

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F279/02

C08F112/08

C08F 6/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92101588.7

[45]授权公告日 2000年10月4日

[11]授权公告号 CN 1057101C

[22]申请日 1992.2.8 [24]颁证日 2000.5.25

[21]申请号 92101588.7

[30]优先权

[32]1991.2.11 [33]US [31]653,529

[32]1991.2.11 [33]US [31]653,210

[32]1991.2.11 [33]US [31]653,528

[32]1991.2.8 [33]US [31]652,688

[73]专利权人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 乔斯·M·索萨 斯坦·贝塞尔特

[56]参考文献

US3884766 1975.5.20 B01D3/02

US3886049 1975.5.27 B01D3/02

US4857587 1989.8.15 C08L51/04

审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 张恒康

权利要求书 4 页 说明书 5 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 减少循环流中的聚合抑制剂

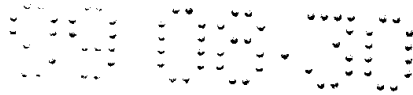
[57]摘要

本申请披露在单乙烯基芳烃化合物如苯乙烯的聚合过程中从产品流中除去不需要的高沸点挥发组分的方法和装置。该方法包括使用热交换器、脱挥发器和过滤床。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种连续聚合单乙烯基芳烃化合物的方法，该方法包括以下步骤：
使单乙烯基芳族单体流在反应器系统中处于聚合条件下；
- 5 在反应器系统中进行第一脱挥发分过程，使上述物流中至少一个挥发性化合物馏分与固体和非挥发性液态化合物分离，形成部分纯化流；
将所述至少一个挥发物馏分在冷凝器中冷凝，然后从中除去不需要的化合物以形成净化的循环冷凝液；
将该净化的循环冷凝液循环回所述反应器系统中；
- 10 使所述部分纯化流在第一脱挥发器中进行第二脱挥发分过程，并在第二脱挥发器中进行一个附加的脱挥发分过程，从而从所述部分纯化流中分离出一个附加的挥发化合物馏分，形成纯化流，所述第一和第二脱挥发器中的压力保持在 0.13-1.33KPa，流体温度保持在 226.7℃，并且第二脱挥发器压力低于第一脱挥发器压力；
- 15 将上述附加的挥发化合物馏分从所述工艺过程中除去；和
使所述聚合物的纯化流流到最终处理系统。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中通过与每个脱挥发器相连的受控加热元件来保持所述脱挥发器中的温度。
3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于它进一步包括从聚合反应器系统中的
20 聚合和未聚合的单乙烯基芳烃的工艺流中除去主要选自酸、氧化物、醌和酚的不需要物质的方法：
使所述工艺流至少经受一个脱挥发分过程，过程中压力低于大气压，温度足以在所述的工艺流中沸腾出大部分所需的低沸点挥发物，包括未反应单体和乙基苯；
- 25 冷凝该所需的挥发物并将其返回到所述的聚合反应器系统；
使所述的工艺流经第二脱挥发分过程，其压力显著低于所述的第一脱挥发分过程，其温度足以从所述工艺流中蒸发出不需要的高沸点挥发物；和
冷凝所述不需要的挥发物并将其除去。
4. 根据权利要求 3 的方法，还包括在所述冷凝挥发物返回到所述反应器系统
30 之前，在吸收剂过滤介质中过滤所述冷凝的挥发物以除去不需要的挥发物的附加步骤。
5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于它进一步包括净化从单乙烯基芳烃化



合物聚合工艺流中分出的循环流，所述的循环流包括未反应单体、乙基苯、聚合引发剂、抗氧剂、酸、醌、酚和氧化物：

使所述工艺流经历至少一个脱挥发分过程，该过程的温度和压力足以沸腾出所述流中主要部分的低沸点挥发物；

5 冷凝所述低沸点组分成为循环流，然后在过滤材料上过滤所述冷凝循环流由此除去不需要的组分；

将所述过滤循环流返回到所述聚合工艺中；

使上述来自至少一个脱挥发分步骤的工艺流经历脱挥发分条件高于以前脱挥发分过程的最终脱挥发分过程以蒸发出其中的不必要的高沸点挥发物；和

10 除去和冷凝所述不需要的挥发物并将其处理。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述各脱挥发分过程是在基本相同的温度但不同真空值的条件下进行的。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征还在于该方法中：

