактора окисления, содержащий IPAA, рециркулируют обратно в колонну 120А рециркуляции EB, чтобы концентрация DVB в ней соответствовала.

Дополнительное описание

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, в качестве альтернативы, 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 a-b"), раскрытый в данном документе, следует понимать как отражающий 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 использованиях 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:

Вариант осуществления А:

Катализатор окисления для окисления стирола до бензальдегида и ацетофенона, при этом катализатор окисления содержит: пористый носитель и активную фазу, содержащую активирующий кислород металл, включающий кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию.

Вариант осуществления В:

Катализатор окисления согласно варианту осуществления А, содержащий от приблизительно 0,2 до приблизительно 4, от приблизительно 0,5 до приблизительно 3,5 или от приблизительно 0,5 до приблизительно 2 процентов по весу (вес.%) активной фазы в виде надлежащей оксидной фазы и в пересчете на общий вес катализатора окисления после прокаливания.

Вариант осуществления С:

Катализатор окисления согласно варианту осуществления А или варианту осуществления В, в котором носитель представляет собой носитель с малой площадью поверхности, имеющий площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше чем или равна 20, 10 или $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вариант осуществления D:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-С, в котором носитель содержит оксид алюминия, алюмосиликат или их комбинацию.

Вариант осуществления Е:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-D, в котором активирующий кислород металл включает кобальт (Co) или марганец (Mn).

Вариант осуществления F:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-E, в котором активная фаза содержит оксид кобальта (III) (Co_2O_3), оксид марганца (IV) (MnO_2), оксид марганца (III) (Mn_2O_3) или их смесь.

Вариант осуществления G:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-F, в котором носитель представляет собой макропористый носитель, содержащий поры, имеющие средний размер пор, который больше чем или равен приблизительно 50, 60, 70, 75, 80, 90 или 100 микронам (мкм).

Вариант осуществления H:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-G, имеющий объем жидкостных пор, измеренный гравиметрическим методом определения поглощения жидкости, который больше чем или равен приблизительно 0,1, 0,2 или 0,3 мл/г или находится в диапазоне от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,24 мл/г.

Вариант осуществления I:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-H, в котором носитель является сферическим, цилиндрическим, пластинчатым или их комбинацией.

Вариант осуществления J:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-I, в котором средний диаметр или средний наибольший размер носителя находится в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 6, от приблизительно 2 до приблизительно 5, от приблизительно 2 до приблизительно 6 или меньше чем или равен приблизительно 7,5, 6, 5 или 4,5 мм и/или больше чем или равен приблизительно 1, 1,5 или 2 мм.

Вариант осуществления K:

Катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-J, в котором носитель содержит диоксид кремния в количестве, составляющем от приблизительно 0,1 до приблизительно 30, от приблизительно 1 до приблизительно 25, от приблизительно 5 до приблизительно 15 процентов по весу (вес.%), меньше чем или равняющемся приблизительно 30, 25, 20 или 15 вес.% и/или больше чем или равняющемся приблизительно 5, 6 или 7 вес.%.

Вариант осуществления L:

Способ получения катализатора окисления, при этом способ включает образование водного раствора предшественника активного металла, при этом активный металл включает кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию; пропитку носителя водным раствором с образованием пропитанного носителя; и прокаливание с образованием катализатора окисления.

Вариант осуществления M:

Способ согласно варианту осуществления L, отличающийся тем, что предшественник активного металла включает гексагидрат нитрата кобальта (III), нитрат марганца (II), нонагидрат нитрата железа (III), тетрагидрат гептамолибдата аммония или подходящий разлагаемый комплекс металлов или их комбинацию.

Вариант осуществления N:

Способ согласно варианту осуществления L или варианту осуществления M, в котором пропитка включает пропитку по начальной влажности.

Вариант осуществления O:

Способ согласно любому из вариантов осуществления L-N, в котором прокаливание включает прокаливание на воздухе.

