



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I748272 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108139204

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08J11/02 (2006.01)

B01D3/14 (2006.01)

(30)優先權：2018/11/01 南韓

10-2018-0133010

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
南韓(72)發明人：高準錫 KO, JUN SEOK (KR)；鄭會寅 JEONG, HOI IN (KR)；李政錫 LEE, JEONG
SEOK (KR)；金東珉 KIM, DONG MIN (KR)；尹秀智 YOON, SU JI (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1908040A

CN 107488269A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 52 頁

(54)名稱

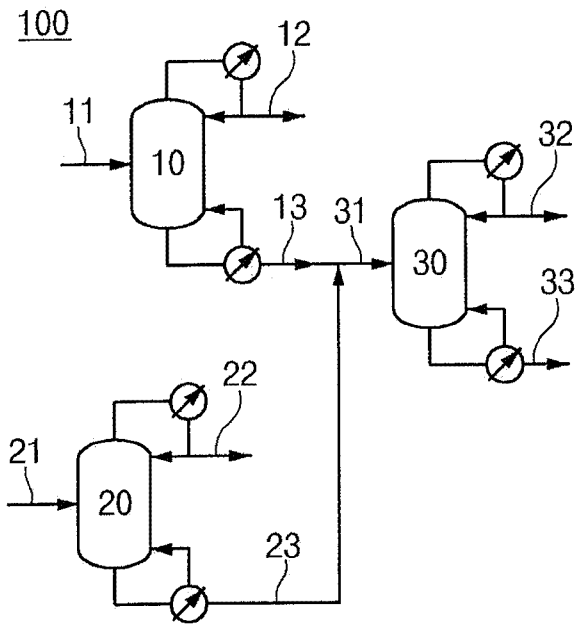
從包含有機溶劑的混合溶液中分離出該有機溶劑的方法

(57)摘要

本發明是關於一種將有機溶劑分離出來的方法，其可容易地從包含有機溶劑的混合溶液分離和回收該有機溶劑；以及一種可進行該方法的有機溶劑分離系統。

The present invention relates to a method of separating an organic solvent which may easily separate and recover an organic solvent from a mixed solution containing the organic solvent, and an organic solvent separation system capable of performing the same.

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

- 10:第一蒸餾塔
- 11:第一供應管線
- 12:第一有機溶劑回收管線
- 13:第一排出管線
- 20:第二蒸餾塔
- 21:第二供應管線
- 22:第二有機溶劑回收管線
- 23:第二排出管線
- 30:第三蒸餾塔
- 31:第三供應管線
- 32:塔頂回收管線
- 33:底部回收管線
- 100:分離系統



I748272

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

從包含有機溶劑的混合溶液中分離出該有機溶劑的方法

【英文發明名稱】

METHOD OF SEPARATING ORGANIC SOLVENT FROM MIXED
SOLUTION CONTAINING THE ORGANIC SOLVENT

【中文】

本發明是關於一種將有機溶劑分離出來的方法，其可容易地從包含有機溶劑的混合溶液分離和回收該有機溶劑；以及一種可進行該方法的有機溶劑分離系統。

【英文】

The present invention relates to a method of separating an organic solvent which may easily separate and recover an organic solvent from a mixed solution containing the organic solvent, and an organic solvent separation system capable of performing the same.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

10:第一蒸餾塔

11:第一供應管線

12:第一有機溶劑回收管線

13:第一排出管線

20:第二蒸餾塔

21:第二供應管線

22:第二有機溶劑回收管線

23:第二排出管線

30:第三蒸餾塔

31:第三供應管線

32:塔頂回收管線

33:底部回收管線

100:分離系統

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

從包含有機溶劑的混合溶液中分離出該有機溶劑的方法

【英文發明名稱】

METHOD OF SEPARATING ORGANIC SOLVENT FROM MIXED
SOLUTION CONTAINING THE ORGANIC SOLVENT

【技術領域】

【0001】本申請案主張2018年11月1日在韓國智慧財產局申請之韓國專利申請案第10-2018-0133010號的優先權，其內容全文藉由引用併入本案。

【0002】本發明是關於將有機溶劑分離出來的方法，其可從包含該有機溶劑的混合溶液中容易地分離和回收有機溶劑，以及關於能夠進行該方法的有機溶劑分離系統。

【先前技術】

【0003】符合近來對節油汽車的需求，需要具有以濕路表面阻力為代表的調節穩定性以及低滾動阻力和優異的耐磨性與拉伸性質的共軛二烯系聚合物作為輪胎的橡膠材料。

【0004】為了降低輪胎的滾動阻力，有一種減少硫化橡膠的遲滯損失(hysteresis loss)的方法，並且將在50℃至

80℃ 下的回彈性(rebound resilience)、 $\tan \delta$ 或 Goodrich發熱(Goodrich heat generation)作為硫化橡膠的評價指標。亦即，期望使用在上述溫度具有高回彈性或低 $\tan \delta$ 或Goodrich發熱的橡膠材料。

【0005】天然橡膠、聚異戊二烯橡膠、或聚丁二烯橡膠已知作為具有低遲滯損失的橡膠材料，但是這些橡膠可能具有低的濕路表面阻力。因此，最近，藉由乳化聚合作用(emulsion polymerization)或溶液聚合作用製備苯乙烯-丁二烯橡膠(styrene-butadiene rubber)(以下稱為「SBR」)或丁二烯橡膠(butadiene rubber)(以下稱為「BR」)等共軛二烯系聚合物或共聚物，用作輪胎的橡膠。在這些聚合作用中，與乳化聚合作用相比，溶液聚合作用的最大優點在於可以任意調節指定橡膠物理性質的乙烯基結構含量和苯乙烯含量，並且可藉由耦合或修飾(modification)而控制其分子量和物理性質。因此，藉由溶液聚合作用製備的SBR和BR由於容易改變最終製備的SBR或BR的結構，並且可減少鏈端的運動且可藉由鏈端的耦合或修飾來增加與填充劑(例如二氧化矽或碳黑)的耦合力，因此被廣泛用作輪胎的橡膠材料。

【0006】當藉由溶液聚合作用製備共軛二烯系聚合物或共聚物時，在聚合作用反應之後，使用諸如蒸汽汽提(steam stripping)和蒸餾的方法以回收和再利用未反應的單體和有機溶劑。

【0007】蒸汽汽提是藉由使在聚合作用反應之後獲得

的聚合物溶液與蒸汽接觸並分離除橡膠顆粒之外的包含有機溶劑的揮發性物質來形成橡膠顆粒的過程，其中分離的揮發性物質除了未反應的單體和有機溶劑之外，還包含單體的二聚物和三聚物以及聚合作用反應中使用的添加劑(例如極性添加劑)，以及為了提高在SBR和BR的製備程序中的經濟效率和聚合作用穩定性，將揮發性物質中的未反應單體和有機溶劑回收並再利用，並且必須分離並除去包含單體的二聚物和三聚物以及添加劑的剩餘高沸點材料。

【0008】因此，通常藉由使用蒸餾塔以從揮發性物質分離且除去高沸點材料並且分離且回收有機溶劑，但是有一個限制在於當除去高沸點材料時，包含且除去大量的有機溶劑。

【0009】特別地，關於SBR製備程序，將未反應的芳族乙烯基系單體(aromatic vinyl-based monomer)與其他高沸點材料和有機溶劑一起從蒸餾塔的底部排出，因此，為了減少排出到塔底的有機溶劑的量，藉由將塔底溫度增加至100℃或更高而將有機溶劑的排出量控制為高沸點材料量的1.5倍或更少的情況下，由於塔底未反應的芳族乙烯基系單體的比率增加而引起這些單體之間的聚合作用，因此發生再沸器和輸送管的堵塞現象，結果，將整個SBR製備程序停工是不可避免的且生產率可能降低。

【0010】因此，為了確保SBR製備程序的經濟效率和穩定性，需要開發一種能夠容易地從廢液(為在製備程序中蒸氣汽提後產生的揮發性物質)中分離出且回收有機溶

劑的方法。

【0011】[先前技術文件]

【0012】[專利文件]

【0013】(專利文件1)KR10-2017-0141872 A

【發明內容】

技術問題

【0014】本發明提供一種分離有機溶劑的方法，其可容易地從包含有機溶劑的混合溶液(例如在溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物之製備程序中的蒸汽汽提程序所產生的廢液)分離和回收該有機溶劑。

【0015】本發明亦提供一種有機溶劑分離系統，其可進行上述之分離有機溶劑的方法。

技術方案

【0016】根據本發明之一方面，提供一種將有機溶劑分離出來的方法，其包含以下步驟：獨立地進行將包含有機溶劑和高沸點化合物A的第一混合溶液引入第一蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑，並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物A的第一餾分排出至該塔的底部之程序(步驟1-1)；以及將包含有機溶劑和高沸點化合物B的第二混合溶液引入至第二蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑，並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物B的第二餾分排出至該塔的底部之程序(步驟1-2)(步

