



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201016727 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098124800

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08F236/08 (2006.01)

C08F236/10 (2006.01)

C08F236/12 (2006.01)

C08C19/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/24 歐洲專利局 08161098.2

(71)申請人：朗盛公司 (加拿大) LANXESS INC. (CA)

加拿大

(72)發明人：雷伯 葛瑞 REMPEL, GARRY (CA)；潘勤敏 PAN, QINMIN (CA)；瑪赫薩肯 倩
卓拉 MADHURANTHAKAM, CHANDRA MOULI (IN)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：5 共 32 頁

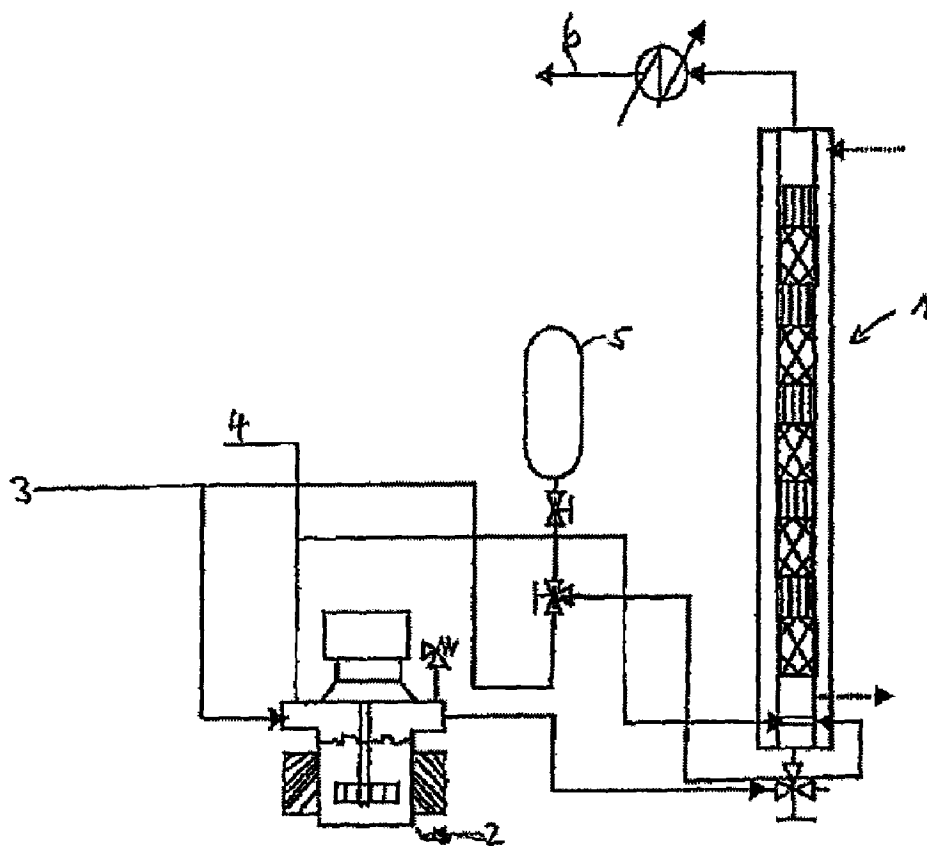
(54)名稱

連續氫化未飽和聚合物中碳-碳雙鍵之方法

PROCESS FOR THE CONTINUOUS HYDROGENATION OF CARBON-CARBON DOUBLE BONDS
IN AN UNSATURATED POLYMER

(57)摘要

所提出的是一種用於在一溶劑以及一均相或非均相催化劑的存在下，使一種未飽和聚合物中的碳-碳雙鍵連續氫化以生產一種氫化的聚合物的方法，該未飽和聚合物是以一種共軛二烯以及至少一種其他可共聚的單體為基礎，其中，將所述未飽和聚合物、所述均相或非均相催化劑以及氫氣經過一配備有靜態內部元件的反應器。



- 1：配備有靜態內部元件的反應器
- 2：預混合器
- 3：未飽和聚合物
- 4：氫氣
- 5：催化劑
- 6：產物



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201016727 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098124800

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08F236/08 (2006.01)

C08F236/10 (2006.01)

C08F236/12 (2006.01)

C08C19/02 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/24 歐洲專利局 08161098.2

(71)申請人：朗盛公司 (加拿大) LANXESS INC. (CA)

加拿大

(72)發明人：雷伯 葛瑞 REMPEL, GARRY (CA)；潘勤敏 PAN, QINMIN (CA)；瑪赫薩肯 倩
卓拉 MADHURANTHAKAM, CHANDRA MOULI (IN)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：5 共 32 頁

(54)名稱

連續氫化未飽和聚合物中碳-碳雙鍵之方法

PROCESS FOR THE CONTINUOUS HYDROGENATION OF CARBON-CARBON DOUBLE BONDS
IN AN UNSATURATED POLYMER

(57)摘要

所提出的是一種用於在一溶劑以及一均相或非均相催化劑的存在下，使一種未飽和聚合物中的碳-碳雙鍵連續氫化以生產一種氫化的聚合物的方法，該未飽和聚合物是以一種共軛二烯以及至少一種其他可共聚的單體為基礎，其中，將所述未飽和聚合物、所述均相或非均相催化劑以及氫氣經過一配備有靜態內部元件的反應器。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是針對一種用於在一種溶劑以及一種催化劑，優選一種均相催化劑的存在下連續氫化一種未飽和聚合物中的碳-碳雙鍵以生產一種氫化的聚合物的方法，所述未飽和聚合物是以一種共軛二烯以及至少一種其他的可共聚單體為基礎。