Вариант осуществления P:

Способ согласно любому из вариантов осуществления L-O, в котором прокаливание включает нагревание пропитанного носителя при температуре, которая меньше чем или равна приблизительно 200°C, нагревание пропитанного носителя при температуре, которая больше чем или равна приблизительно 200°C и меньше чем или равна приблизительно 300°C, нагревание пропитанного носителя при температуре, которая больше чем или равна приблизительно 300°C и меньше чем или равна приблизительно 400°C, или их комбинацию.

Вариант осуществления Q:

Способ согласно любому из вариантов осуществления от L-P, дополнительно включающий: сушку пропитанного носителя перед прокаливанием.

Вариант осуществления R:

Способ согласно варианту осуществления Q, в котором сушка включает нагревание при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 110 до приблизительно 250°C, от приблизительно 125 до приблизительно 200°C, от приблизительно 135 до приблизительно 175°C, или которая меньше чем или равна приблизительно 200°C.

Вариант осуществления S:

Способ согласно любому из вариантов осуществления L-R, в котором носитель содержит оксид алюминия или диоксид кремния/оксид алюминия; носитель имеет площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше или равна приблизительно 20, 10, 5 или 1 м²/г; носитель представляет собой макропористый носитель, содержащий поры, имеющие средний размер пор, который больше чем или равен приблизительно 50, 60, 70, 75, 80, 90 или 100 мкм; и/или носитель имеет объем жидкостных пор, измеренный гравиметрическим методом определения водопоглощения, который больше чем или равен приблизительно 0,1, 0,2 или 0,3 мл/г или находится в диапазоне от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,24 мл/г.

Вариант осуществления T:

Способ образования продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, при этом способ включает обеспечение контакта катализатора согласно любому из вариантов осуществления изобретения A-K со стиролом и воздухом в реакторе окисления при давлении, которое больше или равняется атмосферному давлению и ниже давления 1, 3 или 5 атм.

Вариант осуществления U:

Способ согласно варианту осуществления T, в котором окисление осуществляют в мягких условиях, предусматривающих температуру, которая меньше чем или равна приблизительно 140, 130 или 120°C.

Вариант осуществления V:

Способ согласно варианту осуществления T или варианту осуществления U, в котором реактор окисления представляет собой реактор периодического действия или реактор непрерывного действия.

Вариант осуществления W:

Способ согласно варианту осуществления V, в котором реактор окисления представляет собой реактор непрерывного действия и при этом способ дополнительно включает введение воздуха и потока, содержащего стирол, в реактор окисления.

Вариант осуществления X:

Способ согласно варианту осуществления W, дополнительно включающий введение воздуха через распределитель.

Вариант осуществления Y:

Способ согласно варианту осуществления W или варианту осуществления X, дополнительно включающий одновременное введение воздуха и потока, содержащего стирол, в реактор окисления.

Вариант осуществления Z1:

Способ согласно любому из вариантов осуществления T-Y, в котором реактор окисления представляет собой трубчатый реактор с восходящим потоком.

Вариант осуществления Z2:

Способ согласно любому из вариантов осуществления W-Z1, дополнительно включающий введение воздуха с часовой объемной скоростью газа (GHSV), которая больше чем или равна приблизительно 40, 30 или 20 ч⁻¹, введение потока, содержащего стирол, с часовой объемной скоростью жидкости (LHSV), которая меньше чем или равна приблизительно 0,4, 0,3 или 0,2 ч⁻¹, или их комбинацию.

Вариант осуществления Z3:

Способ согласно любому из вариантов осуществления W-Z2, дополнительно включающий введение воздуха с такой часовой объемной скоростью газа (GHSV) и введение потока, содержащего стирол, с такой часовой объемной скоростью жидкости (LHSV), чтобы отношение часовой объемной скорости газа к часовой объемной скорости жидкости (GHSV/LHSV) было больше чем или равно приблизительно 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160 или 170.