驟 1)；以及 2)將該第一餾分和該第二餾分引入至第三蒸餾塔中以從該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分，以及從該塔的底部回收包含該高沸點化合物 A 和該高沸點化合物 B 之富含高沸點化合物的餾分(步驟 2)，其中該富含高沸點化合物的餾分包括小於 30 wt% 的未反應芳族乙烯基系單體，該第一混合溶液是從在溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中之蒸汽汽提程序除去聚合物的廢液，而該第二混合溶液是從稀土金屬催化的丁二烯聚合物製備程序中之蒸汽汽提程序除去聚合物的廢液。

【0017】根據本發明之另一方面，提供一種分離系統，其包含：第一蒸餾塔，其包含第一供應管線經配置以在其一側上供應包含有機溶劑和高沸點化合物 A 的第一混合溶液，第一有機溶劑回收管線經配置以在該塔的頂部回收該有機溶劑，以及第一排出管線經配置以在該塔的底部排出包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物 A 的第一餾分；第二蒸餾塔，其包含第二供應管線經配置以在其一側上供應包含有機溶劑和高沸點化合物 B 的第二混合溶液，第二有機溶劑回收管線經配置以在該塔的頂部回收該有機溶劑，以及第二排出管線經配置以在該塔的底部排出包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物 B 的第二餾分；以及第三蒸餾塔，其包含第三供應管線連接至該第一排出管線和該第二排出管線且經配置以在其一側上供應該第一餾分和該第二餾分，塔頂回收管線(overhead recovery line)經配置以在該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分，以及底部回

收管線經配置以在該塔的底部回收包含該高沸點化合物 A 和該高沸點化合物 B 之富含高沸點化合物的餾分。

有利的效果

【0018】關於本發明之分離方法，在從包含有機溶劑的混合溶液(例如，在溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物之製備程序中的蒸汽汽提程序所產生的廢液)分離和回收該有機溶劑中，藉由混合不含有未反應的芳族乙烯基系單體的稀土金屬催化的丁二烯聚合物的製備程序中之蒸汽汽提程序所產生的廢液而分離該有機溶劑，可降低在該混合溶液中的芳族乙烯基系單體的比率，因此該芳族乙烯基系單體的比率可維持至少 30 wt%，即使所排出的富含高沸點化合物餾分中的該有機溶劑之比率降低，結果，可顯著降低有機溶劑的損失率，而不會造成再沸器(reboiler)和輸送管的堵塞現象。

【0019】再者，由於根據本發明之分離方法可藉由將第三蒸餾塔的底部溫度和壓力調節至特定條件而抑制在塔的底部存在的該富含高沸點化合物的餾分中之該芳族乙烯基系單體之間的聚合作用，並且可抑制芳族乙烯基系單體的比率快速增加，因而可抑制再沸器和輸送管的堵塞現象，因此可簡單地進行分離方法。

【圖式簡單說明】

【0020】說明書所附之以下圖式藉由實例示出了本發

明的較佳實例，並且用於使本發明的技術概念與以下給出的本發明之詳細描述一起被進一步理解，因此，本發明不應僅以這些圖式中的內容來解釋。

【0021】[圖1]根據本發明之實施例示意性地說明用於從包含有機溶劑的混合溶液分離和回收該有機溶劑的分離系統。

【0022】[圖2]根據本發明之比較例1示意性說明用於從包含有機溶劑的混合溶液分離和回收該有機溶劑的分離系統。

【0023】[圖3]根據本發明之比較例2示意性說明用於從包含有機溶劑的混合溶液分離和回收該有機溶劑的分離系統。

【0024】[圖4]根據本發明之比較例3示意性說明用於從包含有機溶劑的混合溶液分離和回收該有機溶劑的分離系統。

【實施方式】

【0025】在下文中，將更詳細描述本發明，以使更清楚地理解本發明。

【0026】將理解的是，說明書和申請專利範圍中使用的語詞或術語不應被解讀為常用詞典中定義的意義。將進一步理解的是，基於發明人可以適當定義語詞或術語之意義的原理，語詞或術語的意義應被解讀為與相關技藝和本發明之技術構想的內文中意義一致，以最佳地解釋本發

明。

【0027】除非特別聲明，否則本發明中所使用的術語和測量方法可被定義如下。

【0028】[術語]

【0029】本發明中所使用的術語「餾分」是用以區分物質，其中例如，關於第一餾分和第二餾分，組成各個餾分的成分是不同的。

【0030】本發明中所使用的術語「富含餾分 (rich fraction)」是代表由幾種成分或混合物組成的餾分中含有特定成分的比率高於其他成分的餾分，其中，例如富含有機溶劑的餾分代表在組成該餾分的成分中，含有比其他成分更高比率的有機溶劑之餾分。

【0031】本發明中所使用的術語「有機溶劑」可為選自由正戊烷、正己烷、以及環己烷所組成之群組中的至少一種。具體而言，該有機溶劑可為正己烷。

【0032】本發明中所使用的術語「步驟 1-1」和「步驟 1-2」是組成步驟 1 的程序步驟，其中步驟 1-1 和步驟 1-2 可同時進行且彼此獨立，或是可彼此獨立進行但可依序進行。

【0033】本發明中所使用的術語「bar」代表計示壓力 (gauge pressure)，並且 1 bar 可等於 0.987 atm。

【0034】[測量方法]

【0035】在本發明中，「有機溶劑損失率 (%)」代表包含在富含高沸點化合物的餾分中且被排出的有機溶劑之

量與混合溶液(其中結合第一混合溶液和第二混合溶液)中所包含的有機溶劑的量之比率，其中它可以是經由以下方程式1所計算的值。

【0036】 [方程式1]

有機溶劑損失率(%)=[富含高沸點化合物的餾分中的有機溶劑的量(kg)/混合溶液中的有機溶劑的量(kg)]×100

【0037】 本發明提供一種將有機溶劑分離出來的方法，其可容易地從包含該有機溶劑的混合溶液(例如從溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中的蒸汽汽提程序產生的廢液)分離和回收有機溶劑。

【0038】 再者，本發明之製備方法可容易地從稀土金屬催化的丁二烯聚合物製備程序中的蒸汽汽提程序產生的廢液分離和回收有機溶劑，同時從溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中的蒸汽汽提程序產生的該廢液分離和回收該有機溶劑。

【0039】 根據本發明之實施例，將有機溶劑分離出來的該方法包含以下步驟：獨立地進行將包含有機溶劑和高沸點化合物A的第一混合溶液引入第一蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑，並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物A的第一餾分排出至該塔的底部之程序(步驟1-1)；以及將包含有機溶劑和高沸點化合物B的第二混合溶液引入至第二蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑，並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物B的第二餾分排出至該塔的底部之程序(步驟1-2)(步驟1)；以

及2)將該第一餾分和該第二餾分引入至第三蒸餾塔中以從該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分，以及從該塔的底部回收包含該高沸點化合物A和該高沸點化合物B之富含高沸點化合物的餾分(步驟2)，其中該富含高沸點化合物的餾分包含小於30 wt%的未反應芳族乙烯基系單體。該第一混合溶液是從溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中之蒸汽汽提程序除去聚合物的廢液，而該第二混合溶液是從稀土金屬催化的丁二烯聚合物製備程序中之蒸汽汽提程序除去聚合物的廢液。

【0040】步驟1是分別從第一混合溶液和第二混合溶液分離出包含高沸點化合物A的第一餾分和包含高沸點化合物B的第二餾分，其中其可由從第一混合溶液排出第一餾分的步驟1-1和從第二混合溶液排出第二餾分的步驟1-2組成，並且步驟1-1和步驟1-2可彼此獨立進行。

【0041】此後，將分別詳述步驟1-1和步驟1-2。

【0042】步驟1-1

【0043】步驟1-1是從包含有機溶劑和高沸點化合物A的第一混合溶液回收有機溶劑以及排出包含未回收的有機溶劑和高沸點化合物A的第一餾分之程序，其中其可藉由將該第一混合溶液引入第一蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑，並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物A的第一餾分排出至該塔的底部而進行。

【0044】在本發明中，第一混合溶液可為從如上所述溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中之蒸汽汽提

程序除去聚合物的廢液(殘餘溶液)，並且可包含 95 wt% 或更多的該有機溶劑。

【0045】具體而言，有機溶劑存在下，藉由使用聚合作用起始劑和添加劑(例如極性添加劑)，聚合芳族乙烯基系單體和共軛二烯系單體來製備聚合物溶液，以及藉由分離橡膠顆粒(其是藉由蒸汽汽提該聚合物溶液而形成)和揮發性物質(其包含除了橡膠顆粒之外的有機溶劑)來製備溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物，其中在蒸汽汽提之後獲得的揮發性物質可為第一混合溶液。再者，可進一步從經由蒸汽塔的蒸汽汽提之後所獲得之揮發性物質移除具有沸點比該有機溶劑低的物質，並且在此情況下，第一混合溶液可為這樣的狀態的揮發性物質：在該狀態下，已經從蒸汽汽提後獲得的揮發性物質進一步除去具有沸點比有機溶劑低的物質。