【先前技術】

化學反應可以按批次模式、連續模式或半批次模式進行。直到現在，使用一種催化劑，氫化以二烯為基礎之聚合物通常是通過半批次方法實現的。

US-B 5,561,197以及US-B 5,258,467教示了按一種半批次模式、使用有機-金屬催化劑生產氫化的聚合物。

然而，最經常的情況是，就操作、維修、生產以及成本而言，連續的方法是更有利的。總體上，用於一種連續方法中的反應器的最普遍的類型是連續攪拌槽反應器以及管式反應器。對於非均相氫化反應體系（其中，所用催化劑是處於固相，而未飽和聚合物是處於液相），典型地使用流體化床反應器、泡罩塔以及漿式反應器。例如，一種固定床非均相氫化催化劑用於使低分子量的、可以包含官能團例如羥基類的聚二烯類進行氫化（US-B 5,378,767）。

有時，使用多於一個反應器，這取決於該方法的處理量；US-B6,080,372討論了這樣一種應用，其中在一

系列的連續攪拌槽反應器以及泡罩塔中進行一個葡萄糖的三相漿料氫化反應。

靜態混合反應器由於它們的低能量要求而正受到注意。US-B6,593,436披露了怎樣將一個靜態混合塞流反應器用於聚矽氧共聚物的生產。它還披露了各種總體的因素例如1)液體混合物的流速；2)混合器元件的長度；3)反應物的相對可混合性以及4)受該靜態混合器元件設計以及構形影響的剪切的強度，設計以及構形是在選擇靜態混合反應器的一種具體的內部幾何形狀時，尤其用於處理高黏性的聚合物時進行考慮。他們發展了一種方法，其中使用串聯或並聯的至少兩個或多個靜態混合器來生產聚矽氧共聚物。利用這種排列的反應器的優點是可以在更低剪力以及低能源投入條件下生產高黏性的共聚物類。此外，他們研究的該方法包括單相反應物類。

US-B 4,629,767討論了使用一種非均相催化劑氫化一種二烯共聚物的方法。在他們的發明中，他們使用了一種上流式固定床反應器。利用這種類型的反應器的缺點是熱傳遞不會是有效的，這是因為有些熱點可以在該固定床內發生並且還因為發生在這種類型的反應器內的壓降與一種靜態混合反應器相比是非常高的。

US-B 6,037,445揭示了一種用於官能化聚合物的連續方法，其中將一種包括該聚合物的液體以及具有該官能化劑的氣體在一個分散區中連續引入，並且該分散區是一種來自Koch engineering的Sulzer SMX®或SMXL®型的靜態混合器或來自Chemineer Inc的Kenics®型的螺

旋混合器。他們的發明給出了尤其是用於羰基化或生產酯官能化的乙烯-丁烯-1聚合物的連續的方法的詳細內容。

US-B 7,057,064涉及一種用於 β -酮酯類的對映選擇性的催化氫化反應的連續方法，其中使用一種具有幾個管路混合器的靜態混合器以強化將氫氣質量傳遞（吸收作用）至該溶液中。他們所提出的方法是用於以很低的平均滯留時間（約15分鐘至30分鐘的級別）的非聚合物氫化反應為目標。

在所有上述文獻中，靜態混合器主要地或者是用於產生高的質量傳遞（如它們產生高界面面積）或者是在需要均勻的鼓泡大小的地方用作分散器。此外，在上述引用的發明中，靜態反應器極少用作一種用高的平均滯留時間運行的單程反應器。

【發明內容】

本發明的一個目的是提供一種用於未飽和聚合物中碳-碳雙鍵的氫化的方法，其中，在一個連續方法中可以得到很高的氫化度，具有對於設備以及能量二者的低成本的益處。

這個目的是藉由一種用於在一種溶劑以及一種催化劑存在下，一種未飽和聚合物中的碳-碳雙鍵的連續氫化反應以生產一種氫化的聚合物的方法而解決的，該未飽和聚合物是以一種共軛二烯以及至少一種其他可共聚的單體為基礎，其中所述未飽和聚合物、所述催化

劑以及氫氣通過一配備有靜態內部元件的反應器。

在一個優選的具體實施例中該未飽和共聚物，該催化劑以及氫氣通過配備有具有一種開放的葉片幾何形狀的靜態內部元件的一個反應器。

已經發現靜態內部元件對該反應器在包括高黏性的二烯聚合物的工作流體中產生足夠強度的渦流(eddy)以及旋渦(vortice)的能力具有一個強的影響，並且保證一個良好的氫化性能。

這些內部元件優選地具有一種開放的葉片幾何形狀。

氫化反應是高度放熱的，尤其是在反應的最初，並且因此，溫度控制具有很高的重要性，尤其是使用高效催化劑時，尤其是有機-金屬催化劑類，優選銻、鈺、鐵或銨金屬錯合物催化劑。

