



(51) МПК  
*C07C 39/17* (2006.01)  
*C08F 2/42* (2006.01)  
*C07C 7/20* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008102390/04, 22.01.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.01.2008

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2009

(45) Опубликовано: 10.12.2009 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Н.Ф.Казаринова и др. **Определение стабилизаторов и некоторых продуктов их превращения методом хроматографии. Пластические массы, 1975, №3, с.76, 77. Чукичева И.Ю. и др. Синтез и исследование антиоксидантов с изоборнилным заместителем. VII Международная конференция «Биоантиоксидант», Москва, 25-26 октября 2006. Тезисы докладов, М.: (см. прод.)**

Адрес для переписки:

665830, Иркутская обл., г. Ангарск, а/я 93,  
 ОАО "Ангарский завод полимеров" ОАО  
 АЗП, начальнику технического отдела А.А.  
 Телелеву

(72) Автор(ы):

Батура Игорь Иванович (RU),  
 Чукичева Ирина Юрьевна (RU),  
 Гоготов Алексей Федорович (RU),  
 Кучин Александр Васильевич (RU),  
 Левчук Алексей Александрович (RU),  
 Шаганская Виктория Григорьевна (RU),  
 Пученин Евгений Владимирович (RU),  
 Баранов Олег Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ОАО "Ангарский завод полимеров" (ОАО  
 АЗП) (RU),  
 Институт химии Коми научного центра  
 Уральского отделения Российской Академии  
 Наук "Институт химии Коми НЦ УрО РАН"  
 (RU)

## (54) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза, заключающемуся во введении в пироконденсат

4-метил-2,6-диизоборнилфенола в количестве 0,005-0,025 мас.%. Предлагаемое изобретение позволяет эффективным и экономичным способом ингибировать нежелательный процесс образования термополимеров. 1 табл., 2 ил.

(56) (продолжение):

Издательство Российского университета дружбы народов, 2006, с.276, 275. А.Д.Беренц и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985, с.57-60. Гоготов А.Ф. и др. Сравнительная характеристика техногенных фенолов различного происхождения в качестве сырья для получения эффективных ингибиторов термополимеризации нефтехимических производств. Химия растительного сырья, 2006, №3, с.49-52. US 3491157 A, 20.01.1970.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C07C 39/17* (2006.01)  
*C08F 2/42* (2006.01)  
*C07C 7/20* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2008102390/04, 22.01.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**22.01.2008**

(43) Application published: **27.07.2009**

(45) Date of publication: **10.12.2009 Bull. 34**

Mail address:

**665830, Irkutskaja obl., g. Angarsk, a/ja 93, OAO  
"Angarskij zavod polimerov" OAO AZP,  
nachal'niku tekhnicheskogo otdela A.A. Teleljaevu**

(72) Inventor(s):

**Batura Igor' Ivanovich (RU),  
Chukicheva Irina Jur'evna (RU),  
Gogotov Aleksej Fedorovich (RU),  
Kuchin Aleksandr Vasil'evich (RU),  
Levchuk Aleksej Aleksandrovich (RU),  
Shaganskaja Viktorija Grigor'evna (RU),  
Puchenin Evgenij Vladimirovich (RU),  
Baranov Oleg Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**OAO "Angarskij zavod polimerov" (OAO AZP)  
(RU),  
Institut khimii Komi nauchnogo tsentra  
Ural'skogo otdelenija Rossijskoj Akademii Nauk  
"Institut khimii Komi NTs UrO RAN" (RU)**

**(54) METHOD OF INHIBITING THERMOPOLYMERISATION WHEN PROCESSING LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.  
SUBSTANCE: method of inhibiting thermopolymerisation when processing liquid pyrolysis products involves introduction of 4-methyl-

2,6-diisobornylphenol into pyrolysis condensate in amount of 0.005 to 0.025 wt %.

EFFECT: efficient and cheap method of inhibiting undesirable formation of thermopolymers.

1 tbl, 2 dwg

**RU 2 375 342 C2**

**RU 2 375 342 C2**

Изобретение относится к нефтехимической промышленности - к химической технологии полимеров и мономеров, а именно к получению олефиновых углеводородов, и может быть использовано на установках типа ЭП, производящих товарные этилен, пропилен и пироконденсаты.

5 Процесс нежелательной термополимеризации непредельных соединений является неизбежным при переработке продуктов пиролиза и ректификации и очистке индивидуальных виниловых мономеров. В процессе пиролиза нефтяных фракций образуется смесь олефиновых, диеновых, циклоеновых и диеновых,  
10 винилароматических углеводородов, которые при дальнейшей переработке и дистилляции в условиях повышенных температур (130°C и выше) образуют некондиционные полимерные агрегаты, которые оседают на рабочих поверхностях оборудования, приводя к его забивке полимерными отложениями [Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н. и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.:  
15 Химия, 1985, с.59-60].