【0046】亦即，第一混合溶液可包含有機溶劑、共軛二烯系單體、該共軛二烯系單體的二聚物和三聚物、芳族乙烯基系單體、該芳族乙烯基系單體的二聚物和三聚物、以及在一些情況下可進一步包含極性添加劑。

【0047】可經由使用第一蒸餾塔的蒸餾來進行步驟 1-1，據此，可將較低沸點物質和高沸點物質分出來，以分別從第一蒸餾塔的頂部和第一蒸餾塔的底部回收和排出。

【0048】亦即，可從第一蒸餾塔的頂部回收有機溶劑和共軛二烯系單體，因而可在聚合作用反應中再利用所回收的有機溶劑和共軛二烯系單體。

【0049】再者，可將未回收的有機溶劑和高沸點化合物排出至第一蒸餾塔的底部，其中高沸點化合物可包含未反應的芳族乙烯基系單體、共軛二烯系單體的二聚物和三聚物、以及芳族二烯基系單體的二聚物和三聚物、並且在一些情況下可進一步包含極性添加劑。

【0050】在此情況下，共軛二烯系單體可包含選自由1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、間戊二烯(piperylene)、3-丁基-1,3-辛二烯、異戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、和2-鹵代-1,3-丁二烯(鹵代表示鹵素原子)所組成之群組中的至少一種，以及可具體地為1,3-丁二烯。

【0051】再者，芳族乙烯基系單體可包含選自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、1-乙烯基萘、4-環己基苯乙烯、4-(對甲基苯基)苯乙烯、1-乙烯基-5-己基萘、3-(2-吡咯烷基)乙基)苯乙烯、4-(2-吡咯烷基-乙基)苯乙烯和3-(2-吡咯烷基-1-甲基乙基)苯乙烯所組成之群組中的至少一種，並且可具體地為苯乙烯。

【0052】再者，聚合作用起始劑可包含選自由甲基鋰、乙基鋰、丙基鋰、正丁基鋰、三級丁基鋰、己基鋰、正癸基鋰、二級辛基鋰、苯基鋰、1-萘基鋰、n-eicosilium、4-丁基苯基鋰、4-甲苯基鋰、環己基鋰、3,5-二正庚基環己基鋰、4-環戊基鋰、萘基鈉、萘基鉀、烷氧基鋰、烷氧基鈉、烷氧基鉀、磷酸鋰、磷酸鈉、磷酸鉀、鹽胺鋰、鹽胺鈉、鹽胺鉀、異丙基鹽胺鋰所組成之群組中

的至少一種，並且可具體地為正丁基鋰。

【0053】再者，極性添加劑可包含選自由四氫呋喃、二四氫呋喃丙烷、乙醚、環戊醚、二丙醚、乙烯二甲醚、二乙二醇、二甲醚、二級丁氧基乙氧基乙烷、雙(3-二甲基胺基乙基)醚、(二甲基胺基乙基)乙基醚、三甲胺、三乙胺、三丙胺和四甲基乙二胺所組成之群組中的至少一種。

【0054】步驟 1-2

【0055】步驟 1-2 為從包含該有機溶劑和高沸點化合物 B 的第二混合溶液回收有機溶劑並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物 B 的第二餾分排出之程序，其中其可藉由第二混合溶液引入至第二蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑並且將包含該未回收的有機溶劑和該高沸點化合物 B 的第二餾分排出至該塔的底部來進行。

【0056】在本發明中，第二混合溶液可為從如上所述稀土金屬催化的丁二烯聚合物製備程序中之蒸汽汽提程序除去聚合物的廢液(殘餘溶液)，並且可包含 95 wt% 或更多的該有機溶劑。

【0057】具體而言，在有機溶劑中含稀土金屬的催化劑組合物存在下，藉由聚合共軛二烯系單體來製備聚合物溶液，以及藉由分離橡膠顆粒(其是藉由蒸汽汽提該聚合物溶液而形成)和包含除了橡膠顆粒之外的有機溶劑之揮發性物質來製備稀土金屬催化的丁二烯聚合物，其中蒸汽汽提之後所獲得之該揮發性物質可為第二混合溶液。第二混合溶液可包含有機溶劑、共軛二烯系單體、以及該共軛

二烯系單體的二聚物和三聚物。

【0058】可經由使用第二蒸餾塔的蒸餾來進行步驟1-2，據此，可將較低沸點物質和高沸點物質分離出來以分別從第二蒸餾塔的頂部回收並且排出至第二蒸餾塔的底部。

【0059】亦即，可從第二蒸餾塔的頂部回收有機溶劑和共軛二烯系單體，並且可在聚合作用反應中再利用該回收的有機溶劑和共軛二烯系單體。

【0060】再者，可將未回收的有機溶劑和高沸點化合物排出至第二蒸餾塔的底部，其中高沸點化合物可包含共軛二烯系單體的二聚物和三聚物。

【0061】在此情況下，共軛二烯系單體可與上述相同。

【0062】再者，在本發明中，包含稀土金屬的催化劑組成物包含含有稀土金屬的化合物，並且可進一步包含烷化劑、鹵化物和共軛二烯系單體中的至少一種。

【0063】具體而言，含有稀土金屬的化合物可包含原子序數為57至71的稀土金屬(例如鐳、釹、鈾、釷或鐳)之至少一種化合物，可包含含有上述稀土金屬的羧酸鹽(例如，乙酸釹、丙烯酸釹、甲基丙烯酸釹、葡萄糖酸釹、檸檬酸釹、富馬酸釹、乳酸釹、馬來酸釹、草酸釹、2-乙基己酸釹或新癸酸釹)；含有上述稀土金屬的有機磷酸酯(例如，磷酸二丁酯釹、磷酸二戊酯釹、磷酸二己酯釹、磷酸二庚酯釹、磷酸二辛酯釹、磷酸雙(1-甲基

庚基)酯釹、磷酸二(2-乙基己基)酯釹或磷酸二癸酯釹)；含有上述稀土金屬的有機膦酸酯(例如，膦酸丁酯釹、膦酸戊酯釹、膦酸己酯釹、膦酸庚酯釹、膦酸辛酯釹、膦酸(1-甲基庚基)酯釹、膦酸(2-乙基己基)酯釹、膦酸癸酯釹、膦酸十二烷基酯釹或膦酸十八烷基酯釹)；含有上述稀土金屬的有機次膦酸酯(例如，次膦酸丁酯釹、次膦酸戊酯釹、次膦酸己酯釹、次膦酸庚酯釹、次膦酸辛酯釹、次膦酸(1-甲基庚基)酯釹或次膦酸(2-乙基己基)酯釹)；含有上述稀土金屬的胺甲酸酯(carbamate)(例如，胺甲酸二甲酯釹、胺甲酸二乙酯釹、胺甲酸二異丙酯釹、胺甲酸二丁酯釹或胺甲酸二苯基酯釹)；含有上述稀土金屬的二硫代胺甲酸酯(dithiocarbamate)(例如，二硫代胺甲酸二甲酯釹、二硫代胺甲酸二乙酯釹、二硫代胺甲酸二異丙酯釹或二硫代胺甲酸二丁酯釹)；含有上述稀土金屬的黃原酸酯(xanthate)(例如，黃原酸甲酯釹、黃原酸乙酯釹、黃原酸異丙酯釹、黃原酸丁酯釹或黃原酸苯基酯釹)；含有上述稀土金屬的 β -二酮(β -diketonate)(例如，乙醯丙酮釹(neodymium acetylacetonate)、三氟乙醯丙酮釹(neodymium trifluoroacetylacetonate)、六氟乙醯丙酮釹(neodymium hexafluoroacetylacetonate)或苯甲醯丙酮釹(neodymium benzoylacetonate))；含有上述稀土金屬的烷氧化物或芳基氧化物(例如，甲醇釹(neodymium methoxide)、乙醇釹(neodymium ethoxide)、異丙醇釹(neodymium isopropoxide)、苯氧釹(neodymium phenoxide)或壬基苯氧

化釹(neodymium nonylphenoxide)；含有上述稀土金屬的鹵化物或偽鹵化物(例如，氟化釹、氯化釹、溴化釹、碘化釹、氰化釹、氰酸釹、硫氰酸釹或疊氮化釹)；含有上述稀土金屬的氧鹵化物(例如，氧氟化釹、氧氯化釹或氧溴化釹)；或包含至少一個稀土元素-碳鍵之含有上述稀土金屬的有機鏷系元素化合物(organolanthanide)(例如， Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 CpLnCl_2 、 CpLn (環辛四烯)、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnR}$ 、 LnR_3 、 $\text{Ln}(\text{allyl})_3$ 、或 $\text{Ln}(\text{allyl})_2\text{Cl}$ ，其中Ln代表稀土金屬元素，R代表烴基(hydrocarbyl)基團)，並且可包含它們中的任何一種或是其二種或更多種的混合物。