根據本連續方法氫化的聚合物類是包含碳-碳雙鍵並且以一種共軛二烯以及至少一種其他可共聚單體為基礎的聚合物。

該共軛二烯優選是選自丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯以及2,3-二甲基丁二烯的一種或多種物質，更優選丁二烯和/或異戊二烯，並且最優選丁二烯。

該至少一種其他可共聚單體優選是選自丙烯腈、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸丁酯以及苯乙烯的一種或多種物質，並且最優選丙烯腈以及苯乙烯。

適合的單體的另外的實例是乙烯系未飽和的單-或二羧酸類如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸以及

衣康酸、與總體上C₁-C₁₂烷醇類例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、正己醇、2-乙基己醇、或C₅-C₁₀環烷醇類例如環戊醇或環己醇的酯類，並且在這些酯中，優選丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯，例子是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、以及丙烯酸三級丁酯。

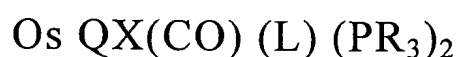
該聚合物的氫化是在溶液中進行。對該聚合物以及該氫化方法優選的溶劑包括苯、甲苯、二甲苯、單氯苯以及四氫呋喃，單氯苯以及四氫呋喃是更優選的並且單氯苯是最優選的。該未飽和聚合物在該溶劑中的濃度可以是從約1wt%至約40wt%，優選從約2wt%至約20wt%。

該氫化是在一種均相或非均相催化劑存在下進行，該均相或非均相催化劑優選地是一種有機-金屬催化劑（或者作為金屬或者優選以金屬化合物的形式），最優選一種銻、釐、鈦、鐵、鈮、鉑、鈷、鎳或鉍（例如US-A-3,700,637、DE-A-25 39 132、EP-A-0 134 023、DE-A-35 41 6 8 9、DE-A-35 40 918、EP-A-0 298 386、DE-A-35 29 252、DE-A-34 33 392、US-A-4,464,515以及US-A-4,503,196）。

對於該非均相催化劑優選的金屬是選自鉑、鈮、鎳、銅、銻以及釐的一種或多種金屬。該非均相催化劑能夠優選地承載於碳、矽石、碳酸鈣或硫酸鋇上。

優選地，該催化劑是一種均相催化劑。

特別適合的是具有下式的鐵催化劑類



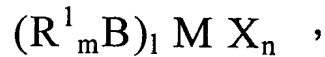
其中Q可以是氫以及一苯基乙烯基中的一種，X可以是鹵素、四氫硼酸鹽、以及烷基的或芳基的羧酸鹽中的一種，L可以是一氧分子、苜腈中的一種或沒有配體，並且R可以是環己基、異丙基、二級丁基、以及三級丁基中的一種，所述三級丁基僅當一個R是甲基時存在，其條件是當Q是苯基乙烯基、X是鹵素、並且L沒有配體時並且當X是烷基的或芳基的羧酸鹽、Q是氫、並且L沒有配體時，所述鹵素是選自氯以及溴。優選地，Q是氫，X選自氯、四氫硼酸鹽以及乙酸鹽，L是一個氧分子或無配體，以及R是環己基或異丙基。另外的烷基的或芳基的羧酸鹽類包括氯乙酸鹽、以及苯甲酸鹽。

適合的鐵催化劑的例子包括 $\text{OsHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、 $\text{OsHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 、 $\text{OsHCl}(\text{O}_2)(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、 $\text{OsHCl}(\text{O}_2)(\text{CO})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 、 $\text{Os}(\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、 $\text{Os}(\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 、 $\text{OsH}(\text{BH}_4)(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、 $\text{OsH}(\text{BH}_4)(\text{CO})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 、 $\text{OsH}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、 $\text{OsH}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 、 $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、以及 $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 。優選的催化劑是 $\text{OsHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、 $\text{OsHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 、 $\text{OsHCl}(\text{O}_2)(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 、以及 $\text{OsHCl}(\text{O}_2)(\text{CO})[\text{P}(\text{異丙基})_3]_2$ 。

氫化程序所需要的鐵催化劑的量優選以該聚合物為基準是從大約0.01wt%至大約1.0wt%，並且優選是以該聚合物為基準從大約0.02wt%至大約0.2wt%。

該選擇性氫化反應還可以在例如含銨或鈣的催化劑

的存在下實現。有可能使用例如具有以下通式的催化劑



其中，M為鈈或銦， R^1 是相同的或不同的，並且各自是一 C_1 - C_8 -烷基、一 C_4 - C_8 -環烷基、一 C_6 - C_{15} -芳基或一 C_7 - C_{15} -芳烷基。B是磷、砷、硫或一亞碲基團 $S=O$ ，X是氫或一種陰離子，優選鹵素並且特別優選氯或溴，l是2、3或4，m是2或3以及n是1、2或3，優選1或3。

優選的催化劑是氯化參(三苯基膦)銦(I)、三氯化參(三苯基膦)銦(III)、以及三氯化參(二甲基亞碲)銦(III)、以及還有具有化學式 $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 的氫化肆(三苯基膦)銦以及相應的化合物，其中該三苯基膦已經完全或部分由三環己基膦替代。該催化劑能以少量使用。適合的量是以聚合物的重量為基準，在按重量計0.01%-1%範圍內，優選在按重量計0.03%-0.5%範圍內，並且特別優選是在按重量計0.1%-0.3%範圍內。