Вариант осуществления Z4:

Способ согласно любому из вариантов осуществления T-Z3, в котором стирол содержится в потоке смолы из колонны окончательной очистки стирола установки для получения стирола.

Вариант осуществления Z5:

Способ согласно варианту осуществления Z4, в котором поток смолы представляет собой кубовый продукт первой колонны окончательной очистки стирола секции разделения стирола установки для получения стирола.

Вариант осуществления Z6:

Способ согласно варианту осуществления Z5, в котором поток смолы содержит стирол в количестве, составляющем от приблизительно 85 до приблизительно 100, от приблизительно 88 до приблизительно 98, от приблизительно 90 до приблизительно 96 или больше чем или равно приблизительно 80, 85, 90, 95, 98 процентов по весу (вес.%).

Вариант осуществления Z7:

Способ согласно варианту осуществления Z6, в котором поток смолы дополнительно содержит один или несколько ингибиторов полимеризации, полимеры или их комбинацию.

Вариант осуществления Z8:

Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, при этом способ включает: получение посредством окисления потока неочищенного стирола потока смолы, содержащего стирол, или их комбинации, при этом продукт окисления содержит бензальдегид, ацетофенон или их комбинацию, при этом окисление осуществляют с использованием катализатора окисления согласно любому из вариантов осуществления A-K; и введение потока добавки, содержащего по меньшей мере часть продукта окисления, в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в результате чего ингибируется сшивание с помощью дивинилбензола (DVB).

Вариант осуществления Z9:

Способ согласно варианту осуществления Z8, в котором поток смолы, содержащий стирол, представляет собой отводимый поток потока кубового продукта из колонны окончательной очистки стирола, выполненной с возможностью разделения потока кубового продукта из колонны рециркуляции этилбензола (EB) на поток кубового продукта, содержащий поток смолы, и поток головного погона, содержащий стирол.

Вариант осуществления Z10:

Способ согласно варианту осуществления Z9, в котором отводимый поток содержит поток кубового продукта из колонны окончательной очистки стирола в количестве, которое меньше чем или равно приблизительно 1, 5, 10, 15 или 20 процентам по весу (вес.%).

Вариант осуществления Z11:

Способ согласно любому из вариантов осуществления Z8-Z10, в котором поток добавки вводят в поток, содержащий стирол и DVB, так что концентрация бензальдегида, концентрация ацетофенона или сумма концентрации бензальдегида и концентрации ацетофенона больше чем или равна приблизительно 0,001, 0,01 или 0,1 проценту по весу потока.

Вариант осуществления Z12:

Способ согласно любому из вариантов осуществления Z8-Z11, в котором поток, содержащий стирол и DVB, в который вводят поток добавки, представляет собой поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну ниже по потоку от реактора дегидрирования EB.

Вариант осуществления Z13:

Способ согласно варианту осуществления Z12, в котором дистилляционная колонна включает дистилляционную колонну рециркуляции EB, выполненную для разделения головного продукта, содержащего EB, с кубовым продуктом, содержащим стирол, дистилляционную колонну, выполненную для разделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, с кубовым продуктом, содержащим EB и стирол, или дистилляционную колонну окончательной очистки стирола, выполненную для разделения головного продукта, содержащего стирол, с кубовым продуктом, содержащим смолу и стирол.

Вариант осуществления Z14:

Способ согласно любому из вариантов осуществления Z8-Z13, 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 потока добавки.

Вариант осуществления Z15:

Способ согласно любому из вариантов осуществления Z8-Z14, в котором поток добавки дополни-

тельно содержит ингибитор полимеризации, имеющий температуру кипения выше 195, 200, 250 или 300°C.

Вариант осуществления Z16:

Способ согласно варианту осуществления Z15, в котором ингибитор полимеризации выбирают из динитрофенолов, соединений ТМРО (например, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил), оксимов или их комбинации.

Вариант осуществления Z17:

Способ согласно любому из вариантов осуществления Z8-Z16, в котором продукт окисления образуют способом согласно любому из вариантов осуществления T-Z7.