【0064】具體而言，含有稀土金屬的化合物可包含選自由以下所組成之群組中的至少一種： $\text{Nd}(\text{己酸 2-乙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2,2-二甲酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2,2-二乙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2,2-二丙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2,2-二丁酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2,2-二己酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2,2-二辛酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-乙基-2-丙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-乙基-2-丁酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-乙基-2-己酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-丙基-2-丁酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-丙基-2-己酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-丙基-2-異丙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-丁基-2-己酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-己基-2-辛酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{癸酸 2-二級丁酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{辛酸 2,2-二乙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{辛酸 2,2-二丙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{辛酸 2,2-二丁酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{辛酸 2,2-二己酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{辛酸 2-乙基-2-丙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{辛酸 2-乙基-2-己酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{壬酸 2,2-二乙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{壬酸 2,2-二丙酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{壬酸 2,2-二丁酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{壬酸 2,2-二己酯})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{壬酸 2-乙基-2-丙酯})_3$ 、以及 $\text{Nd}(\text{壬酸 2-乙基-2-己酯})_3$ 。

【0065】可以沒有特別限制地使用烷基化劑，只要在製備丁二烯系聚合物期間通常將其作為烷基化劑即可，並且例如可為可溶於聚合作用溶劑中並含有金屬-碳鍵的有機金屬化合物，例如有機鋁化合物、有機鎂化合物或有機鋰化合物。

【0066】具體而言，有機鋁化合物可包含鋁氧烷(aluminoxane)例如甲基鋁氧烷(methylaluminoxane, MAO)、改質的甲基鋁氧烷(modified methylaluminoxane, MMAO)、乙基鋁氧烷、正丙基鋁氧烷、異丙基鋁氧烷、丁基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、正戊基鋁氧烷、新戊基鋁氧烷、正己基鋁氧烷、正辛基鋁氧烷、2-乙基己基鋁氧烷、環己基鋁氧烷、1-甲基環戊基鋁氧烷、苯基鋁氧烷、或2,6-二甲基苯基鋁氧烷；烷基鋁(alkylaluminum)例如三甲基鋁、三乙基鋁、三正丙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁、三二級丁基鋁、三戊基鋁、三己基鋁、三環己基鋁、或三辛基鋁；二烴基氫化鋁(dihydrocarbylaluminum hydride)例如二乙基氫化鋁、二正丙基氫化鋁、二異丙基氫化鋁、二正丁基氫化鋁、二異丁基氫化鋁(diisobutylaluminum hydride, DIBAH)、二正辛基氫化鋁、二苯基氫化鋁、二對甲苯基氫化鋁、二苳基氫化鋁、苯基乙基氫化鋁、苯基正丙基氫化鋁、苯基異丙基氫化鋁、苯基正丁基氫化鋁、苯基異丁基氫化鋁、苯基正辛基氫化鋁、對甲苯基乙基氫化鋁、對甲苯基正丙基氫化鋁、對甲苯基異丙基氫化鋁、對甲苯基正丁基氫化

鋁、對甲苯基異丁基氫化鋁、對甲苯基正辛基氫化鋁、苳基乙基氫化鋁、苳基正丙基氫化鋁、苳基異丙基氫化鋁、苳基正丁基氫化鋁、苳基異丁基氫化鋁或苳基正辛基氫化鋁；以及烴基二氫化鋁(hydrocarbylaluminum dihydride)例如乙基二氫化鋁、正丙基二氫化鋁、異丙基二氫化鋁、正丁基二氫化鋁、異丁基二氫化鋁或正辛基二氫化鋁。

【0067】有機鎂化合物可包含烷基鎂化合物，例如二乙基鎂、二正丙基鎂、二異丙基鎂、二丁基鎂、二己基鎂、二苯基鎂或二苳基鎂，並且有機鋰化合物可包含烷基鋰化合物，例如正丁基鋰。

【0068】鹵化物沒有特別限制，但是例如可包含元素鹵素、鹵間化合物、鹵化氫、有機鹵化物、非金屬鹵化物、金屬鹵化物或有機金屬鹵化物。

【0069】元素鹵素可包含氟、氯、溴或碘。

【0070】再者，鹵間化合物(interhalogen compound)可包含一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘、五氟化碘、一氟化碘或三氟化碘。

【0071】再者，鹵化氫可包含氟化氫、氯化氫、溴化氫或碘化氫。

【0072】再者，有機鹵化物可包含二級丁基氯(t-BuCl)、二級丁基溴、烯丙基氯(allyl chloride)、烯丙基溴、苳基氯、苳基溴、氯二苯甲烷、溴二苯甲烷、三苯甲基氯、三苯甲基溴、二氯化亞苯(benzylidene chloride)、

二溴化亞苯(benzyliene bromide)、甲基三氯矽烷、苯基三氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二苯基二氯矽烷、三甲基氯矽烷(trimethylchlorosilane, TMSCl)、苯甲醯氯、苯甲醯溴、丙醯氯、丙醯溴、氯甲酸甲酯、溴甲酸甲酯、碘甲烷、二碘甲烷、三碘甲烷(也稱為「碘仿」)、四碘甲烷、1-碘丙烷、2-碘丙烷、1,3-二碘丙烷、二級丁基碘、2,2-二甲基-1-碘丙烷(也稱為「新戊基碘」)、烯丙基碘、碘苯、苄基碘、二苯基甲基碘、三苯基甲基碘、亞苄基碘(benzylidene iodide)(也稱為「碘化苯(benzal iodide)」)、三甲基矽碘化物、三乙基矽碘化物、三苯基矽碘化物、二甲基二碘矽烷、二乙基二碘矽烷、二苯基二碘矽烷、甲基三碘矽烷、乙基三碘矽烷、苯基三碘矽烷、苯甲醯碘、丙醯碘或碘甲酸甲酯。

【0073】再者，非金屬鹵化物可包含三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、氯氧化磷(phosphorous oxychloride)、氟溴化磷、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氟化矽、四氯化矽(SiCl_4)、四溴化矽、三氯化砷、三溴化砷、四氯化硒、四溴化硒、四氯化碲、四溴化碲、四碘化矽、三碘化砷、四碘化碲、三碘化硼、三碘化磷、氧碘化磷或四碘化硒。

【0074】再者，金屬鹵化物可包含四氯化錫、四溴化錫、三氯化鋁、三溴化鋁、三氯化銻、五氯化銻、三溴化銻、三氟化鋁、三氯化鎳、三溴化鎳、三氟化鎳、三氯化鈮、三溴化鈮、三氟化鈮、四氯化鈦、四溴化鈦、二氯化

鋅、二溴化鋅、二氟化鋅、三碘化鋁、三碘化鎂、三碘化銻、四碘化鈦、二碘化鋅、四碘化鎳、四碘化錫、二碘化錫、三碘化銻或二碘化鎂。

【0075】再者，有機金屬鹵化物可包含二甲基氯化鋁、二乙基氯化鋁、二甲基溴化鋁、二乙基溴化鋁、二甲基氟化鋁、二乙基氟化鋁、甲基二氯化鋁(methylaluminum dichloride)、乙基二氯化鋁、甲基二溴化鋁、乙基二溴化鋁、甲基二氟化鋁、乙基二氟化鋁、倍半氯化甲基鋁(methylaluminum sesquichloride)、倍半氯化乙基鋁(ethylaluminum sesquichloride, EASC)、倍半氯化異丁基鋁(isobutylaluminum sesquichloride)、甲基氯化鎂、甲基溴化鎂、乙基氯化鎂、乙基溴化鎂、正丁基氯化鎂、正丁基溴化鎂、苯基氯化鎂、苯基溴化鎂、苄基氯化鎂、三甲基氯化錫、三甲基溴化錫、三乙基氯化錫、三乙基溴化錫、二二級丁基二氯化錫、二二級丁基二溴化錫、二正丁基二氯化錫、二正丁基二溴化錫、三正丁基氯化錫、三正丁基溴化錫、甲基碘化鎂、二甲基碘化鋁、二乙基碘化鋁、二正丁基碘化鋁、二異丁基碘化鋁、二正辛基碘化鋁、甲基二碘化鋁、乙基二碘化鋁、正丁基二碘化鋁、異丁基二碘化鋁、倍半碘化甲基鋁(methylaluminum sesquiiiodide)、倍半碘化乙基鋁(ethylaluminum sesquiiiodide)、倍半碘化異丁基鋁(isobutylaluminum sesquiiiodide)、乙基碘化鎂、正丁基碘化鎂、異丁基碘化鎂、苯基碘化鎂、苄基碘化鎂、三甲基碘化錫、三乙基碘

化錫、三正丁基碘化錫、二正丁基二碘化錫或二二級丁基二碘化錫。

【0076】再者，包含在催化劑組成物中的共軛二烯系單體可與上述相同。

【0077】步驟2是從第一餾分和第二餾分將富含有機溶劑的餾分和富含高沸點化合物的餾分分離出來之步驟，其中將該第一餾分和該第二餾分引入至第三蒸餾塔中以從該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分，以及從該塔的底部回收富含高沸點化合物的餾分，富含高沸點化合物的餾分可含有包含該高沸點化合物A和該高沸點化合物B。