在本發明的一個具體實施例中，該催化劑能夠與一種助催化劑使用。該助催化劑優選是具有式 $R_m B$ 的配體，其中R、m、以及B是按以上定義的，並且m優選是3。優選B是磷，並且R基團可以是相同的或不同的。該催化劑的R基團可以是三芳基、三烷基、三環烷基、二芳基單烷基、二烷基單芳基、二芳基單環烷基、二烷基單環烷基、二環烷基單芳基、或二環烷基單芳基的基團。適合的助催化劑的實例在美國專利號4,631,315中給出，其披露內容藉由引用併入在此。優選的助催化劑配體是三苯膦。該助催化劑配體優選以催化劑的重量為基準使用的量是按重量計在0至5000%、更優選500%至3000%範圍內。還

優選該助催化劑與含銨的催化劑化合物的重量比是在0至50的範圍內，更優選是在5至30的範圍內。

該催化劑可以引入到該多級反應器的一個或多個不同的室內。

該氫化是在從100°C至260°C範圍內，優選在從100°C至180°C的範圍內的溫度，以及在從0.1 MPa至50 MPa的範圍內，優選在從0.7 MPa至50 MPa的範圍內並且更優選在從3.5 MPa至10.5 MPa的範圍內的氫氣壓力下進行。優選地，該配備有多個靜態內部元件的反應器在進口的溫度是在100°C至180°C的範圍內，並且氫氣壓力是從2 MPa至15 MPa。

本發明尤其涉及腈橡膠的氫化反應。

術語腈橡膠，為簡略起見還稱作“NBR”，涉及具有至少一種 α,β -未飽和腈、至少一種共軛二烯以及（若希望的話）一種或多種另外的可共聚單體的共聚物或三聚物的橡膠類。

該共軛二烯可以是任何性質的。給予優選的是使用(C₄-C₆)共軛二烯類。給予特別優選的是1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、或其混合物。給予非常特別優選的是1,3-丁二烯、和異戊二烯、或其混合物。給予特別優選的是1,3-丁二烯。

作為 α,β -未飽和腈，有可能使用任何已知的 α,β -未飽和腈，優選一種（C₃-C₅） α,β -未飽和腈例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物。給予特別優選的是丙烯腈。

因此，特別優選的腈橡膠是丙烯腈與1,3-丁二烯的一

種共聚物。

除共軛二烯和 α,β -未飽和腈之外，有可能使用本技術領域中具有通常知識者已知的一種或多種另外的可共聚單體，例如， α,β -未飽和單羧酸或二羧酸類、它們的酯類或鹽胺類。作為 α,β -未飽和單羧酸或二羧酸，給予優選的是富馬酸、馬來酸、丙烯酸、以及甲基丙烯酸。作為 α,β -未飽和羧酸的酯類，給予優選的是使用它們的烷基酯類和烷氧基烷基酯類。特別優選的 α,β -未飽和羧酸的烷基酯類是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、以及丙烯酸辛酯。特別優選的 α,β -未飽和羧酸的烷氧基烷基酯類是(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、以及(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。還有可能使用烷基酯類（例如，以上提及的那些）與烷氧基烷基酯類（例如，具有以上提及的那些的形式）的混合物。

在有待使用的NBR聚合物中共軛二烯與 α,β -未飽和腈的比例可以在寬的範圍內變化。共軛二烯類的比例或其總量通常是以總聚合物為基準在按重量計從40%至90%的範圍內、優選在按重量計從55%至75%的範圍內。 α,β -未飽和腈類的比例或其總量通常是以該總聚合物為基準按重量計從10%到60%、優選按重量計從25%到45%。這些單體在每種情況下的比例總計為按重量計100%。另外的單體可以以總聚合物為基準以按重量計0至40%、優選按重量計從0.1%至40%、特別優選按重量計1%至30%的量存在。在這種情況下，共軛二烯或二烯類和/或 α,β -未飽和腈或腈類的相應比例由另外單體的比例

代替，其中所有單體的比例在每種情況下總計為按重量計100%。

本技術領域中具有通常知識者充分熟知藉由上述這些單體的聚合反應製備腈橡膠，並且在聚合物文獻中對此有全面描述。

可以用於本發明目的的腈橡膠類也是可商購的，例如像來自 Lanxess Deutschland GmbH 的商品名為 Perbunan[®]和Krynac[®]的產品範圍的產品。

用於氫化的腈橡膠具有在從30至70、優選從30至50範圍內的門尼(Mooney)黏度（在100°C下，ML 1+4）。這對應於在200 000 - 500 000範圍內、優選在200 000 - 400 000範圍內的重量平均分子量 M_w 。所使用的腈橡膠還具有多分散性 $PDI = M_w/M_n$ ，其中 M_w 是重量平均分子量並且 M_n 是數目平均分子量，它在2.0 - 6.0的範圍內並且優選在2.0 - 4.0的範圍內。