由单乙烯基芳烃单体流通过在反应器系统聚合产生产品流；

15 在仅仅足以基本蒸发挥发物组分的温度和压力下让产品在所述反应器中沸腾出挥发物来控制所述反应器中的反应温度；

从所述反应器中除去所述蒸发的挥发物；

部分冷凝所述挥发物以从高沸点挥发物中分离出低沸点挥发物；

将冷凝的高沸点挥发物返回到所述反应器；

20 将所述低沸点挥发物送去分离冷凝和过滤系统中；

在所述的产品流中使至少一种挥发化合物馏分与固体和不挥发液体化合物分离以形成部分纯化流；

在所述冷凝系统中冷凝所述至少一种挥发物馏分并随后在所述过滤系统中除去不需要的化合物以形成净化循环冷凝物；

25 循环所述净化冷凝物回到所述反应器系统；

让所述部分净化流通过真空度高于前一脱挥发分过程的附加脱挥发分过程，由此从所述流中分离附加的挥发物馏分并形成净化流；

从所述工艺中除去所述附加的挥发化合物馏分；和

使净化的聚合物流流至最后处理系统。

30 8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述的方法还包括在所述脱挥发器中的第一次挥发分过程，而所述的附加的挥发化合物馏分是在第二脱挥发器中得到的。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中通过与每个所述脱挥发器相连的受控加热元



件来维持所述脱挥发器中的温度。

10. 根据权利要求 7 的方法, 其特征在于它进一步包括从聚合反应器系统中聚合和未聚合单乙烯基芳烃的工艺流中除去主要选自酸、氧化物、醌和酚的不需要的物质:

5 使所述工艺流经受至少一个在所述聚合反应器系统中的脱挥发分过程, 其中压力低于大气压, 温度足以沸腾出在所述工艺流中的大部分挥发物, 包括未反应的单体和乙基苯;

在所述反应器外部分冷凝所述蒸发的挥发物以主要冷凝需要的挥发物, 然后将其返回到所述聚合反应器系统;

10 传递所述剩余挥发物至冷凝和过滤循环系统;

使所述工艺流在所述反应器外的分离的脱挥发器中经受第一和第二脱挥发分过程, 分离的脱挥发器中的温度和压力足以蒸发所述工艺流中的需要和不需要的挥发物, 和

15 冷凝所述不需要的挥发物并将其除去, 而将需要的挥发物循环回到反应器系统。

11. 根据权利要求 10 的方法, 还包括在过滤和循环系统中在吸附过滤介质上过滤所述冷凝的需要挥发物的附加步骤, 以使所述冷凝挥发物返回到反应器系统之前除去不需要的物质。

20 12. 根据权利要求 7 的方法, 其特征在于它进一步包括净化从单乙烯基芳烃聚合工艺流分出的循环流, 所述循环流包括未反应单体, 乙基苯, 聚合引发剂, 抗氧化剂, 酸, 醌, 酚和氧化物:

使聚合反应器内部的工艺流经受至少一个脱挥发分过程, 该过程的温度和压力足以从所述流中沸腾出大部分的低沸点挥发物;

25 在反应器使所述低沸点组部分冷凝成循环流, 将冷凝物返回到反应器, 然后在过滤材料上过滤剩余挥发物以除去不需要的组分;

将所述过滤后的循环流送回到聚合工艺中;

使来自所述反应器在所述工艺经受至少一个中间脱挥发分过程;