【0078】在將該第一餾分 and 該第二餾分引入至該第三蒸餾塔中之前，可混合該第一餾分和該第二餾分。

【0079】在進行步驟2的期間，該第三蒸餾塔的底部溫度和壓力分別被調節為小於100℃和小於0.4 bar，並且可具體地分別被調節為70℃以上至小於100℃的範圍和0.05 bar以上至小於0.4 bar的範圍。更具體而言，第三蒸餾塔的底部溫度可在90℃以上至小於100℃的範圍中且壓力可在0.15 bar以上至小於0.4 bar的範圍中，例如，溫度可在95℃以上至小於100℃的範圍中且壓力可在0.15 bar以上至小於0.35 bar的範圍中。

【0080】再者，富含高沸點化合物的餾分可包含30 wt%或更少的未反應芳族乙烯基系單體。在本文中，富含高沸點化合物的餾分中之未反應芳族乙烯基系單體的量比率代表在第三蒸餾塔的底部之芳族乙烯基系單體的組成物

比率，其中其可藉由如上所述調節第三蒸餾塔的底部溫度和壓力來控制。

【0081】具體而言，根據第三蒸餾塔的底部溫度和壓力，控制從富含高沸點化合物的餾分所分離和回收的富含有機溶劑的餾分的量，因而可影響富含高沸點化合物的餾分中的有機溶劑之比率，因此，可改變富含高沸點化合物的餾分中的未反應芳族乙烯基系單體的比率。例如，如果所回收之富含有機溶劑的餾分的量增加，則富含高沸點化合物的餾分中的有機溶劑的比率將相對降低，組成富含高沸點化合物的餾分之其他成分的比率將增加和富含高沸點化合物的餾分中之有機溶劑的比率已降低一樣，據此，未反應芳族乙烯基系單體的比率將增加。

【0082】如果在第三蒸餾塔的底部溫度為100℃或更高或富含高沸點化合物的餾分中之未反應芳族乙烯基系單體的量超過30 wt%的情況下，未反應芳族乙烯基系單體之間可能進行聚合作用，因而與第三蒸餾塔之底部連接的再沸器和輸送管堵塞的問題。

【0083】亦即，由於根據本發明之實施例的分離方法可藉由調節第三蒸餾塔的底部之條件為如上所述而抑制富含高沸點化合物的餾分中之未反應芳族乙烯基系單體之間的聚合作用發生，且再者可將富含高沸點化合物的餾分中之未反應芳族乙烯基系單體的比率調節至小於預定比率以亦抑制因未反應芳族乙烯基系單體之比率增加而造成的未反應芳族乙烯基系單體之間的聚合作用發生，可抑制連接

至第三蒸餾塔之底部的再沸器和輸送管的堵塞現象，因此，這在經濟上是有利的，因為可防止由於堵塞現象引起的程序中斷。

【0084】再者，除了第三分餾塔中的有機溶劑之比率之外，由於根據本發明之實施例的分離方法可藉由經將第一餾分和第二餾分一起引入至相同的第三蒸餾塔中以分離富含有機溶劑的餾分和富含高沸點化合物的餾分來降低未反應芳族乙烯基系單體的比率，因而由於富含高沸點化合物的餾分中之有機溶劑的比率降低造成未反應芳族乙烯基系單體的比率增加趨勢可能緩慢，並且該分離方法可因而免除富含高沸點化合物的餾分中之未反應芳族乙烯基系單體的比率增加而引起的問題，因此，可回收更多的有機溶劑，並且可降低富含高沸點化合物的餾分中所包含和排出的有機溶劑之損失率。

【0085】富含有機溶劑的餾分可包含90 wt%或更多，特別是95 wt%或更多，且更特別是100 wt%的有機溶劑。亦即，藉由根據本發明的分離方法從混合溶液中分離並回收之富含有機溶劑的餾分可主要由該有機溶劑組成。因此所回收的有機溶劑可被再使用於聚合作用反應中。

【0086】再者，富含高沸點化合物的餾分包含高沸點化合物A和高沸點化合物B作為主要成分，但可包含一部分的該有機溶劑。

【0087】關於藉由分離廢液(其是從習知的溶液聚合化苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中的蒸汽汽提程序所排

出)而排出的富含高沸點化合物的餾分，由於該程序經設計使得富含高沸點化合物的餾分包含 60 wt% 或更多的高比率之有機溶劑以防止再沸器和輸送管的堵塞現象，因而有機溶劑損失率為高。然而。根據本發明之實施例的分離方法可將芳族乙烯基系單體的比率維持在小於 30 wt%，即使藉由混合第二混合溶液(作為從稀土金屬催化的丁二烯聚合物製備程序中之蒸汽汽提程序所排出的廢液)和第一混合溶液(作為從溶液聚合化苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中之蒸汽汽提程序所排出的廢液)並且將其彼此分離而降低富含高沸點化合物的餾分中之有機溶劑的比率，因此，根據本發明之分離方法可更加沒有再沸器和輸送管堵塞現象造成的問題。

【0088】因此，根據本發明之實施例的分離方法所獲得的富含高沸點化合物的餾分可包含 40 wt% 或更少的有機溶劑，並且富含高沸點化合物的餾分中之該有機溶劑可為小於 1.0 重量份，特別為小於 0.7 重量份，更特別為小於 0.67 重量份或更少與 1.0 重量份的富含高沸點化合物的餾分中之高沸點化合物之比率。

【0089】因此，根據本發明之實施例的分離方法可顯著降低所排出的富含高沸點化合物的餾分中之有機溶劑的比率，而沒有連接至第三蒸餾塔之底部的再沸器和輸送管堵塞現象。

【0090】具體而言，分離方法可具有有機溶劑損失率小於 0.05%。

【0091】在本文中，有機溶劑損失率代表包含在富含高沸點化合物的餾分中且被排出的有機溶劑之量與混合溶液(其中結合第一混合溶液和第二混合溶液)中所包含的有機溶劑的量之比率，其中它可以是經由以下方程式1所計算的值。

【0092】[方程式1]

有機溶劑損失率(%)=[富含高沸點化合物的餾分中的有機溶劑的量(kg)/混合溶液中的有機溶劑的量(kg)]×100

【0093】再者，經由根據本發明之實施例的分離方法分離且回收的有機溶劑的回收率可為99.95%或更高。

【0094】在本文中，有機溶劑的回收率代表回收的有機溶劑之總量與混合溶液(其中結合第一混合溶液和第二混合溶液)中所包含的有機溶劑之量的比率，其中它可以是經由以下方程式2所計算的值。

【0095】[方程式2]

有機溶劑回收率(%)=[回收的有機溶劑之總量(kg)/混合溶液中的有機溶劑之量(kg)]×100

【0096】可使用後續所述之分離系統來進行分離根據本發明之實施例的有機溶劑的方法。

【0097】本發明提供一種有機溶劑分離系統，其能夠藉由最終從第一混合溶液和第二混合溶液分離出富含有機溶劑的餾分和富含高沸點化合物的餾分來進行回收和排出。

【0098】根據本發明之實施例的分離系統包含：第一

蒸餾塔，其包含第一供應管線經配置以在其一側上供應包含有機溶劑和高沸點化合物 A 的第一混合溶液，第一有機溶劑回收管線經配置以在該塔的頂部回收該有機溶劑，以及第一排出管線經配置以在該塔的底部排出包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物 A 的第一餾分；第二蒸餾塔，其包含第二供應管線經配置以在其一側上供應包含有機溶劑和高沸點化合物 B 的第二混合溶液，第二有機溶劑回收管線經配置以在該塔的頂部回收該有機溶劑，以及第二排出管線經配置以在該塔的底部排出包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物 B 的第二餾分；以及第三蒸餾塔，其包含第三供應管線連接至該第一排出管線和該第二排出管線且經配置以在其一側上供應該第一餾分和該第二餾分，塔頂回收管線 (overhead recovery line) 經配置以在該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分，以及底部回收管線經配置以在該塔的底部回收包含該高沸點化合物 A 和該高沸點化合物 B 之富含高沸點化合物的餾分，其中該第三蒸餾塔的底部溫度和壓力可分別為小於 100°C 和小於 0.4 bar。

【0099】此後，將參閱圖 1 詳述分離系統。

【0100】圖 1 根據本發明之實施例示意性說明有機溶劑分離系統能夠藉由最終從第一混合溶液和第二混合溶液分離出富含有機溶劑的餾分和富含高沸點化合物的餾分來進行回收和排出。

【0101】如圖 1 所示，根據本發明之實施例的分離系統 100 包含第一蒸餾塔 10、第二蒸餾塔 20、以及第三蒸餾

塔 30，其中各個蒸餾塔可包含再沸器於該塔的底部以及冷凝器於該塔的頂部。

【0102】第一蒸餾塔 10 進行從包含有機溶劑和高沸點化合物 A 的第一混合溶液回收有機溶劑以及排出含有未回收的有機溶劑和高沸點化合物 A 的第一餾分之程序，其中該第一蒸餾塔 10 可包含第一供應管線 11 經配置以在其一側上供應第一混合溶液、第一有機溶劑回收管線 12 經配置以在該塔的頂部回收有機溶劑、以及第一排出管線 13 經配置以在該塔的底部排出第一餾分。