氫化丁腈橡膠，為簡略起見還稱作“HNBR”，是藉由腈橡膠的氫化而生產的。因此，在HNBR中，這些共聚二烯單元的C=C雙鍵已完全地或部分地氫化。共聚二烯單元的氫化度通常在從50%至100%的範圍內。

氫化的腈橡膠是一種特殊橡膠，它具有非常好的耐熱性、對臭氧以及化學品的優良的耐受性以及還有優良的耐油性。

HNBR的上述物理和化學性質與非常良好的機械性能、特別是高耐磨性相關。為此，HNBR已在多種應用中找到了廣泛的用途。HNBR用於（例如）汽車領域中的密封件、軟管、帶子以及夾緊元件，並且還用於油萃取領

域中的定子、油井密封件和閥門密封件，以及還有用於航空工業、電子工業、機械工程、以及造船業中的多種部件。

可商購的HNBR的等級通常具有在從35至105範圍內的門尼黏度（在100°C時，ML 1+4），這對應於在從大約100 000至500 000範圍內的重量平均分子量 M_w （測定方法：凝膠滲透層析法（GPC）對照聚苯乙烯當量）。在此測量的多分散性指數PDI（ $PDI = M_w/M_n$ ，其中 M_w 是重量平均分子量並且 M_n 是數目平均分子量）經常是在從2.5至4.5的範圍內，這給出了關於分子量分佈寬度的資訊。殘餘雙鍵含量通常是在1%至18%的範圍內。

氫化的程度取決於聚合物濃度、所使用的催化劑的量、氣體和液體流速、以及處理條件。希望的氫化程度是從大約80%至大約99.5%，優選從大約90%至99%。

氫化程度可以藉由使用傅立葉變換紅外（FTIR）或質子核磁共振（NMR）技術進行確定。

根據本發明，該靜態混合反應器的佈置可以是垂直的、水平的或在任意角度，或以盤管形式，優選垂直的。長度與直徑的比例可以是從1到任意合理的比例；然而，取決於規模，通常它優選是從10到100。

要求該反應器配備有一加熱以及冷卻系統，優選配備一用於加熱和/或冷卻流體的夾套，該夾套優選地具有兩個或多個可以彼此獨立操作的室。然而，為了降低成本以及提高生產率的目的，最優選的是將這些反應器如套管式熱交換器那樣平行地設置，這可以顯著地使加熱/冷卻系統的設計變得容易。同樣地以這樣一種方式，該

殼可以分為多個區域從而使溫度控制變得容易。

該靜態內部元件的結構可以是能夠提供有效的側向混合並且使回流和短路流(shortcut)最小化的各種形式。在本發明中，使用了一種反應器，該反應器配備有典型地具有一開放的葉片幾何形狀的多個靜態內部元件。這樣的葉片結構可以是一些可商購的元件例如 Koch Engineering 的 Sulzer SMX® 或 SMXL® 或 SMXL-R® 或 SMF® 或 SMV®，或 Chemineer Inc. 的 Kenics® KMX、或 Kenics® 螺旋元件類。這些元件具有一種能夠加強徑向混合並且降低軸向分散的幾何形狀。所配備的元件的數量可以是2到100，優選6到36，並且最優選6到24。這些元件可以是實心的、或是空心的使得加熱/冷卻介質能夠流過以便使溫度控制變得容易。優選地，當該反應器直徑小於0.1 m時，使用實心的元件，而當該反應器直徑大於0.5 m時，使用空心的元件。使用這些空心元件的優點是能夠精確地控制每個局部溫度。

根據本發明，該靜態混合反應器在該靜態混合反應器之前可以配備有或無一預混合器。

在一個優選的具體實施例中，使用一預混合器並且該未飽和聚合物、該溶劑以及氫氣在被送至該配備有靜態內部元件的反應器之前通過一預混合器。

該預混合器優選地是一圓柱形槽，該圓柱形槽配備有一具有優越的攪拌性能的攪拌器。該圓柱形槽可以是垂直地或水平地佈置。該預混合器的體積優選地是在該反應器的體積的1%和100%之間，取決於該反應器的尺度。例如，當在尺度上來說的體積大於100 L時，該預混

合器與該反應器的體積比優選地小於20%，並且進一步優選小於10%。當該預混合器垂直佈置時，長度與直徑的比例優選地是從0.5到3.0，更優選從0.5到1.0，而當該預混合器水平佈置時，優選從1.0到3.0。該預混合器可以具有一個或多個攪拌器，取決於該預混合器的體積，並且還取決於該預混合器的佈置方式（垂直的或水平的）。優選地，該預混合器裏的一個或多個攪拌器是一種高剪切型的攪拌器，例如當該預混合器垂直佈置時，是一種斜葉片攪拌器或渦輪，並且當該預混合器水平佈置時，是渦輪或變形的盤。這裏一變形的盤是這樣的一種盤式葉輪，它是藉由以下方式而形成的：從該盤的邊緣向中心均勻地剪切12個或16條線，並且這些線的長度是該盤的直徑的 $1/3$ 至 $2/5$ ，然後將每個如此形成的片瓣扭轉 30° - 60° ，對於鄰近的片瓣來說這是在相反方向上。該攪拌器直徑與該預混合器的內徑之比優選是 $1/3 - 19/20$ ，取決於黏度以及該預混合器的佈置方式。優選地，例如，當黏度是小於200 cp (0.2 Pas) 並且該預混合器是垂直佈置時，直徑比是從 $1/3$ 至 $2/3$ ，並且當黏度是小於200 cp (0.2 Pas) 並且該預混合器是水平佈置時，直徑比是大於 $2/3$ 。