使来自所述中间脱挥发分过程的所述工艺流经受脱挥发分条件比前一脱挥发分过程高的最后脱挥发分过程, 以蒸发其中的高沸点不需要的挥发物; 和

30 排除并冷凝所述不需要的挥发物并将其处理。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述的各脱挥发分过程是在基本相同的温度但不同真空值的条件下进行的。

14. 净化聚合方法中单乙烯基芳烃流的设备, 该设备包括:

适于聚合单体单乙烯基芳烃原料的单乙烯基芳烃聚合反应器系统;

说明书

减少循环流中的聚合抑制剂

5 本发明涉及如单乙烯基芳烃化合物之类单体的聚合方法，单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和环上取代苯乙烯、尤其是，涉及从聚合系统的循环分系统中除去酸物质和其它不需要的化合物的方法和设备。

在聚合物领域中，最广泛制造的聚合物类之一是包括聚合的如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和环上取代苯乙烯之类的单乙烯基芳烃化合物的聚合物。该类中，最普
10 通的成员是标准聚苯乙烯、橡胶改性的聚苯乙烯(常称为高冲击聚苯乙烯或者HIPS)。

在聚合苯乙烯单体成聚苯乙烯或HIPS的连续方法中，进行聚合的一般方法是通过使用聚合引发剂如叔丁基过氧苯甲酸酯和二苄基过氧化物。使用所述引发剂的一个缺点是使用这些引发剂的聚合方法的付产品是酸分解付产物如苯甲酸。当
15 它与未反应单体循环返回到聚合反应器时，该酸性物质会与引发剂反应，结果抑制了进一步的聚合。

处理该问题的一个方法披露在 Sosa 等的美国专利 4857587 中，该文献的全部内容引入到本申请中做参考用。在 Sosa 的专利中，通过循环处理容器循环未反应单体以除去酸性物质。该容器一般含有吸附材料如氧化铝或陶土，以便从循环流
20 中除去大部分酸性组分。

其它减少酸分解付产物影响的方法披露在 Sosa 等两篇美国专利 4777210 和 4861827 中，这两篇文献在此引入作参考用。4777210 专利公开了预转化反应器以控制粒子大小。而 4861827 专利公开了在聚合过程中使用不分解成酸性付产物的引发剂。本发明在已知使酸分解付产物减少至最小程度的方法之上提供了改
25 进，该改进也可与上述专利的方法一起使用以进一步减少不需要的付产物。

本发明包括在聚苯乙烯和改性聚苯乙烯聚合体系中的循环流中减少酸分解付产物的方法和设备。该方法和设备在工艺流中使用了第二脱挥发器以浓缩除去不需要的酸分解付产物。

附图示意流程图说明本发明在典型高冲击聚苯乙烯聚合工厂中的应用。

30 参看附图，图中示意地说明了将本发明方法用于苯乙烯聚合，尤其是橡胶改性苯乙烯生产中的一系列反应器和有关设备。

在用本发明方法制造高冲击聚苯乙烯材料时，苯乙烯、聚丁二烯、游离基引

发剂和其它添加剂如溶剂、抗氧剂和其它添加剂一般是通过供料线或复合供料线(以 F_1 表示)供料到聚合反应器中(以 CSTR 表示)。聚合反应器 CSTR 是通常称为连续搅拌罐式反应器的类型。这里使用的术语“苯乙烯”包括各类取代的苯乙烯。例如 α -甲基苯乙烯、环上取代苯乙烯、对甲基苯乙烯和对氯化苯乙烯,以及未取代苯乙烯。通常,聚合反应器 CSTR 中的混合物含有大约 75 ~ 99 % (重量)苯乙烯,大约 1 ~ 15 % (重量)聚丁二烯,大约 0.001 ~ 0.2 % (重量)自由基引发剂,和大约 0.1~6 % (重量)其它组份。

