



發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92102309 ※IPC分類：C07C 39/19

※申請日期：92年01月30日

壹、發明名稱：

(中文) 在聚合反應前純化苯乙烯單體原料之方法

(英文) Process for purifying styrene monomer feedstock prior to polymerization

貳、發明人(共1人)

發明人 1

姓名：(中文) 詹姆士·米瑞爾

(英文) Merrill, James T.

住居所地址：(中文) 美國德州凱帝福特拉洛米二二〇二號

(英文) 2202 Fort Laramie Drive, Katy, TX 77449, U.S.A.

參、申請人(共1人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 芬娜工業技術股份有限公司

(英文) Fina Technology, Inc.

住居所地址：(中文) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱

(或營業所) (英文) P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 1. 羅伯特·啓派屈克

(英文) 1. Kilpatrick, Robert D.

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.美國 ; 2002/02/12 ; 10/074,387

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於單乙烯基芳族化合物之純化和聚合領域，且更特別地，揭示一種在苯乙烯聚合成聚苯乙烯之前減低在粗製之苯乙烯原料中苯基乙炔污染物的方法。

【先前技術】

在現今所製造之所有熱塑膠中，可能最多用途且最廣受利用之材料類是經聚合之單乙烯基芳族化合物如聚苯乙烯，經聚合之 α -甲基苯乙烯，及經環取代之苯乙烯的聚合物。

這些化合物（常總稱為“苯乙烯類”或“聚苯乙烯類”）之某些最普遍的用途是製造食物和飲料容器，食物包裝材料和兒童玩具。與聚苯乙烯之此種用途有關的缺點是殘餘單體和其它污染物在聚合物中，此成為變味，臭味，變色和聚物品質之降低或變質的因素。

與聚苯乙烯之此種不想要之性質有關的特別討厭的污染物是未反應之乙烯基芳族單體，常是苯乙烯單體。未反應單體之原因之一直接與在進入聚合反應器系統中之苯乙烯原料中的苯基乙炔的存在有關。

在單乙烯基芳族聚合物化合物的製造中，特別在聚苯乙烯（PS）的製造中，苯與乙烯反應以形成乙基苯（EB）。此種分子化合物接著在EB脫氫作用中或“脫氫”單元中脫氫而形成粗製的苯乙烯產物。粗製之苯乙烯產物隨後

(2)

被純化以產製苯乙烯單體產物。苯乙烯單體而後被聚合，此常是在聚合起始劑或觸媒存在下，以形成最終之聚苯乙烯原料。

不幸地，苯基乙炔（EB脫氫單元之不想要的副產物之一）在EB過度脫氫時會形成。結果，來自脫氫單元之產物流含有苯乙烯，EB和微量苯基乙炔。EB容易藉普通方法如普遍的蒸餾而除去，以致留下苯乙烯單體和苯基乙炔。苯基乙炔之去除無法藉簡單或普通手段如蒸餾來完成且迄今已是難而極耗成本的方法。

在苯乙烯單體中苯基乙炔的存在具有不想要的結果，不管所用之聚合方法是陰離子或自由基聚合。在陰離子聚合期間，微酸性之苯基乙炔耗損化學計量之觸媒如丁基鋰，其中一分子的丁基鋰藉每一分子的苯基乙炔而自聚合方法中除去。觸媒損失可能是耗費的且使觸媒濃度難以控制。這依次使聚苯乙烯分子量難以控制且可能導致低分子量聚合物濃度的增加且甚至在聚苯乙烯中留下未反應之苯乙烯。

在自由基聚合期間，苯基乙炔的存在對於鏈長度和聚合速率可能有破壞效果，因為它是一個差的鏈轉移劑。當然地，在聚苯乙烯粒（其用來製造經膨脹之聚苯乙烯（EPS）或“經發泡”聚苯乙烯的製造中，顯著量之殘餘苯乙烯會留在粒中。苯乙烯造成不想要之味道，顏色和氣味，即使當它僅少量存在於聚合物中時。

因此，苯基乙炔存在於苯乙烯單體中對於聚合方法之

(3)

成本和控制，及所得聚苯乙烯之純度有不良影響。苯基乙炔存在於聚苯乙烯中亦造成聚合物主幹中之烯烴鍵，其可能增加交聯且引起聚合物之更快速的氧化，此二者使聚合物明顯降解。

在苯乙烯之自由基聚合中，隨著苯乙烯的濃度在聚合方法中減低，苯基乙炔的相對濃度自然會上升。因為苯基乙炔作為聚合起始劑，聚合方法會受不良影響。

減低苯基乙炔在苯乙烯單體流中之濃度的催化企圖已包含注射高量的氫氣至單體中，企圖還原苯基乙炔成苯乙烯。任何注入流中且在化學計量上超過所存在之苯基乙炔的氫造成顯著量之苯乙烯轉化成乙基苯，造成較低之苯乙烯濃度和轉低之轉化速率。苯基乙炔之明顯還原僅能在付上苯乙烯轉化成EB及損失苯基乙炔產製的代價上達成。