催化劑可以加入到該預混合器和/或該配備有多個靜態內部元件的反應器中。有可能將催化劑加入反應器中，該反應器沿著其長度在一個或多個不同的區段配備有靜態內部元件。

本發明的反應器優選地以這樣一種方式運行，未飽和聚合物溶液、催化劑以及氫氣從該配備有多個靜態內部元件的反應器的底部垂直地泵送到頂部。

可以將氫氣從該預混合器或該靜態混合反應器中經由一氣體分佈器引入該反應系統以便保證其均勻分佈，或從該預混合器和該靜態混合反應器兩者中引入。

在本發明的另一個具體實施例中，該配備有靜態內部元件以及預混合器的反應器是以一種環路模式運行的。

在該反應器中所得的產物混合物優選地在一熱交換器中冷卻，並且該冷卻的產物混合物優選地從該熱交換器送至一氣/液分離器。

以下藉由附圖以及實例的方式來說明本發明。

圖1中的圖示出了本發明方法的一個具體實施例的示意的圖，

在圖2中示出了另一個的構形，

在圖3中示出了再另一個的構形，

在圖4中示出了反應器中所優選使用的Kenics®-KMX元件，並且

在圖5中示出了配備有靜態內部元件的反應器的一個優選的具體實施例。

圖1示出了一個第一構形，該第一構形是說明用於根據本發明的氫化的彈性體的連續生產的一個優選的具體實施例的示意性設計。參考號1表示配備有靜態內部元件的一個反應器，其中蒸汽在它的上部添加並且在它的下部撤出。參考號2表示一個預混合器。將未飽和聚合物3的一種溶液，連同氫氣4以及催化劑5添加至配備有靜態內部元件的反應器1中。產物6從靜態混合反應器1的上端撤出。

圖2示出了示意性設計的另一個構形，該示意性設計是用於連續生產根據本發明的氫化的彈性體，其中，除了在靜態混合反應器的下部入口處進入的主催化劑流之外，催化劑5沿該靜態混合反應器1的長度添加到不同的區段。

由於氫化反應是高度放熱的，對於聚合物溶液的更高的濃度，很難控制沿該靜態混合反應器的長度的反應溫度。在圖2中示出的構形對等溫地操作該靜態混合反應器是有益的。此外，在不同區段的夾套內的溫度可以藉由將它設計成單獨的區域而進行控制，為了冷卻或加熱而能夠進入這些區域。

圖3示出了另一個的優選的具體實施例，它涉及以一種環路模式運行預混合器2以及配備有靜態內部元件的反應器1。未飽和聚合物以及氫氣與催化劑一起進入配備有靜態內部元件的反應器。反應後的聚合物從配備有靜態內部元件的反應器1傳送到預混合器2，在那裏加入部分催化劑。來自預混合器2的主產物接著經過冷凝器C並且作為流體6而抽出，同時部分產物以環路模式被送至配備有靜態內部元件的反應器1中。當非常高的聚合物濃度用於氫化時，這種運行模式是尤其有利的。

圖4示出了具有開放的葉片幾何形狀的靜態內部元件（Kenics- KMX®作為一個實例）的結構。

反應器中的這些靜態內部元件安排為使得每個元件與它的相鄰元件成90°角。長徑比（靜態內部元件的長度與直徑的比例）優選地是從0.5到3，進一步優選從0.5到1.5。

該結構的詳細內容在圖4中示出：直徑D是（在優選的具體實施例中示出）3.81 cm並且葉片的厚度t是0.19 cm，同時，葉片的寬度w是0.48 cm。

配備有靜態內部元件的反應器的長度以及直徑設計並設置為使得反應物具有足夠的滯留時間以實現最大的氫化度。根據本發明的反應器的典型的尺寸在圖5中示出。

反應器1具有一個蒸汽夾套，該夾套具有6.35 cm的內徑 D_j ，而反應器本身具有3.81 cm的內徑 D_R 。該夾套是用40 S的鋼製成的，而該反應器自身是用80 SS的鋼製成的。配備有靜態內部元件的反應器區 L_R 的長度是93.76 cm，同時該反應器的總長度L是123.19 cm。

反應物被泵送到一個預熱器，同時在混合物進入配備有靜態內部元件的反應器1之前將其他加熱。在配備有靜態內部元件的反應器1的入口，使用一個氣體分佈器均勻地分佈氫氣4。催化劑溶液5從催化劑瓶與來自預熱器的反應物同時地進行泵送。

以下實例說明本發明的範圍而並非旨在限制它。

【實施方式】

實例1

配備有具有圖5中顯示的24個具有開放的葉片的內部結構以及幾何形狀的混合元件以及一個具有多個1毫米孔的氣體分佈器的反應器1用於氫化一種丁二烯丙烯腈聚合物，該聚合物具有約38重量百分數的丙烯腈含量（用作一種單氯苯中的溶液）。具有分子式