【0103】第二蒸餾塔 20 進行從包含有機溶劑和高沸點化合物 B 的第二混合溶液回收有機溶劑和排出含有未回收的有機溶劑和高沸點化合物 B 的第二餾分的程序，其中第二蒸餾塔 20 可包含第二供應管線 21 經配置以在其一側上供應第二混合溶液、第二有機溶劑回收管線 22 經配置以在該塔的頂部回收有機溶劑、以及第二排出管線 23 經配置以在該塔的底部排出第二餾分。

【0104】再者，第三蒸餾塔 30 從第一餾分和第二餾分分離和回收富含有機溶劑的餾分和富含高沸點化合物 A 與高沸點化合物 B 之富含高沸點化合物的餾分，其中第三蒸餾塔 30 可包含第三供應管線 31 經配置以在其一側上供應第一餾分和該第二餾分、塔頂回收管線 32 經配置以在該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分、以及底部回收管線 33 經配置以在該塔的底部回收富含高沸點化合物的餾分，其中第三供應管線 31 可連接至第一排出管線 13 和第二排出管線

23。亦即，第一蒸餾塔 10 可藉由第一排出管線 13 而連接至第三蒸餾塔 30，第二蒸餾塔 20 可藉由第二排出管線 23 而連接至第三蒸餾塔 30，以及第一排出管線 13 和第二排出管線 23 各自可在不同管線中連接至第三供應管線 31，或是第二排出管線 23 可連接至第一排出管線 13 以連接至第三供應管線 31。

【0105】此後，根據特定實例，將更詳細描述本發明。然而，僅給出以下實例以更詳細地描述本發明，且本發明的範圍不限於此。

【0106】在以下實例和比較例中，藉由使用商業程序模擬程式 ASPEN PLUS 來模擬本發明的分離方法。程式的內建值和文獻中描述的值用作模擬所需的常數。

【0107】在此情況下，第一混合溶液經設定為包含 1,3-丁二烯、苯乙烯、正己烷、四甲基乙二胺(tetramethylethylenediamine，TMEDA)、乙苯、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、以及 4-二級丁基鄰苯二酚(4-t-butylcatechol，TBC)，以及第二混合溶液經設定為包含 1,3-丁二烯、正己烷、butol、1,3-丁二烯的二聚物和三聚物、以及 4-二級丁基鄰苯二酚。在此情況下，第一混合溶液中之成分對應於溶液聚合化的苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中之蒸汽汽提程序之後所得到的廢液之成分，以及第二混合溶液中之成分對應於稀土金屬催化的丁二烯聚合物的製備程序中之蒸汽汽提程序之後所得到的廢液之成分。

【0108】實例1

【0109】使用如圖1所示之分離系統100來進行從含上述之第一混合溶液和第二混合溶液之混合溶液分離出有機溶劑的程序。

【0110】具體而言，經由第一供應管線11將第一混合溶液供應至第一蒸餾塔10，以在該塔的頂部藉由第一有機溶劑回收管線12回收正己烷並且在該塔的底部藉由第一排出管線13排出包含未回收的正己烷和高沸點化合物A的第一餾分。在此情況下，經由第一有機溶劑回收管線12回收1,3-丁二烯和正己烷，並且高沸點化合物A包含苯乙烯、四甲基乙二胺(tetramethylethylenediamine，TMEDA)、乙苯、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、以及4-二級丁基鄰苯二酚(4-t-butylcatechol，TBC)。

【0111】再者，分別地，經由第二供應管線21將第二混合溶液供應至第二蒸餾塔20以在該塔的頂部藉由第二有機溶劑回收管線22回收正己烷，並且在該塔的底部藉由第二排出管線23排出包含未回收的正己烷和高沸點化合物B之第二餾分。在此情況下，經由第二有機溶劑回收管線22回收1,3-丁二烯和正己烷，並且高沸點化合物B包含butol、1,3-丁二烯的二聚物和三聚物、以及4-二級丁基鄰苯二酚(TBC)。

【0112】此後，經由第三供應管線31將第一餾分和第二餾分供應至第三蒸餾塔30，以藉由塔頂回收管線32回收正己烷並且藉由底部回收管線33回收包含高沸點化合物A

和高沸點化合物B之富含高沸點化合物的餾分。

【0113】在此情況下，第一混合溶液經設定以總流速為73,000 kg/hr(1,3-丁二烯21.8 kg/h、苯乙烯51.0 kg/hr、正己烷72896.2 kg/hr、乙苯9.1 kg/hr、四甲基乙二胺3.6 kg/hr、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物10.9 kg/hr、1,3-丁二烯或苯乙烯的三聚物5.5 kg/hr、以及4-二級丁基鄰苯二酚1.8 kg/hr)和4 bar與55℃供應至第一蒸餾塔10，第二混合溶液經設定以總流速為65,000 kg/hr(1,3-丁二烯19.5 kg/h、正己烷64948.0 kg/hr、butol 16.3 kg/hr、1,3-丁二烯的二聚物7.8 kg/hr、1,3-丁二烯的三聚物5.2 kg/hr、以及4-二級丁基鄰苯二酚3.3 kg/hr)和4 bar與55℃供應至第二蒸餾塔20，以及第一蒸餾塔10、第二蒸餾塔20和第三蒸餾塔30的程序條件經設定為以下表1所示之溫度和壓力。最終，有機溶劑的回收率為99.95%。

【0114】

表 1

類別	第一蒸餾塔		第二蒸餾塔		第三蒸餾塔	
	頂部	底部	頂部	底部	頂部	底部
溫度 (°C)	85	95	85	102	72	98
壓力 (bar)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.15	0.3
排出量 (回收量, kg/hr)	72637.9	362.1	64926.6	73.4	265.9	169.6
正己烷量 (kg/hr)	72606.5	289.7	64903.9	44.1	265.9	67.9
高沸點化 合物量 (kg/hr)	9.5	72.4	3.2	29.4	0	101.8
苯乙烯量比 率(wt%)	0.0098	12.9	0	0	0	27.6
有機溶劑 的量比率 (重量比率)	0.67					

【0115】在表1中，高沸點化合物含苯乙烯、乙苯、四甲基乙二胺、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、4-三級丁基鄰苯二酚、以及butol，有機溶劑的量比率表示最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑與高沸點化合物的量比率，以及總正己烷損失率(%)是藉由上述方程式1所計算的值，其中其具體如下所述。

【0116】

$$\text{總正己烷損失率(\%)} = [(67.9)/(72896.2+64948)] \times 100$$

【 0117】 實例 2

【 0118】 以與實例 1 相同的方式進行實例 2，差別在於將第三蒸餾塔中的溫度和壓力設定為下表 2 所示。

【 0119】

表 2

類別	第一蒸餾塔		第二蒸餾塔		第三蒸餾塔	
	頂部	底部	頂部	底部	頂部	底部
溫度 (°C)	85	95	85	102	70.9	99.8
壓力 (bar)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.1	0.2
排出量 (回收量, kg/hr)	72637.9	362.1	64926.6	73.4	276	159.5
正己烷量 (kg/hr)	72606.5	289.7	64903.9	44.1	276	57.8
高沸點化 合物量 (kg/hr)	9.5	72.4	3.2	29.4	0	101.8
苯乙烯量比 率(wt%)	0.0098	12.9	0	0	0	29.3
有機溶劑 的量比率 (重量比率)	0.57					
總正己烷 損失率(%)	0.042					

【 0120】 在表 2 中，高沸點化合物含苯乙烯、乙苯、四甲基乙二胺、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、4-二級丁基鄰苯二酚、以及 butol，有機溶劑的量比率表示

最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑與高沸點化合物的量比率，以及總正己烷損失率(%)是藉由上述方程式1所計算的值，其中其具體如下所述。

【0121】

總正己烷損失率(%)=[(57.8)/(72896.2+64948)]×100

【0122】 實例3

【0123】 以與實例1相同的方式進行實例3，差別在於將第三蒸餾塔中的溫度和壓力設定為下表3所示。

【0124】

表 3

類別	第一蒸餾塔		第二蒸餾塔		第三蒸餾塔	
	頂部	底部	頂部	底部	頂部	底部
溫度 (°C)	85	95	85	102	74.9	99.2
壓力 (bar)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.05	0.15
排出量 (回收量, kg/hr)	72637.9	362.1	64926.6	73.4	273.9	161.6
正己烷量 (kg/hr)	72606.5	289.7	64903.9	44.1	273.9	59.8
高沸點化 合物量 (kg/hr)	9.5	72.4	3.2	29.4	0	101.8
苯乙烯量比 率(wt%)	0.0098	12.9	0	0	0	28.9
有機溶劑 的量比率 (重量比率)	0.59					
總正己烷 損失率(%)	0.043					

【0125】在表3中，高沸點化合物含苯乙烯、乙苯、四甲基乙二胺、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、4-二級丁基鄰苯二酚、以及butol，有機溶劑的量比率表示最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑與高沸點化合物的量比率，以及總正己烷損失率(%)是藉由上述方程式1所計算的值，其中其具體如下所述。