В авт. св. СССР №600133 (С07С 7/18; 11/12; 7/04; С08F 2/42, БИ, 1978, №12, с.97) и в монографии [Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н. и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985, с.58-59] описан способ ингибирования  
20 термополимеризации диеновых углеводородов, а также при переработке пироконденсатов путем введения в мономер или смесь углеводородов ингибитора, в качестве которого применяют 0,1-2,0 мас.% смеси фенолов (ФЧ-16), выделенных из сточных вод полукоксования углей.

Недостатком данного способа является необходимость высокого расхода ингибитора для достижения эффективного подавления термополимеризации.

В патенте РФ №2127750 (С07С 7/20; С08F 2/42, БИ, 1999, №8, с.391) предложено техническое решение по снижению полимерообразования при переработке полупродуктов пиролиза, которое основано на введении ингибитора,  
30 представляющего собой фракцию двухатомных фенолов (ПКФ), которую получают из сырых экстрактивных фенолов полукоксования углей путем термического и вакуумного их фракционирования с отделением фракции одноатомных фенолов и коксохимической смолы. Ингибитор перед использованием растворяют в бутиловых спиртах и вводят в количестве 0,01-0,05% к массе полупродуктов пиролиза.

Недостатком данного способа является относительно низкая эффективность ингибирования термополимеризации жидких продуктов пиролиза и, как следствие, повышенный расход ингибитора, острый, специфический, неприятный запах коксохимических фенолов, т.е. плохие органолептические свойства, а также  
40 необходимость применения соразтворителя - бутиловых спиртов для обеспечения гомогенности реакционной смеси и растворения фенолов в пироконденсате.

В патенте РФ №2154048 (С07С 7/20, С09К 15/08; БИ, 2000, №22) также предложено применение смесей органических сольвентов (спиртов и ароматических растворителей) в качестве растворителей ингибиторов ряда пространственно-затрудненных фенолов.

45 Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению (прототип) является применение в качестве ингибитора радикальных реакций полимеризации фенолов, алкилированных изобутиленом, за счет чего обеспечивается вполне приемлемая растворимость фенольных ингибиторов в технологических растворах и гомогенность реакционной смеси. При переработке продуктов пиролиза, а также в виде антиокислительной добавки в углеводородное топливо наиболее широкое использование в качестве ингибитора и стабилизатора нашел ИОНОЛ - 4-метил-2,6-дитрет-бутилфенол (молекулярная масса 220) при

расходах 0,010-0,030 мас.% [Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н. и др. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985, с.54, 57-60; Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972, с.152, 325].

Недостатком прототипа является недостаточная высокая ингибирующая активность, сильно зависящая от качественного и количественного состава жидких продуктов пиролиза.

Технической задачей изобретения является повышение эффективности ингибирования термополимеризации жидких продуктов пиролиза, расширение ассортимента ингибиторов для процесса переработки полупродуктов пиролиза, снижение расхода фенольного ингибитора. Предлагаемый способ ингибирования позволяет исключить необходимость применения соразтворителя, так как заявляемый в способе ингибирования в качестве ингибитора терпенофенол имеет превосходную растворимость в среде пироконденсата.

Технический результат достигается тем, что в заявляемом способе в качестве ингибитора термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза используют 4-метил-2,6-диизоборнилфенол в количестве 0,005-0,025 мас.%.

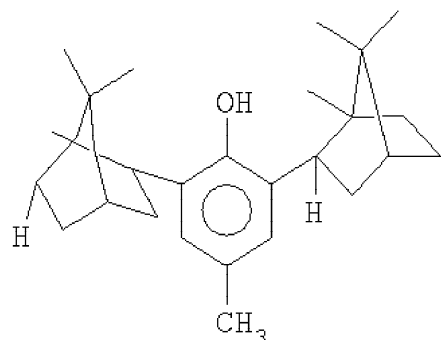
Способ осуществляется следующим образом. В реакционную смесь в качестве ингибитора термополимеризации непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза вводят фенольное соединение

4-метил-2,6-ди-(1,7,7-триметилбицикло-[2,2,1]гептан-2-ил)фенола

{4-метил-2,6-диизоборнил-фенола, 2,6-диизоборнилкрезол, ДИБК, 4-methyl-2,6-bis(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]-heptan-2-yl)phenol} общей формулы  $C_{27}H_{40}O$ .

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что в заявляемом способе ингибирования термополимеризации полупродуктов пиролиза, в отличие от известного, применено иное фенольное пространственно-затрудненное соединение, а именно 4-метил-2,6-диизо-борнилфенол, который, в отличие от разнообразных одноатомных алкил- и треталкилфенолов как индивидуальных соединений, применено в предлагаемом способе впервые.