$\text{OsHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{環己基})_3]_2$ 的以鐵為基礎的錯合物以單氯苯中的溶液的形式用作催化劑。氫氣用作基本純的氣體。使用 2.5 重量百分比的在單氯苯中的聚合物溶液並且使用 $80\ \mu\text{M}$ 的催化劑，其中工作溫度以及壓力分別是 138°C 以及 $3.45\ \text{MPa}$ 。在該連續的方法中所實現的最大氫化度是 98%。詳細內容在表 I 中示出。

表 I

參數	值
聚合物濃度	2.5% (w/w)
催化劑濃度	$80\ \mu\text{M}$
溫度	138°C
壓力	$3.45\ \text{MPa}$
氫氣流速	3535 ml/min (144 ml/min 在反應器中)
聚物流速	24 ml/min
平均滯留時間	35.03 min
反應時間	180 min
液體滯留	0.90
催化劑與聚物流的比例	1 : 5

在連續的反應器中，穩定態後的不同平均滯留時間所得氫化度在表 II 中示出。

表 II

平均滯留時間(分鐘)	氫化度 (%)
------------	---------

8.75	72.01
17.5	88.32
26.25	95.67
35	98.09

實例2

重複在實例1中所描述的方法，除外催化劑濃度是130 μM 並且具有不同的氫氣流速、未飽和聚合物的氫化以及表III中提及的操作條件。在這種情況下，未飽和聚合物的濃度是實例1中所用的聚合物的濃度的兩倍，並且因此液體滯留更少。

表 III

參數	值
聚合物濃度	5.0% (w/w)
催化劑濃度	130 μM
溫度	138°C
壓力	3.45 MPa
氫氣流速	3535 ml/min (144 ml/min 在反應器中)
聚合物流速	23 ml/min
平均滯留時間	35.7 min
反應時間	180 min
液體滯留	0.88
催化劑與聚合物流的比例	1 : 6.7

在該連續的方法中，穩定狀態後在表III中提及的條

件下所得的氫化度在表IV中示出。

表 IV

平均滯留時間 (分鐘)	氫化度 (%)
8.37	64.8
16.75	82.3
25.13	91.7
33.4	96.4

【圖式簡單說明】

圖1中的圖示出了本發明方法的一個具體實施例的示意圖。

圖2中示出了另一個的構形。

圖3中示出了再另一個的構形。

圖4中示出了反應器中所優選使用的Kenics®-KMX元件。

圖5中示出了配備有靜態內部元件的反應器的一個優選的具體實施例。

【主要元件符號說明】

- 1 配備有靜態內部元件的反應器
- 2 預混合器
- 3 未飽和聚合物
- 4 氫氣
- 5 催化劑

6 產物

C 冷凝器

D 直徑

t 葉片的厚度

w 葉片的寬度

D_j 夾套內徑

D_R 反應器內徑

L_R 反應器區長度

L 反應器的總長度

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98124800

68F 236/08, (2006.01)

※申請日： 98.7.23

※IPC 分類：

236/10, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

236/12, (2006.01)

68C19/02 (2006.01)

連續氫化未飽和聚合物中碳-碳雙鍵之方法

PROCESS FOR THE CONTINUOUS

HYDROGENATION OF CARBON-CARBON DOUBLE
BONDS IN AN UNSATURATED POLYMER

二、中文發明摘要：

所提出的是一種用於在一溶劑以及一均相或非均相催化劑的存在下，使一種未飽和聚合物中的碳-碳雙鍵連續氫化以生產一種氫化的聚合物的方法，該未飽和聚合物是以一種共軛二烯以及至少一種其他可共聚的單體為基礎，其中，將所述未飽和聚合物、所述均相或非均相催化劑以及氫氣經過一配備有靜態內部元件的反應器。

三、英文發明摘要：

Proposed is a process for the continuous hydrogenation of carbon-carbon double bonds in an unsaturated polymer based on a conjugated diolefin and at least one other copolymerisable monomer to produce a hydrogenated polymer, in the presence of a solvent and a homogeneous or heterogeneous catalyst, wherein said unsaturated polymer, said homogeneous or heterogeneous catalyst and hydrogen are passed through a reactor equipped with static internal elements.

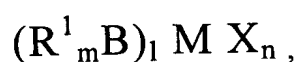
七、申請專利範圍：

1. 一種用於連續氫化以一種共軛二烯以及至少一種其他的可共聚單體為基礎的一種未飽和聚合物中碳-碳雙鍵以生產一種氫化聚合物的方法，其係在一溶劑以及一催化劑的存在下，其中將所述未飽和聚合物、所述催化劑以及氫氣通過一配備有靜態內部元件的反應器。
2. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中該內部元件具有一種開放的葉片幾何形狀。
3. 根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中在該配備有靜態內部元件的反應器中的溫度是在100°C與260°C的範圍內，優選從100°C到180°C，並且該配備有靜態內部元件的反應器中的壓力是在從0.1 MPa到50 MPa的範圍內，優選在0.7 MPa到50 MPa之間，並且更優選從約3.5 MPa到10.5 MPa。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項的方法，其中該共軛二烯是選自丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯以及2,3-二甲基丁二烯的一種或多種物質，優選丁二烯和/或異戊二烯，更優選丁二烯。
5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項的方法，其中至少一種其他的可共聚單體是選自丙烯腈、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸丁酯以及苯乙烯的一種或多種物質。
6. 根據申請專利範圍第1至5項中任一項的方法，其中所述催化劑是一種均相催化劑或是一種非均相催化劑。
7. 根據申請專利範圍第6項的方法，其中，所述催