如上所述,反应器 CSTR 是连续搅拌罐式反应器,该反应器在固体百分含量高于聚合物体系转化率的条件下运行。即,聚合反应器运行时的固体百分含量,使体系具有聚苯乙烯连续相,和分散的橡胶小滴(更好是聚苯乙烯和橡胶混合物小滴)不连续相。

“CSTR”有时也称为“沸腾反应器”,指的是通过较轻组份(如苯乙烯单体、乙基苯)蒸发而让其中的苯乙烯/聚苯乙烯/橡胶混合物沸腾。轻组份的蒸发除去了大量的聚合反应热,使操作者可更好控制 CSTR 反应器中的聚合速率。

从 CSTR 反应器蒸发的组份从反应器中排出经管线 F_{13} 输送到主冷凝器(如下所述),在该处冷凝再由循环流返回到反应器。

用于本发明实践中的设备最好另外包括连续搅拌罐式反应器型的第二聚合反应器,该反应器在预转化条件下运行,即其中的连续相是苯乙烯-橡胶溶液,非连续相是聚苯乙烯。预转化反应器(未表示出)一般直接位于聚合反应器的前面或上流,以使苯乙烯、聚丁二烯,自由基引发剂和其它组份先供入预转化反应器,然后由预转化反应器排出的混合物进入 CSTR 反应器。预转化反应器最好也是连续搅拌罐式反应器。

由聚合反应器 CSTR 排出的液体/固体由管线 F_2 供入另一聚合反应器,在此进行后转化阶段的聚合。该后继聚合反应器最好是线流反应器,如活塞流反应器,但也可以是塔型反应器或其它已知反应器构形,附图显示了一个线流反应器 PFR,但也可使用多于一个线流反应器与 PFR 反应器串连。这可在每个相继的卧式反应器中增加聚合反应。从活塞流卧式聚合反应器输出的物料温度为约 171.1 $^{\circ}\text{C}$ (340 $^{\circ}\text{F}$),并分别经管线 F_3 和 F_4 通向预热器 PH 再通向常规脱挥发器 DV_1 。离开预热器物料的温度优选在大约 248.9 $^{\circ}\text{C}$ (480 $^{\circ}\text{F}$)左右。未反应的苯乙烯单体和其它挥发剩余组分作为循环流组份由顶部管线 F_5 离开脱挥发器 DV_1 。该循环流最好在冷凝器 COND 冷凝,并通过管线 F_6 至陶土床处理器 CBT 进一步处理以后,返回到本系统。然后处理过的循环流经管线 F_7 流回到聚合反应器 CSTR。处理器

CBT 中的吸收材料(不论是陶土, 氧化铝或其它合适材料)要定期反向冲洗并再生, 废料经管线 F_8 送至废料贮存缶 WST。

5 关于脱挥发器 DV_1 输出的物料, 除了经 F_5 流出的含有上述挥发组分的顶部循环流以外, 含有约 99.5% 固体并包含聚合的高冲击聚苯乙烯和非挥发性组分的聚合反应剂(其温度约为 $226.7\text{ }^\circ\text{C}$), 由 DV_1 的底部流出并经管线 F_9 输送至第二脱挥发器 DV_2 。在脱挥发器 DV_2 中, 另外的挥发组份被分离并经管线 F_{10} 流出, 最终聚苯乙烯或高冲击聚苯乙烯经产品管线 F_{11} 于大约 $226.7\text{ }^\circ\text{C}$ 送去造粒机或其它类型最终产品形成单元。

10 脱挥发器 DV_1 和 DV_2 优选具有通常的加热元件, 如外加热盘管, 以使内部反应物流保持在相对恒定的约 $226.7\text{ }^\circ\text{C}$ (440°F) 的温度。

脱挥发器 DV_1 和 DV_2 将已在物料中的热、由加热盘管加给的热和在大约 $0.13\text{-}1.33\text{KPa}$ (1 至 10mmHg) 范围内的真空相结合蒸发掉流体中的挥发物。最好第一脱挥发单元 DV_1 保持在约 $0.67\text{-}1.33\text{KPa}$ ($5 \sim 10\text{mmHg}$) 低压(真空)而第二脱挥发器保持仅约 0.13KPa (1mmHg) 的更低压力(更高真空)。