【0126】

總正己烷損失率(%)=[(59.8)/(72896.2+64948)]×100

【0127】比較例1

【0128】使用如圖2所示之分離系統200進行從上述第一混合溶液分離出有機溶劑的方法。

【0129】具體而言，將第一混合溶液經由第一供應管線111供應至第一蒸餾塔110，以藉由塔頂回收管線112回收正己烷並且藉由底部回收管線113排出包含未回收的正己烷和高沸點化合物A的第一餾分。在此情況下，經由塔頂回收管線112回收1,3-丁二烯和正己烷，以及高沸點化合物A包含苯乙烯、四甲基乙二胺(TMEDA)、乙苯、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物以及4-二級丁基鄰苯二酚(TBC)。

【0130】在此情況下，將第一混合溶液經設定以總流速為73,000 kg/hr (1,3-丁二烯21.8 kg/h、苯乙烯51.0 kg/hr、正己烷72896.2 kg/hr、乙苯9.1 kg/hr、四甲基乙二胺3.6 kg/hr、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物10.9 kg/hr、1,3-丁二烯或苯乙烯的三聚物5.5 kg/hr、以及4-二級丁基鄰苯二酚1.8 kg/hr)和4 bar與55°C供應至第一蒸餾塔110，以及第一蒸餾塔110的程序條件經設定為以下表4所示之溫度和壓力。

【0131】

表 4

類別	第一蒸餾塔	
	頂部	底部
溫度 (°C)	85	95
壓力 (bar)	0.6	0.8
排出量 (回收量, kg/hr)	72637.9	362.1
正己烷量 (kg/hr)	72606.5	289.7
高沸點化合物量 (kg/hr)	9.5	72.4
苯乙烯量比率 (wt%)	0.0098	12.9
有機溶劑的量 比率(重量比率)	4.00	
總正己烷損 失率(%)	0.397	

【 0132 】 在表 4 中，高沸點化合物含苯乙烯、乙苯、四甲基乙二胺、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、以及 4-二級丁基鄰苯二酚，有機溶劑的量比率表示最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑與高沸點化合物的量比率，以及總正己烷損失率(%)是藉由上述方程式 1 所計算的值，其中其具體如下所述。

【 0133 】

總正己烷損失率(%)=[(289.7)/(72896.2)]×100

【 0134 】 比較例 2

【 0135 】 使用如圖 3 所示之分離系統 300 進行從上述第二混合溶液分離出有機溶劑的方法。

【0136】具體而言，將第二混合溶液經由第二供應管線211供應至第二蒸餾塔210，以藉由塔頂回收管線212回收正己烷並且藉由底部回收管線213排出包含未回收的正己烷和高沸點化合物B的第二餾分。在此情況下，經由塔頂回收管線212回收1,3-丁二烯和正己烷，以及高沸點化合物B包含butol、1,3-丁二烯的二聚物和三聚物以及4-二級丁基鄰苯二酚(TBC)。

【0137】在此情況下，將第二混合溶液經設定以總流速為65,000 kg/hr (1,3-丁二烯19.5 kg/h、正己烷64948.0 kg/hr、butol 16.3 kg/hr、1,3-丁二烯的二聚物7.8 kg/hr、1,3-丁二烯的三聚物5.2 kg/hr、以及4-二級丁基鄰苯二酚3.3 kg/hr)和4 bar與55°C供應至第二蒸餾塔210，以及第二蒸餾塔210的程序條件經設定為以下表5所示之溫度和壓力。

【0138】

表 5

類別	第二蒸餾塔	
	頂部	底部
溫度 (°C)	85	102
壓力 (bar)	0.6	0.8
排出量 (回收量, kg/hr)	64926.6	73.4
正己烷量 (kg/hr)	64903.9	44.1
高沸點化合物量 (kg/hr)	3.2	29.4
苯乙烯量比率 (wt%)	0	0
有機溶劑的量 比率(重量比率)	1.5	
總正己烷損 失率(%)	0.068	

【0139】在表5，高沸點化合物包含1,3-丁二烯的二聚物和三聚物、4-二級丁基鄰苯二酚、和butol，有機溶劑的量比率表示最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑與高沸點化合物的量比率，以及總正己烷損失率(%)是藉由上述方程式1所計算的值，其中其具體如下所述。

【0140】總正己烷損失率(%)=[(44.1)/(64948)]×100

【0141】比較例3

【0142】使用如圖4所示之分離系統400進行從上述第一混合溶液分離出有機溶劑的方法。

【0143】具體而言，將第一混合溶液經由供應管線1-1 311供應至蒸餾塔1-1 310，以藉由在塔頂的有機溶劑回

收管線 1-1 312 回收正己烷並且藉由在塔底的排出管線 1-1 313 排出包含未回收的正己烷和高沸點化合物 A-1 的餾分 1-1。在此情況下，經由有機溶劑回收管線 1-1 312 回收 1,3-丁二烯和正己烷，以及高沸點化合物 A-1 包含苯乙烯、四甲基乙二胺 (TMEDA)、乙苯、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物以及 4-二級丁基鄰苯二酚 (TBC)。

【0144】而後，餾分 1-1 經由供應管線 1-2 321 供應至蒸餾塔 1-2 320，以藉由塔頂回收管線 322 回收正己烷並且藉由底部回收管線 323 回收富含高沸點化合物的餾分。

【0145】在此情況下，將第一混合溶液經設定以總流速為 73,000 kg/hr (1,3-丁二烯 21.8 kg/h、苯乙烯 51.0 kg/hr、正己烷 72896.2 kg/hr、乙苯 9.1 kg/hr、四甲基乙二胺 3.6 kg/hr、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物 10.9 kg/hr、1,3-丁二烯或苯乙烯的三聚物 5.5 kg/hr、以及 4-二級丁基鄰苯二酚 1.8 kg/hr) 和 4 bar 與 55°C 供應至蒸餾塔 1-1 310，以及蒸餾塔 1-1 310 和蒸餾塔 1-2 320 的程序條件經設定為以下表 6 所示之溫度和壓力。

【0146】

表 6

類別	蒸餾塔1-1		蒸餾塔1-2	
	頂部	底部	頂部	底部
溫度 (°C)	85	95	72	98
壓力 (bar)	0.6	0.8	0.15	0.3
排出量(回收量, kg/hr)	72637.9	362.1	188.8	173.3
正己烷量(kg/hr)	72606.5	289.7	188.8	100.9
高沸點化合物量 (kg/hr)	9.5	72.4	0	72.4
苯乙烯量比率 (wt%)	0.0098	12.9	0	27.6
有機溶劑的量比率(重量比率)	1.39			
總正己烷損失率 (%)	0.138			

【0147】在表6中，高沸點化合物包含苯乙烯、乙苯、四甲基乙二胺、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、和4-二級丁基鄰苯二酚，有機溶劑的量比率表示最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑與高沸點化合物的量比率，以及總正己烷損失率(%)是藉由上述方程式1所計算的值，其中其具體如下所述。

【0148】

$$\text{總正己烷損失率}(\%) = [(100.9)/(72896.2)] \times 100$$

【0149】比較例4

【0150】以與比較例3相同的方式進行比較例4，差別在於蒸餾塔1-2的頂部和底部溫度經設定如以下表7所示。

然而，重複操作5天之後，由於連接至蒸餾塔1-2之底部的再沸器和輸送管被堵塞，因此停止操作，並且清洗已經堵塞5天的再沸器和輸送管。

【 0151】

表 7

類別	蒸餾塔1-1		蒸餾塔1-2	
	頂部	底部	頂部	底部
溫度 (°C)	85	95	85	110
壓力 (bar)	0.6	0.8	0.6	0.9
排出量(回收量, kg/hr)	72637.9	362.1	241.4	120.7
正己烷量(kg/hr)	72606.5	289.7	241.4	48.3
高沸點化合物量 (kg/hr)	9.5	72.4	0	72.4
苯乙烯量比率 (wt%)	0.0098	12.9	0	38.8
有機溶劑的量比率(重量比率)	0.67			
總正己烷損失率 (%)	0.066			

【 0152】 在表 7 中，高沸點化合物包含苯乙烯、乙苯、四甲基乙二胺、1,3-丁二烯或苯乙烯的二聚物和三聚物、和 4-二級丁基鄰苯二酚，有機溶劑的量比率表示最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑與高沸點化合物的量比率，以及總正己烷損失率(%)是藉由上述方程式 1 所計算的值，其中其具體如下所述。

【 0153】

總正己烷損失率(%)=[(48.3)/(72896.2)]×100

【0154】從表1至7，經確認相較於比較例1至4的分離方法的有機溶劑損失率，根據本發明之實施例的實例1至3的分離方法的有機溶劑損失率顯著降低，而沒有再沸器和輸送管的堵塞現象。