與使用氫氣以供苯基乙炔還原有關的專利 (PAR) 是在 1992 年 10 月 20 日給予 Butler 等人的美國專利 5,156,816，其教導一種 PAR 方法，此方法基於具有多重氫注射之催化床的使用；藉稀釋劑如氮，二氧化碳和一氧化碳將氫稀釋；使用 EB 排出氣以供應氫和稀釋劑之結合；及使用多重觸媒床反應器或多重反應器以達成氫化。在此專利中，書面的描述及其圖式整個併入本文作參考，脫氫反應之有利的觸媒是在氧化鋁載體上之鈀。

與以上合併之 PAR 方法有關的問題是在 PAR 反應器中用來將苯基乙炔脫氫的 Pd/Al 觸媒會持續地自氧化鋁載體上喪失鈀，直到 PA 轉化成 PA 之速率低的無法令人接受且觸媒

(4)

必須被除去且用新觸媒化替。使用各種不同的添加劑。以增加PA對苯乙烯之轉化且增加觸媒轉化苯乙烯對轉化PA的選擇率的企圖僅有小的成功且尚未解決鈀剝離的問題。

【發明內容】

本發明藉提供一種添加劑而解決先前技藝的問題，當此添加劑添加至普通的PAR系統時不僅增加PA之轉化程度，也安定觸媒且防止鈀自氧化鋁基底上剝離。此添加劑是一般用來作為苯乙烯聚合抑制劑者，屬於由羥基胺，以及羥基胺與苯二胺和脲化合物之結合物組成之抑制劑類。

【實施方式】

當與圖式說明一同考慮時，可以更清楚地明白本發明。在說明中，揭示普通的苯乙烯純化和聚合方法。此方法基本上類似於上述給予 Butler 等人之經合併的專利中所揭示且完全描述的方法。在圖中，已由乙基苯之脫氫所製造之粗製的苯乙烯在閥VI處提供，而它從此處流入粗製儲存槽CST。從此儲存槽，粗製之苯乙烯流經流動線F1，經排氣熱交換器VGHE以提升苯乙烯的溫度，且由此流入可選擇之預熱器PH。由此預熱器，粗製之苯乙烯通入苯基乙炔還原系統PARS，其中粗製苯乙烯中之苯基乙炔藉著使它在氫氣存在下流過鈀/氧化鋁觸媒而減成可接受的程度，如所合併之 Butler 等人之專利中所更特別描述的。

在此種方法之普通應用中，苯乙烯聚合抑制劑SPI正常

(5)

地在預熱器 PH 之後且剛在 BT 塔之前被添加至苯乙烯送料中。在圖式中這是在 SPI 所指示之輸入線處所指明。因為此添加劑普通已知為苯乙烯聚合抑制劑，在 BT 塔前任何一點添加此一材料不被認為是實際或正常的。例如，因為此型抑制劑是水溶性的，在與閥 VI 一般早之處將它添加至此系統會是材料的浪費，因為大部分的添加劑會溶在水中而正常地在粗製苯乙烯槽 CST 中與苯乙烯單體分離。添加至普通系統中的苯乙烯聚合抑制劑的正常量是在約 50 至 500 ppm 範圍中。

在本發明中，然而，令人意外地發現：藉著在苯基乙炔還原反應器前經 PAC 處所指示之苯基乙炔觸媒流動線，添加特別的苯乙烯聚合抑制劑至苯乙烯聚合系統，會得到不平常且有利的結果，這是無法藉迄今任何有關此系統之化學的知識所預測的。事實，從未有人預期藉使用苯乙烯聚合抑制劑於苯乙烯聚合系統之任何部分會得到包含苯基乙炔之還原結果。藉著在一般與聚合抑制劑無關之點上，經流動線 PAC 添加苯乙烯抑制劑所得之令人意外的結果，是苯基乙炔轉化的增加及鈀在 PAR 觸媒上的安定化。

在稍前於 PARS 處插入送料流中的特別有利的添加劑是 Styrex 310，其是由位於 4636 Somerton, Road, Trevose, PA 19053 之 Betz Dearborn 公司所售之商業上可得之羥基胺抑制劑。此抑制劑特別描述於美國專利 5,282,957; 5,396,004; 5,426,257; 及 6,024,904; 歐洲專利 0 594 341 A1 及歐洲專利 0 240 297 A1。與抑制劑有關之其它專利是美國專利 5,221,498; 美國專利 5,221,461; 美國專利 4,929,778; 美國專

(6)

利 5,221,764; 歐洲專利申請案 594431及 87302765; 及加拿大專利 2063293。

在本發明之一實體中，此抑制劑以約 100PPM之量在 PARS前直接添加至苯乙烯送料流，導致 PA轉化比一般方法有 33%之增加，鈀從觸媒上剝離則減低或不與使用添加劑之一般方法有關之損失的 25%以下。以下實例說明與使用上述添加劑有關的粒子，該添加劑以不平常方式注入苯乙烯流中。