15 DV_1 中的高压(低真空)优先蒸发需要的低沸点挥发物, 如苯乙烯单体, 乙苯和其它芳烃和乙烯基结构。另一方面, DV_2 中的较高真空让不需要的高沸点挥发物蒸发掉, 如氧化物质、酸、醌、酚等。

20 由 DV_2 经管线 F_{10} 流出的挥发组份经过完全冷凝器, 在此通过冷却介质 CM 由一端渡过另一端的方法完全冷凝这些挥发组份, 然后, 这些冷凝组份经废物管线 F_{14} 流至废物贮槽 W。泵 P 再将废物组份经管线 F_{12} 泵至废物贮缶 WST。

25 流出脱挥发器 DV_1 和 DV_2 的循环流含有各种杂质。这两股循环流中主要杂质的来源, 可以是循环流中必须存在的物质(如苯乙烯单体和抗氧化剂)之间反应的产物、橡胶中的杂质、和系统中不需要的物质(如氧)。虽然某些循环流杂质是无害的, 但发明人意外地发现, 当将循环流引到回至系统时, 循环流中的某些杂质会对聚合过程和/或所得到的高冲击聚苯乙烯产品产生不利的影

响。在本发明的连续方法中, 苯乙烯单体的聚合是由自由基引发剂分解引发的。通过自由基引发剂分解成一个或多个初级基团产生聚合反应的引发基团。然后初级基团与苯乙烯单体反应引发聚合反应。

30 尽管自由基引发剂可以供到上述 CSTR 反应器前的预转化反应器或在线流反应器 PFR 引入, 但通常它是供入到保持自由基引发剂分解条件下的第一聚合反应器 CSTR 中。也可选择另外的自由基引发剂, 使它在第一聚合反应器中不分解而在相继的一些聚合反应器如 PFR 或其后的线流反应器中保持的条件下分解。在该

情况下，聚合反应器中的苯乙烯单体的聚合可以热引发。另外，也可结合使用两种或多种自由基引发剂，以使一种自由基引发剂在聚合反应器 CSTR 中分解，而其它自由基引发剂在线流反应器 PFR 中分解。

5 引发苯乙烯单体聚合的自由基引发剂的分解也产生分解付产物，它不参与聚合反应。在本发明连续工艺中，这些自由基引发剂分解的付产物在脱挥发器 DV₁ 和 DV₂ 中从高冲击聚苯乙烯聚合物中除去，如果不从循环流中除去，它将再引入到聚合反应中。

10 关于各循环流组分对苯乙烯聚合的影响的研究表明，自由基引发剂的酸分解付产物会与该引发剂反应，由此抑制了苯乙烯的聚合。据信，通过诱发自由基引发剂的分解和/或捕获自由基引发剂自发(相对于诱发)分解产生的自由基，这些酸分解付产物有害地影响了自由基引发剂的效率。因此，酸分解付产物减少了能引发苯乙烯单体聚合的自由基数量，同时也降低了自由基引发剂的效率。

15 苯甲酸是具有这样有害影响的酸分解付产物的一个例子。在循环流中的苯甲酸抑制了在自由基引发剂存在下的苯乙烯聚合。这一点的认识是特别意义深长的，因为苯甲酸是叔丁基过氧苯甲酸酯和二苄基过氧化物的分解付产物。上述二种引发剂是在高冲击聚苯乙烯的连续生产工艺中最常用的两种。苯甲酸也由苊醛的空气氧化产生，苊醛本身又是由苯乙烯的氧化产生。其它酸性物质也可存在于聚丁二烯橡胶中。众所周知，添加酚类抗氧化剂、硫化物和取代的亚磷酸酯防止橡胶氧化。上述引用的专利 US4857587 列出了若干种产生酸的自由基引发剂及其对
20 应的酸性分解付产物。其中也给出了当用自由基引发剂叔丁基过氧苯甲酸酯时苯甲酸对苯乙烯聚合的不利影响的图表说明。