По своему строению ДИБК представляет собой фенольное соединение с молекулярной массой 380, в котором пара-крезольный фрагмент пространственно затруднен двумя объемными изоборнильными заместителями в ортоположениях к фенольному гидроксилу, что придает повышенную стабильность образуемому феноксильному радикалу и высокую антирадикальную активность.



4-метил-2,6-ди-(1,7,7-триметилбицикло-[2,2,1]гептан-2-ил)фенол,  
4-метил-2,6-диизоборнилфенол, 2,6-диизоборнилкрезол, ДИБК

Эффективность предлагаемого способа ингибирования проверена в лабораторных условиях и иллюстрируется нижеприведенными примерами термообработки пироконденсатов из кубов колонн К-20 и К-27 (на фиг.1 и 2) производства ЭП-300, в

состав которых помимо растворителей - бензола, толуола (~65-70%) - входят циклические олефиновые и диеновые соединения, а также стирол и его гомологи и производные. Общее содержание непредельных продуктов в пироконденсатах сильно различается и, например, для куба К-27 составляет ~17-25%.

5       Обработка пироконденсатов проводилась при температуре  $130 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 1 часа с последующим анализом содержания общих смол в пироконденсатах на приборе «ПОС-77М» при отгонке с водяным паром при  $160^\circ\text{C}$  по стандартной методике ГОСТ 25336-82.

10       Результаты аналитического контроля пироконденсатов колонны К-27 при использовании фенольных ингибиторов-аналогов предлагаемого ингибитора представлены в таблице.

15       Как показывают результаты таблицы и фиг.1 и 2, предлагаемый способ ингибирования с введением в пироконденсат ДИБК показывает высокую эффективность ингибирования при высокотемпературной -  $130^\circ\text{C}$  - переработке пироконденсатов, причем обнаруживаемый эффект в присутствии 2,6-диборнил-п-крезола превышает аналогичный показатель прототипа - ионола - при расходах ингибитора во всем интервале концентраций к массе перерабатываемого 20 пироконденсата, причем ингибирующая активность известного и предлагаемого ингибиторов прямо пропорциональна расходу фенолов в обоих образцах пироконденсатов. Как свидетельствует фиг.1, линии тренда кривых концентрационной зависимости ингибирующей активности реагентов на пироконденсате К-20 имеют 25 линейный характер и пересекаются для обоих ингибиторов в области экономически нецелесообразных высоких расходов (~0,05 мас.%).

Данные показывают, что предлагаемый способ ингибирования с использованием ДИБК проявляет значительно более высокие ингибирующие свойства при переработке пироконденсатов жидких продуктов пиролиза (фиг.2), чем другие 30 известные фенольные ингибиторы - ПКФ и ФЧ-16 (таблица - примеры 1-4) на пироконденсатах колонны К-27. Уже при минимальном расходе - 0,01 мас.% степень ингибирования ДИБК составляет ~ 50%, что значительно выше эффекта, проявляемого ионолом, эффективность которого при минимальных расходах в сравнении с предлагаемым ингибитором не просто значительно ниже, а даже 35 отрицательна и во всем интервале концентраций не превышает эффективности ДИБК.

40       Таким образом, цель данного технического решения - повышение эффективности процесса ингибирования термополимеризации пироконденсатов достигнута. Вторая важная задача предлагаемого изобретения - расширение ассортимента ингибиторов для процесса переработки полупродуктов пиролиза - решается изначально применением фенольного ингибитора новой структуры, а именно пространственно-затрудненного терпенофенола. Необходимо добавить, что при сопоставлении молекулярных масс сравниваемых ингибиторов (220 и 380) очевидна 45 высокая относительная ингибирующая активность предлагаемого соединения в пересчете на долю фенольного гидроксила в молекуле применяемого реагента.

50       Таким образом, способ ингибирования термополимеризации с использованием в качестве ингибитора при переработке пироконденсатов ДИБК позволяет с высокой эффективностью ингибировать нежелательный процесс образования термополимеров, что позволит увеличить межремонтный пробег ректификационных колонн, кипятильников и теплообменников производств типа ЭП, что для производства, например, ЭП-300 может принести значительный экономический эффект, ибо простой такого производства в течение только одних суток несет убыток не менее 15-18 млн.

руб. в ныне сложившихся ценах.