Вариант осуществления Z18:

Система для получения стирола дегидрированием этилбензола (ЕВ), при этом система содержит: один или несколько реакторов дегидрирования, выполненных с возможностью обеспечения контакта ЕВ 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 с получением охлажденного выходящего потока неочищенного стирола; устройство для разделения, выполненное с возможностью разделения отходящего газа и/или конденсата с охлажденным выходящим потоком 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, содержащий полимер, добавки, вещества, имеющие более высокую температуру кипения, чем у стирола, и стирол, и поток, содержащий стирол; блок окисления, выполненный с возможностью получения путем окисления части потока смолы потока продукта окисления, содержащего продукты окисления, включающие бензальдегид, ацетофенон или их комбинацию; при этом блок окисления содержит катализатор окисления согласно любому из вариантов осуществления А-К; необязательно сепаратор, выполненный с возможностью разделения потока продуктов окисления на поток дополнительных компонентов, содержащий более высокую концентрацию бензальдегида, ацетофенона или их комбинации, чем поток продуктов окисления из потока остатков окисления; и одну или несколько линий рециркуляции, в которых по меньшей мере часть потока продукта окисления, по меньшей мере часть потока дополнительных компонентов или обе могут быть объединены с выходящим потоком неочищенного стирола, охлажденным выходящим потоком неочищенного стирола, смесью дегидрирования, сырьем, рециркуляцией или орошением в дистилляционную колонну секции дистилляции или их комбинацией.

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, при этом объем включает 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. Катализатор окисления для окисления стирола до бензальдегида и ацетофенона, при этом катализатор окисления содержит
 - пористый носитель, включающий оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия или их комбинацию и
 - активную фазу, содержащую активирующий кислород металл, включающий кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию;
 - причем носитель представляет собой носитель с малой площадью поверхности, имеющий площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше чем или равна 20 м²/г.
2. Катализатор окисления по п.1, отличающийся тем, что содержит от 0,2 до 4 процентов по весу

(вес.%) активной фазы в оксидной форме в пересчете на общий вес катализатора окисления.

3. Катализатор окисления по п.1, отличающийся тем, что носитель представляет собой носитель с малой площадью поверхности, имеющий площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше чем или равна $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. Катализатор окисления по п.1, отличающийся тем, что активирующий кислород металл включает кобальт (Co) или марганец (Mn).

5. Катализатор окисления по п.4, отличающийся тем, что активная фаза содержит оксид кобальта (III) (Co_2O_3), оксид марганца (IV) (MnO_2), оксид марганца (III) (Mn_2O_3) или их смесь.

6. Способ получения катализатора окисления по любому из пп.1-5, при этом способ включает образование водного раствора предшественника активного металла, при этом активный металл включает кобальт (Co), марганец (Mn), железо (Fe), молибден (Mo) или их комбинацию;

пропитку пористого носителя, включающего оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия или их комбинацию, водным раствором с образованием пропитанного носителя, причем носитель представляет собой носитель с малой площадью поверхности, имеющий площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET), определенную согласно ASTM D3663, которая меньше чем или равна $20 \text{ м}^2/\text{г}$; и прокаливание с образованием катализатора окисления.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что предшественник активного металла включает гексагидрат нитрата кобальта (III), нитрат марганца (II), нонагидрат нитрата железа (III), тетрагидрат гептамолибдата аммония или их комбинацию.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что пропитка включает пропитку по начальной влажности и/или при этом прокаливание включает прокаливание на воздухе.

9. Способ по п.6, отличающийся тем, что дополнительно включает сушку пропитанного носителя перед прокаливанием.

10. Способ по п.6, отличающийся тем, что носитель представляет собой макропористый носитель, содержащий поры, имеющие средний размер пор, который больше чем или равен 50 мкм ; и/или носитель имеет объем жидкостных пор, измеренный гравиметрическим методом определения водопоглощения, который больше чем или равен $0,1 \text{ мл/г}$.