25 根据上述引用的 4857587 专利的方法，自由基引发剂的酸性分解付产品的有害影响是通过将循环流经过插在脱挥发器 DV₁ 和循环流返回管线 F₇ 之间的循环处理器 CBT 来避免的。循环处理器 CBT 最好含有至少一种吸附材料，如氧化铝或陶土，它能从循环流中除去酸性组分。其它具体吸附材料的例子包括氧化铝，美国活性白土，碳，硅胶和 Porocel(一种氧化铝的商标)。根据工程实际决定循环处理器的尺寸和形状。优选的 CBT 是陶土填充塔，保持在 26.7-48.9 °C (80 至 120°F) 和大约 138-172.5KPa(20 至 25Psi)压力。

30 循环处理器 CBT 必须能从循环流中基本上除去所有酸性组分时，同时希望所用吸附剂也能从循环流中除去已知的未知的其它杂质。所有杂质(包括酸性分解付产物)的综合影响对苯乙烯聚合反应速率和生成 HIPS 聚合物的橡胶颗粒平均尺寸是很有害的，而且这些影响随着杂质量的增加而增长。

除了从脱挥发器 DV_1 的挥发组分导出管线中除去一些酸付产品以外，还发现，通过在脱挥发器中选择适当的真空值，可使更高百分比的不需要的产物经产物管线 F_9 从 DV_1 中排出到第二脱挥发器 DV_2 ，此处那些不需要的挥发组分可从聚合物质中除去，由此防止陶土床处理器的负担太重，而结果将进一步保护初始自由
5 基引发剂。

在本发明中，来自预热器 PH 的挥发组分的主要部分(大约 80 %)在脱挥发器 DV_1 中并由管线 F_5 除去。然后在脱挥发器 DV_2 的聚合物流中除去大约 20 % 可除去的挥发物。原来 DV_2 的可挥发组份经管线 F_{10} 添回到循环流 F_5 中。然后，已发现，不需要的酸性付产物的主要部分是在 DV_2 而不是在 DV_1 的挥发物中除去。大
10 于 80 % 的总挥发物在 DV_1 中除去并加到循环流中，小于 20 % 的总挥发物从 DV_2 中除去，但 DV_2 的低挥发性排出物含有破坏自由基引发剂的酸性付产物的主要部份。因此已发现，不将脱挥发器 DV_2 的排出物加回到循环流中，而将来自 DV_2 的挥发物经管线 F_{10} 排到完全冷凝器 TC，将完全冷凝的所有挥发物排到废物槽 W_1 ，再由泵 P 泵到废物贮存缶 WST，可显著延长陶土床处理器的寿命。这样，
15 损失掉循环流中不足 20 % 的挥发物，导致从循环流中除去半数以上的不需要的酸分解付产品，由此大大延长了处理器 CBT 中吸附物质的寿命。

本发明包括制备苯乙烯类聚合物的方法和实现该方法的设备，该方法包括使用脱挥发器以除去聚合苯乙烯材料中的挥发组分和过滤挥发组分以除去破坏性酸付产物的步骤。该方法包括位于第一脱挥发器下游的第二脱挥发器，以选择性地
20 地从最终聚苯乙烯中除去不需要的挥发组分，但不是循环这些不需要的挥发组分，而是在完全冷凝器中冷凝它并泵到废料贮存缶。除去第二脱挥发器的所有挥发组分导致总挥发组分的低于 20 % 的损失。同时也导致除去半数以上的破坏性酸付产物和导致过滤处理器 CBT 负载的降低。