【0155】具體而言，經確認實例1至3的有機溶劑損失率顯著降低至比較例1至4的有機溶劑損失率的11%至72%的程度。

【0156】再者，關於實例1至3，即使富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑的比率相較於比較例1至3顯著降低，苯乙烯比率仍維持在小於30 wt%，亦即相較於1重量份的高沸點化合物，在最終排出的富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑的量為1.0重量份，因此，有機溶劑易於分離，有機溶劑損失率顯著降低，而沒有再沸器和輸送管的堵塞現象。

【0157】在被排出至蒸餾塔之底部的包含芳族乙烯基單體之富含高沸點化合物的餾分中，當芳族乙烯基單體的總量為30 wt%或更多時，單體之間可能發生聚合作用，當蒸餾塔之底部的溫度為100℃或更高時，單體之間可能藉由反應而發生聚合作用，即使富含高沸點化合物的餾分中芳族乙烯基單體的總量小於30 wt%，連接至蒸餾塔之底部的再沸器和輸送管可能因而發生堵塞現象，因此，當應用於工業時，可能會停止程序而造成大量損失。

【0158】因此，為了容易地應用於工業，如同在根據

本發明之實施例的分離方法中那樣，必須將有機溶劑的損失率最小化而沒有再沸器和輸送管的堵塞現象。

【0159】具體而言，關於比較例4，藉由增加蒸餾塔1-2的溫度而增加從塔頂部分離出的有機溶劑的量以使得富含高沸點化合物的餾分中有機溶劑的量相對於1重量份高沸點化合物為0.67重量份，但富含高沸點化合物的餾分中苯乙烯的比率大於30 wt%，因此，連接至蒸餾塔1-2的底部的再沸器和輸送管發生堵塞現象。此外，關於比較例4，儘管將蒸餾塔1-2的操作條件調節為困難的條件，即與實例1相比為高溫，有機溶劑損失率顯著增加至實例1的有機溶劑損失率的135%之程度。

【符號說明】

【0160】

100,200,300,400:分離系統

10,110:第一蒸餾塔

20,210:第二蒸餾塔

30:第三蒸餾塔

310:蒸餾塔1-1

320:蒸餾塔1-2

11,111:第一供應管線

12:第一有機溶劑回收管線

13:第一排出管線

21,211:第二供應管線

22:第二有機溶劑回收管線

23:第二排出管線

31:第三供應管線

32,112,212,322:塔頂回收管線

33,113,213,323:底部回收管線

311:供應管線 1-1

312:有機溶劑回收管線 1-1

313:排出管線 1-1

321:供應管線 1-2

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種將有機溶劑分離出來的方法，該方法包括：

獨立地進行(1-1)將包含有機溶劑和高沸點化合物A的第一混合溶液引入第一蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑，並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物A的第一餾分排出至該塔的底部之程序；以及

(1-2)將包含有機溶劑和高沸點化合物B的第二混合溶液引入至第二蒸餾塔中以從該塔的頂部回收該有機溶劑，並且將包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物B的第二餾分排出至該塔的底部之程序；以及

(2)將該第一餾分和該第二餾分引入至第三蒸餾塔中以從該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分，以及從該塔的底部回收包含該高沸點化合物A和該高沸點化合物B之富含高沸點化合物的餾分，

其中該第一混合溶液是從溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物製備程序中之蒸汽汽提程序除去聚合物的廢液；而該第二混合溶液是從稀土金屬催化的丁二烯聚合物製備程序之蒸汽汽提程序除去聚合物的廢液。

【請求項2】如請求項1的方法，其中該第一混合溶液包括95 wt%或更多的該有機溶劑。

【請求項3】如請求項1的方法，其中該第二混合溶液包括95 wt%或更多的該有機溶劑。

【請求項4】如請求項1的方法，其中該富含高沸點化

合物的餾分包括小於 30 wt% 的未反應芳族乙烯基系單體。

【請求項 5】如請求項 1 的方法，其中在該第三蒸餾塔的底部溫度和壓力分別被調節為小於 100°C 和小於 0.4 bar 之條件下進行該步驟 (2)。

【請求項 6】如請求項 1 的方法，其中在該第三蒸餾塔的底部溫度和壓力分別被調節為 70°C 以上至小於 100°C 的範圍和 0.05 bar 以上至小於 0.4 bar 的範圍之條件下進行該步驟 (2)。

【請求項 7】如請求項 1 的方法，其中該高沸點化合物 A 包括未反應的芳族乙烯基系單體、共軛二烯系單體的二聚物、該共軛二烯系單體之三聚物、芳族乙烯基系單體的二聚物、該芳族乙烯基系單體之三聚物、以及極性添加劑。

【請求項 8】如請求項 1 的方法，其中該高沸點化合物 B 包括共軛二烯系單體的二聚物和該共軛二烯系單體之三聚物。

【請求項 9】如請求項 1 的方法，其中在將該第一餾分和該第二餾分引入至該第三蒸餾塔中之前，混合該第一餾分和該第二餾分。

【請求項 10】如請求項 1 的方法，其中該富含高沸點化合物的餾分包括 40 wt% 或更少的該有機溶劑。

【請求項 11】如請求項 1 的方法，其中相對於該富含高沸點化合物餾分中的 1 重量份的該高沸點化合物，該富含高沸點化合物餾分中所含之該有機溶劑之比率為小於

1.0重量份。

【請求項12】如請求項1的方法，其中該分離方法的有機溶劑損失率小於0.05%。

【請求項13】一種有機溶劑分離系統，其包括：

第一蒸餾塔，其包含第一供應管線經配置以在其一側上供應包含有機溶劑和高沸點化合物A的第一混合溶液，第一有機溶劑回收管線經配置以在該塔的頂部回收該有機溶劑，以及第一排出管線經配置以在該塔的底部排出包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物A的第一餾分；

第二蒸餾塔，其包含第二供應管線經配置以在其一側上供應包含有機溶劑和高沸點化合物B的第二混合溶液，第二有機溶劑回收管線經配置以在該塔的頂部回收該有機溶劑，以及第二排出管線經配置以在該塔的底部排出包含未回收的有機溶劑和該高沸點化合物B的第二餾分；以及

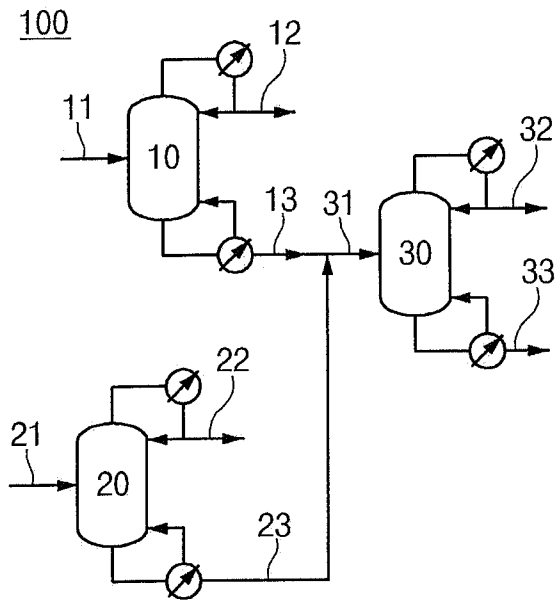
第三蒸餾塔，其包含第三供應管線連接至該第一排出管線和該第二排出管線且經配置以在其一側上供應該第一餾分和該第二餾分，塔頂回收管線(overhead recovery line)經配置以在該塔的頂部回收富含有機溶劑的餾分，以及底部回收管線經配置以在該塔的底部回收包含該高沸點化合物A和該高沸點化合物B之富含高沸點化合物的餾分。

【請求項14】如請求項13的有機溶劑分離系統，其中該第二排出管線連接至該第一排出管線，以連接至該第三供應管線。

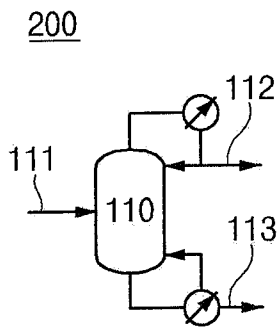
【請求項15】如請求項13的有機溶劑分離系統，其中

該第三蒸餾塔的底部溫度和壓力分別為小於 100℃ 和小於 0.4 bar。

【發明圖式】

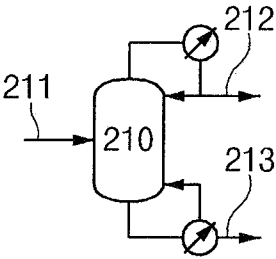


【圖 1】



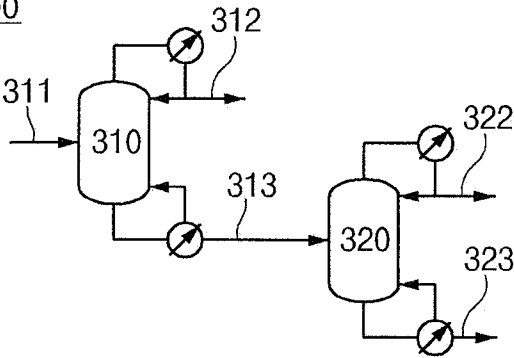
【圖 2】

300



【圖 3】

400



【圖 4】