11. Способ образования продукта окисления, содержащего бензальдегид и ацетофенон, при этом способ включает

обеспечение контакта катализатора по п.1 со стиролом и воздухом в реакторе окисления при давлении, которое больше или равняется атмосферному давлению и меньше давления 5 атм.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что окисление осуществляют при температуре, которая меньше чем или равна 140°C .

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что реактор окисления представляет собой реактор непрерывного действия и при этом способ дополнительно включает введение воздуха и потока, содержащего стирол, в реактор окисления.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что дополнительно включает введение воздуха с часовой объемной скоростью газа (GHSV), которая больше чем или равна 40 ч^{-1} , введение потока, содержащего стирол, с часовой объемной скоростью жидкости (LHSV), которая меньше чем или равна $0,4 \text{ ч}^{-1}$, или их комбинацию; и/или

дополнительно включает введение воздуха с такой часовой объемной скоростью газа (GHSV) и введение потока, содержащего стирол, с такой часовой объемной скоростью жидкости (LHSV), чтобы отношение часовой объемной скорости газа к часовой объемной скорости жидкости (GHSV/LHSV) было больше чем или равно 60.

15. Способ по п.11, отличающийся тем, что стирол содержится в потоке смолы из колонны окончательной очистки стирола установки для получения стирола.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что поток смолы представляет собой кубовый продукт первой колонны окончательной очистки стирола секции разделения стирола установки для получения стирола и/или

при этом поток смолы содержит стирол в количестве, которое больше чем или равно 80 процентов по весу (вес.%).

17. Способ уменьшения образования отложений в процессе получения стирола, при этом способ включает

получение посредством окисления потока неочищенного стирола, потока смолы, содержащего стирол, или их комбинации, продукта окисления, содержащего бензальдегид, ацетофенон или их комбинацию, причем окисление проводят с использованием катализатора окисления по любому из пп.1-5, и

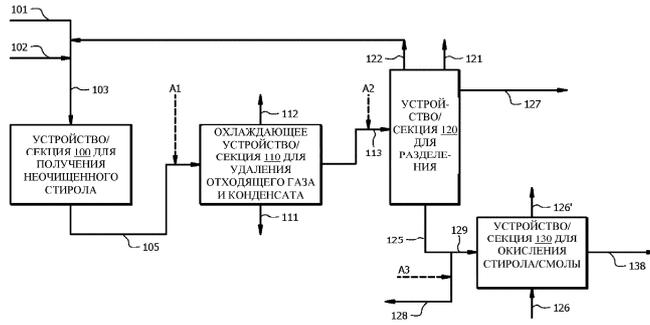
введение потока добавки, содержащего по меньшей мере часть продукта окисления, в поток, содержащий стирол и побочный продукт дивинилбензол (DVB), в результате чего ингибируется сшивание с помощью дивинилбензола (DVB).

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что поток смолы, содержащий стирол, представляет собой отводимый поток потока кубового продукта из колонны окончательной очистки стирола, выполненной с

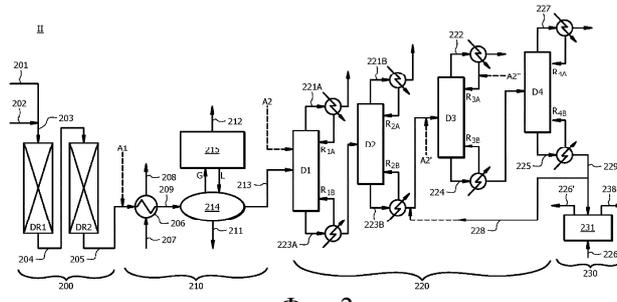
возможностью разделения потока кубового продукта из колонны рециркуляции этилбензола (ЕВ) на поток кубового продукта, содержащий поток смолы, и поток головного погона, содержащий стирол.