實例

使用以下參數在一實驗室規模的反應器系統中實施實驗。

模式	上流
壓力	125PSI
觸媒	0.3wt% Pd於 Al上
觸媒體積	20毫升，整個擠出物
反應器	1"OD， 9/16"ID， 1/4"Thermowell
氫速率	16/1莫耳氫/PA 13 sccm
新鮮送料	60: 40苯乙烯: EB
新鮮送料速率	18毫升/分鐘
送料組成	200PPM PA於總反應器送料中
添加劑	Styrex 310,100PPM作為活性材料
溫度	150°F (65.5°C)

用不同添加劑，使用上述實驗室規模反應器來運轉反應器以測定對每一添加劑而言鈹自PAR觸媒的損失。實施很多實驗室運轉以測定不同抑制劑在減低苯基乙炔於苯乙烯單體中的濃度及安定鈹在觸媒上的效率。下表指明那些運轉的結果：

添加劑	濃度 (活性物之PPM)	14天後之PD 損失率%	PA轉化率 wt%
無	0	19.6	60-65
TBC	7	18.0	
TBC	20	21.2	
TBC	100	53.3	
4-氧-TEMPO	100	68.0	
苯二胺	100	54.1	
氧化氮自由基	100	59.6	
DNBP	100	34.9	
phenyl quinone methide	100	42.7	
Styrex 310	100	4.8	77-84

其中TBC是特丁基兒茶酚，

DNBP是2- 第二丁基 - 4，6- 二硝基酚

由上表可明白：有利的添加劑不僅在苯乙烯中給予高甚多的苯基乙炔的轉化，而且亦導致比其它添加劑甚為少的

(8)

鈦自觸媒的損失。它甚至減至少於正常損失程度（當添加劑不在PAR反應器前注入時）的25%。這顯然是甚明顯的收穫，因可得到較高品質的聚苯乙烯產物及因減低觸媒再生及置換要求所致之節省成本方面上的大收穫。在上表中，因為除了羥基胺（Styrex 310）之外，使用所有的添加劑時，鈦損失高的令人無法接受，故不利出它們的轉化圖。然而，由此表可看見：不使用添加劑者，苯基乙炔之轉化僅在60-65wt%範圍間，然而，對羥基胺運轉而言轉化率在77-84wt%範圍中，使用本發明比不用本發明之一般轉化率，PA轉化平均增加30%。

雖然本發明之特別有利實體已於詳細描述及以上圖式中描述，此描述不企圖用來限制本發明成其中所揭示之特別形式或實體，因為它們被認定是說明性而非限制性的，精於此技藝者顯然知道本發明不受此限。例如，雖然揭示特別的苯二胺，羥基胺添加物以用於本發明中，容易使用其它類似的添加物，其使用類似構成成份和同系物。因此本發明聲明涵蓋本發明之特別實例（其在本文中揭示以供說明）的所有改變和修飾，而不偏離本發明精神及範圍。

【圖式簡單說明】

此圖式由一典型的苯乙烯純化和聚合方法的概要圖所組成，該方法利用一種具有鈦/氧化鋁觸媒且合併本文中所揭示且申請之本發明方法的苯基乙炔還原系統。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：在聚合反應前純化苯乙烯單體原料之方法

揭示一種方法，其提供苯基乙烯濃度在苯乙烯單體送料流中的降低作用，此方法利用正常苯乙烯抑制劑添加劑，如羥基胺，其在苯基乙炔還原反應器之正上游處注入苯乙烯單體送料流中。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

PROCESS FOR PURIFYING STYRENE MONOMER FEEDSTOCK PRIOR TO POLYMERIZATION

A process is disclosed which provides for the reduction of phenylacetylene levels in styrene monomer feedstreams, which process utilizes a normal styrene inhibitor additive, such as an hydroxylamine, injected into the styrene monomer feedstream immediately upstream of the phenylacetylene reduction reactor.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的

化學式：

無

拾、申請專利範圍

附件 2A: 第 92102309 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 96 年 8 月 24 日修正

1. 一種苯乙烯純化方法，其中苯乙烯流經苯乙炔反應器系統處理以藉氫化苯乙炔而還原在該流中之苯乙炔，其改良處包括在苯乙烯流恰進入該苯乙炔反應器系統之前，添加一添加劑至苯乙烯流之步驟；其中該添加劑含有羥基胺作為苯乙烯聚合抑制劑化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑含有苯二胺/羥基胺之組合。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑之添加量約 1 至約 300PPM。

4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該添加劑之添加量約 1 至約 300PPM。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑含有羥基胺/脒之組合。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該添加劑之添加量約 1 至約 300PPM。

7. 一種用於苯乙烯製造系統之苯乙炔還原方法，該系統具有一種利用氫注射以還原苯乙炔成為苯乙烯的苯乙炔還原反應器，該還原方法包括在該苯乙炔還原反應器緊鄰之上游注射有效量之苯乙烯聚合抑制劑進入該製造系統，其中該抑制劑包含羥基胺。

8. 如申請專利範圍第7項之苯乙炔還原方法，其中該抑制劑包括羥基胺與肟及/或苯二胺之組合。