以上参照具体实施例说明了本发明，但本领域技术人员会理解，可以在不背
25 离本发明的精神和不超出所附权利要求的范围的条件下，进行各种变化和改进。

说明书附图

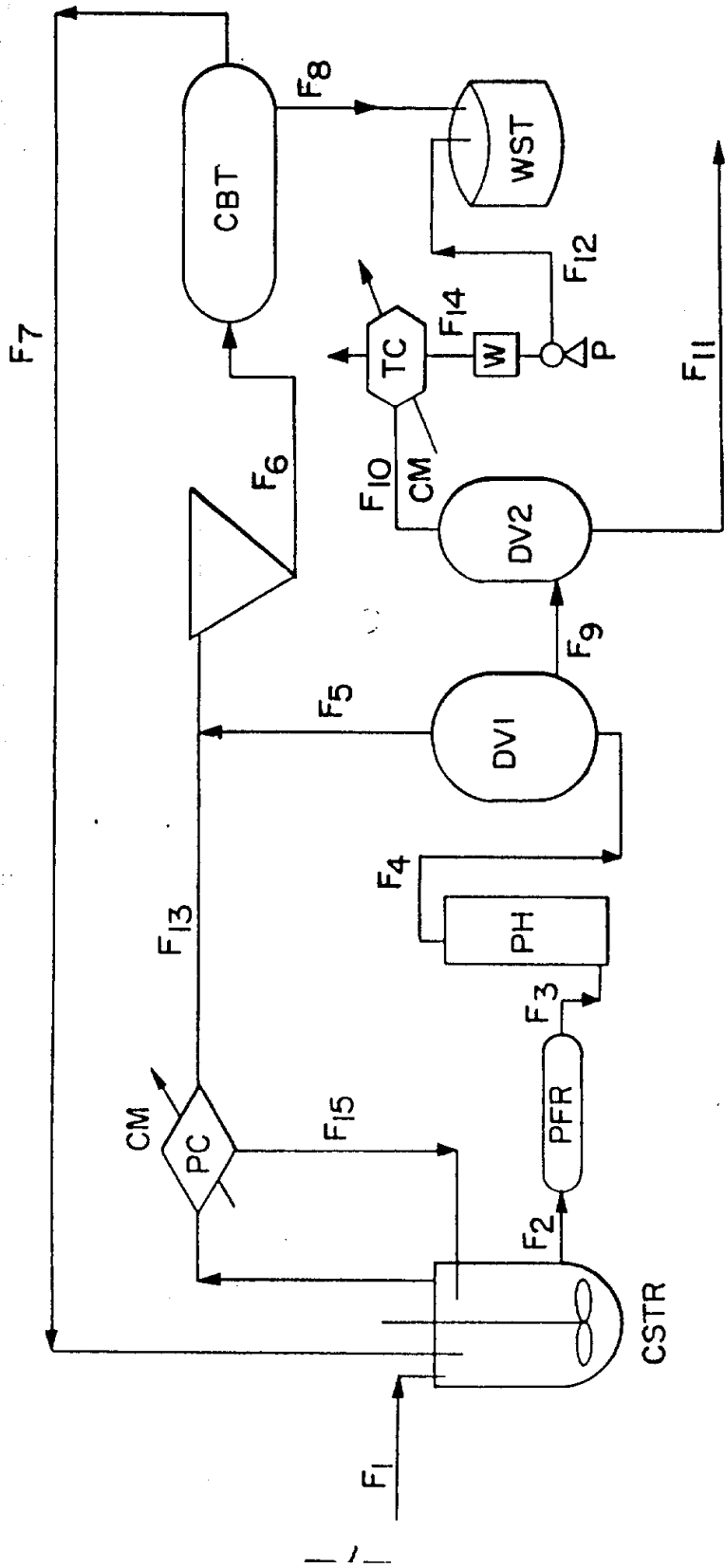


图 1