19. Способ по п.17, отличающийся тем, что поток, содержащий стирол и DVB, в который вводят поток добавки, представляет собой поток сырья, рециркуляции или орошения в дистилляционную колонну ниже по потоку от реактора дегидрирования ЕВ.

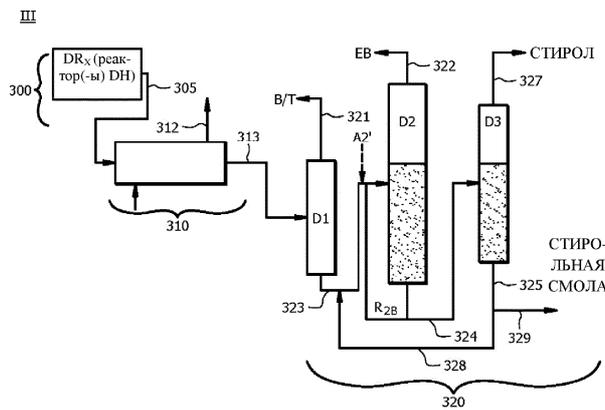
20. Способ по п.19, отличающийся тем, что дистилляционная колонна включает дистилляционную колонну рециркуляции ЕВ, выполненную для разделения головного продукта, содержащего ЕВ, с кубовым продуктом, содержащим стирол, дистилляционную колонну, выполненную для разделения головного продукта, содержащего бензол и толуол, с кубовым продуктом, содержащим ЕВ и стирол, или дистилляционную колонну окончательной очистки стирола, выполненную для разделения головного продукта, содержащего стирол, с кубовым продуктом, содержащим смолу и стирол.