Таблица 1

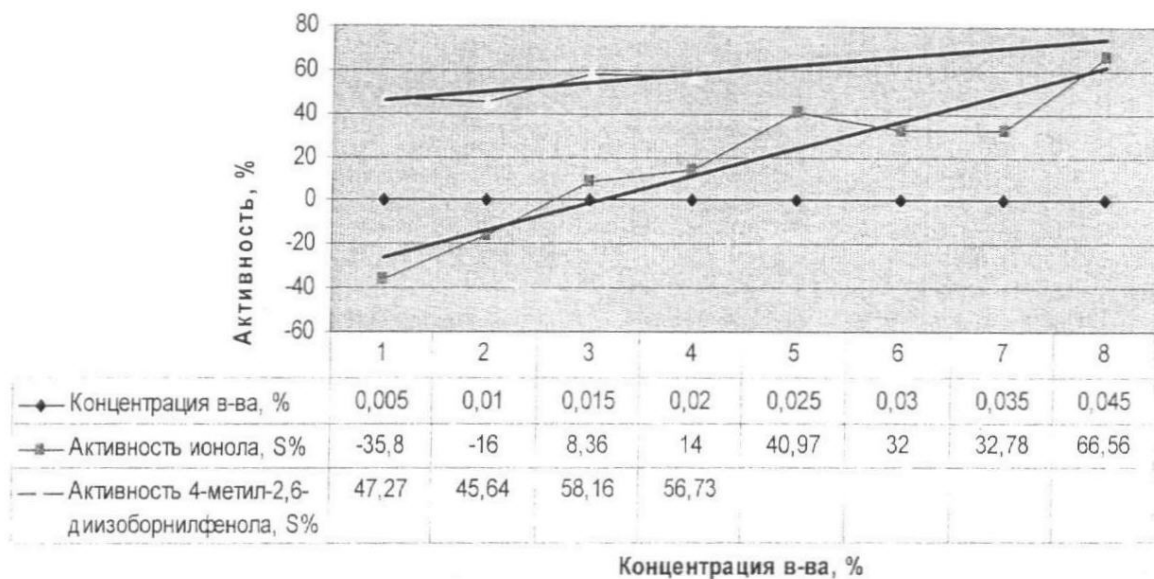
*Эффективность ингибирования полимерообразования  
пироконденсатов из куба К-27*

№	Расход ингибитора мас.%	Выход смолы, мг/100 см <sup>3</sup>	Эффект ингибиро- вания, %
	Холостой	428	-
1	ФЧ-16 (0,03) - аналог	317	26,0
2	ПКФ (0,03) - аналог	274	36,0
3	ПКФ (0,02)	307	28,2
4	ПКФ (0,04)	242	43,5

Формула изобретения

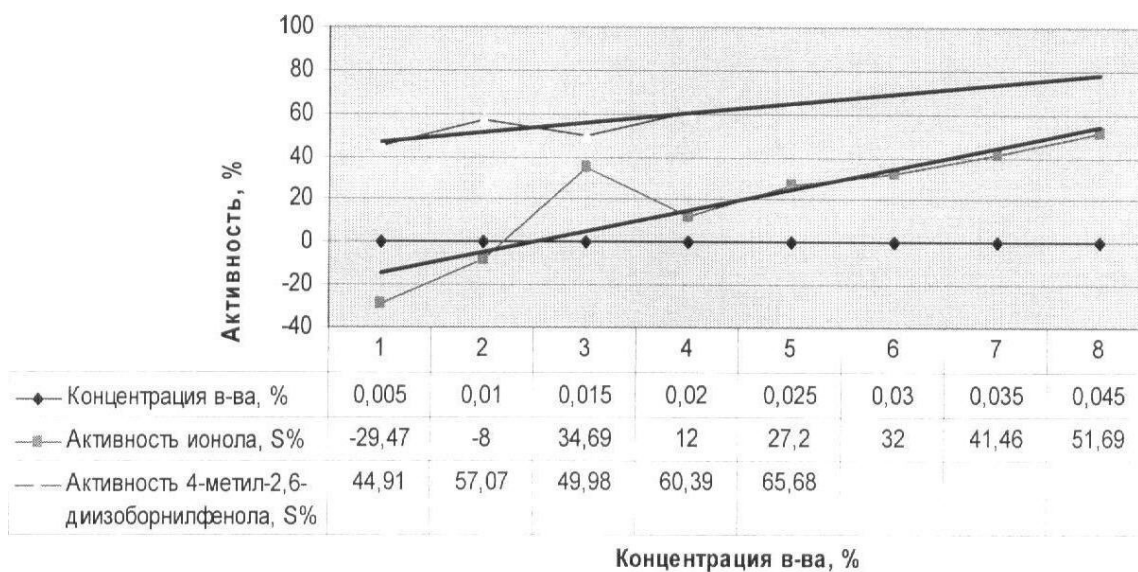
Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза путем введения в пироконденсат 4-метил-2,6-диизоборнилфенола в количестве 0,005-0,025 мас. %.

Сравнительный график ингибирующей активности ионола и 4-метил-2,6-диизоборнилфенола на кубовом продукте колонны поз. К-20 производства ЭП-300



Фиг. 1

Сравнительный график ингибирующей активности ионола и 4-метил-2,6-диизоборнилфенола на кубовом продукте колонны поз. К-27 производства ЭП-300



Фиг. 2