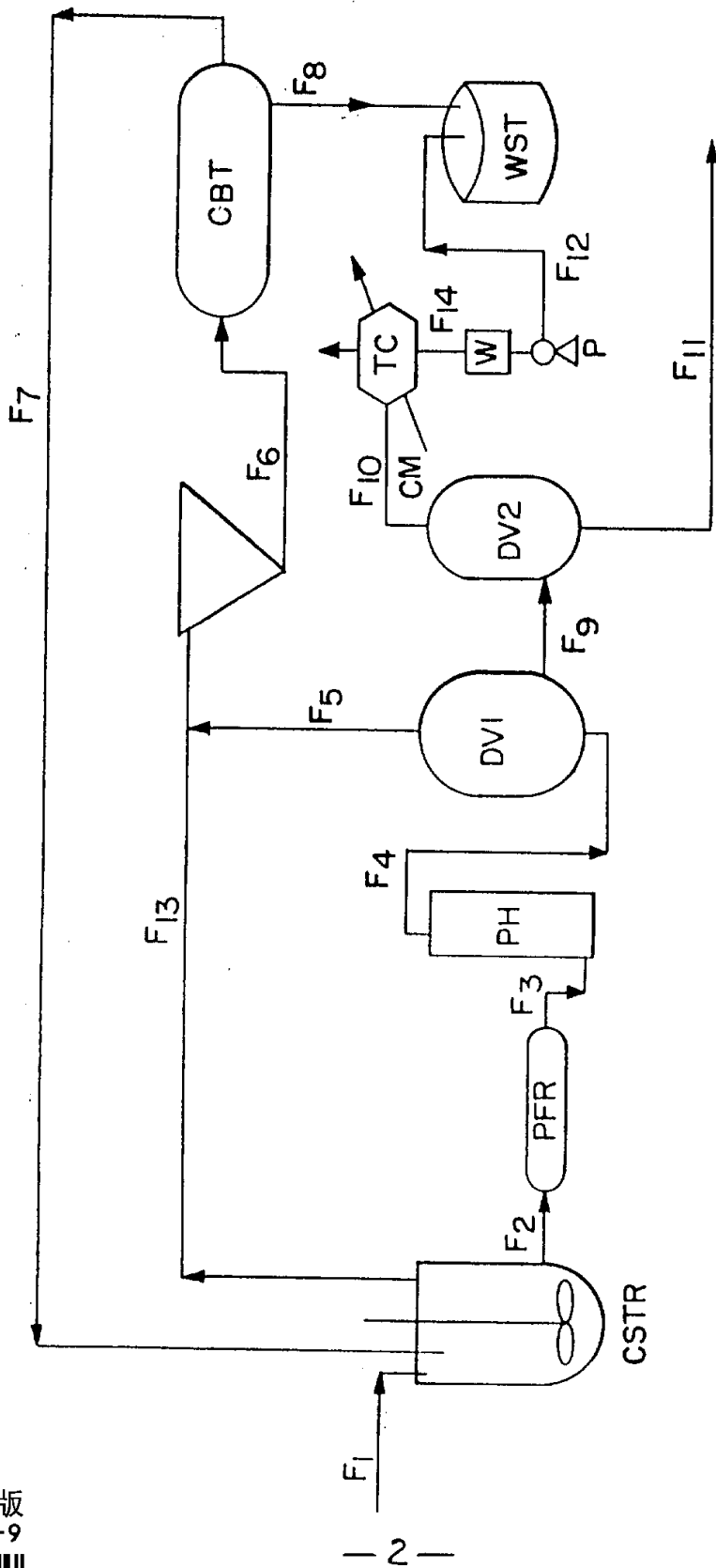
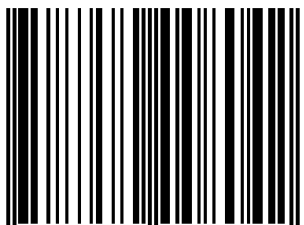


图 2

知识产权出版社出版
ISBN 7-980008-04-9



9 787980 008042 >