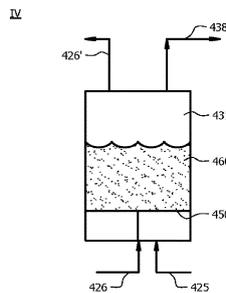
Фиг. 1



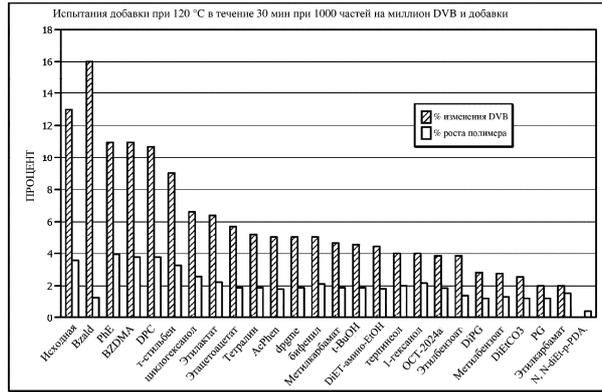
Фиг. 2



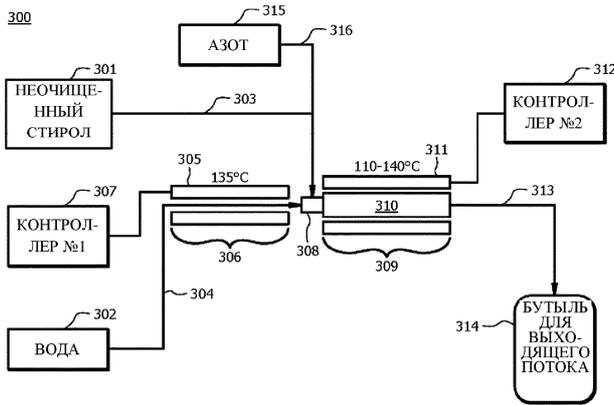
Фиг. 3



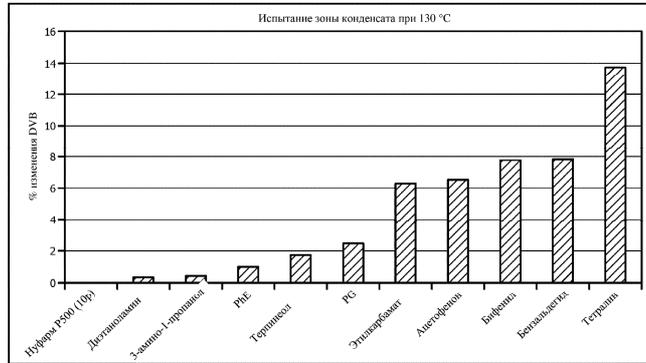
Фиг. 4



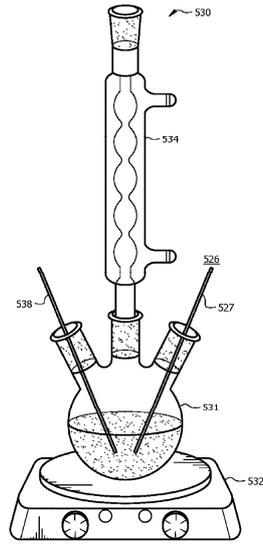
Фиг. 5



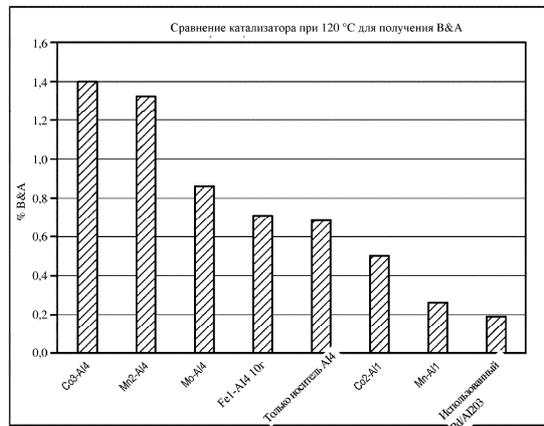
Фиг. 6



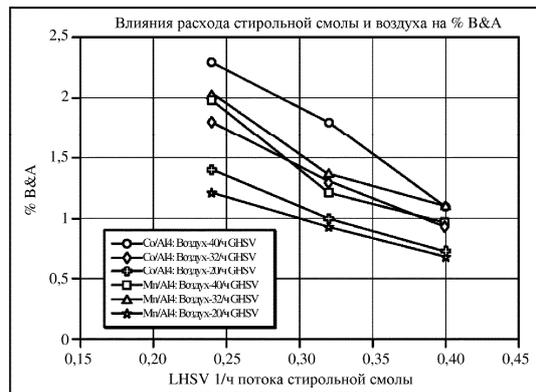
Фиг. 7



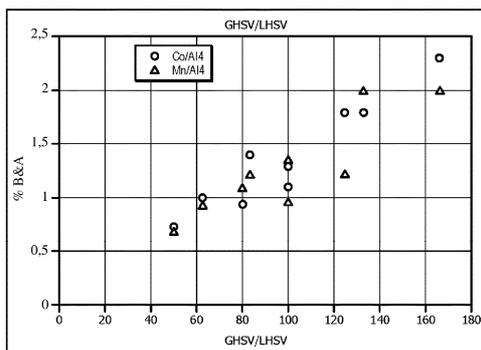
Фиг. 8



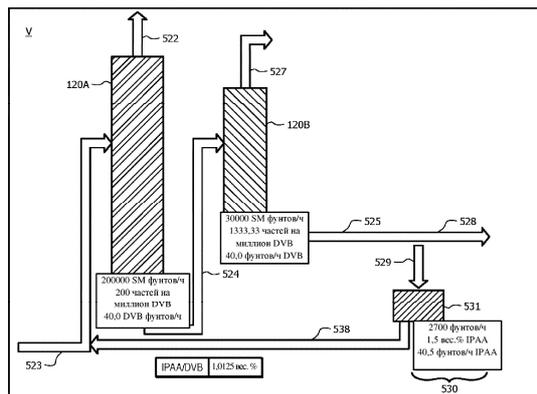
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12