化劑是一種有機-金屬的催化劑，優選一種銻、釕、鈦、鐵、鈮、鉑、鈷、鎳或鉍，或者作為一種金屬或優選以金屬化合物的形式。

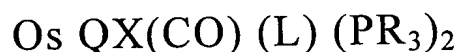
8. 根據申請專利範圍第6項的方法，其中所述非均相催化劑包括金屬鉑、鈮、鎳、銅、銻以及釕中的一種或多種，並且優選地承載在碳、矽、碳酸鈣或硫酸鋇上。

9. 根據申請專利範圍第7項的方法，其中該有機-金屬催化劑是一種含銻或釕的錯合物催化劑，該錯合物催化劑具有下式，



其中，M是釕或銻， R^1 是相同的或不同的並且各自是一 C_1 - C_8 -烷基、一 C_4 - C_8 -環烷基、一 C_6 - C_{15} -芳基或一 C_7 - C_{15} -芳烷基；B是磷、砷、硫或一亞碲基團 $S=O$ ；X是氫或一種陰離子，優選鹵素並且特別優選氯或溴，l是2、3或4，m是2或3並且n是1、2或3，優選1或3，尤其優選的催化劑是氯化參(三苯基膦)銻(I)、三氯化參(三苯基膦)銻(III)以及三氯化參(二甲基亞碲)銻(III)以及具有式 $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 的氫化肆(三苯基膦)銻以及相應的化合物，其中該三苯基膦已經完全地或部分地被三環己基膦代替。

10. 根據申請專利範圍第7項的方法，其中，該有機-金屬催化劑是一種含鐵的催化劑，它具有下式



其中Q可以是氫以及一苯乙烯基中的一種，X可以是鹵素、四氫硼酸鹽以及烷基的或芳基的羧酸酯中的一種，L可以是一氧分子、苄腈或無配體中的一種，並且R

可以是環己基、異丙基、二級丁基以及三級丁基中的一種，所述三級丁基僅在一個R是甲基時存在，其條件是當Q是苯乙烯基時X是鹵素並且L是無配體，並且當X是烷基的或芳基的羧酸酯時Q是氫並且L是無配體；所述鹵素是選自氯以及溴，並且優選Q是氫，X是選自氯、四氫硼酸鹽以及醋酸鹽，L是一氧分子或無配體並且R是環己基或異丙基。

11. 根據申請專利範圍第1至10項中任一項的方法，其中還存在一種助催化劑，優選三苯基膦。

12. 根據申請專利範圍第1至11項中任一項的方法，其中該連續氫化是在一烴類溶劑存在下進行的，該烴類溶劑優選地選自苯、甲苯、二甲苯、單氯苯以及四氫呋喃，優選單氯苯以及四氫呋喃，最優選單氯苯。

13. 根據申請專利範圍第1至12項中任一項的方法，其中該未飽和聚合物在該溶劑中的濃度是按重量計從約1%到40%，優選按重量計從約2%到20%。

14. 根據申請專利範圍第1至13項中任一項的方法，其中氫氣(4)是通過一氣體分佈器引入該配備有靜態內部元件的反應器(1)中。

15. 根據申請專利範圍第1至14項中任一項的方法，其中該配備有靜態內部元件的反應器(1)具有一用於加熱和/或冷卻的夾套。

16. 根據申請專利範圍第15項的方法，其中該用於加熱和/或冷卻的夾套具有兩個或多個能夠獨立操作的室。

17. 根據申請專利範圍第1至16項中任一項的方

法，其中，該未飽和聚合物、該溶劑以及氫氣在送至該配備有靜態內部元件的反應器之前通過了一預混合器。

18. 根據申請專利範圍第17項的方法，其中該催化劑加入該預混合器和/或到該配備有靜態內部元件的反應器。

19. 根據申請專利範圍第1至18項中任一項的方法，其中該催化劑沿著該配備有靜態內部元件的反應器長度在一個或多個不同的區段被加入該反應器。

20. 根據申請專利範圍第17至19項中任一項的方法，其中該預混合器配備有一攪拌器。

21. 根據申請專利範圍第20項的方法，其中該攪拌器是一斜葉片攪拌器或一渦輪。

22. 根據申請專利範圍第1至21項中任一項的方法，其中該未飽和聚合物溶液、該催化劑、以及氫氣是垂直地從該配備有靜態內部元件的反應器的底部泵送到頂部。

23. 根據申請專利範圍第17至22項中任一項的方法，其中該配備有靜態內部元件的反應器以及該預混合器是以一種環路模式運行。

24. 根據申請專利範圍第1至23項中任一項的方法，其中從該配備有靜態內部元件的反應器所得的該產物混合物在一個熱交換器中被冷卻。

25. 根據申請專利範圍第24項的方法，其中來自該熱交換器的產物混合物被送至一氣/液分離器。

八、圖式：

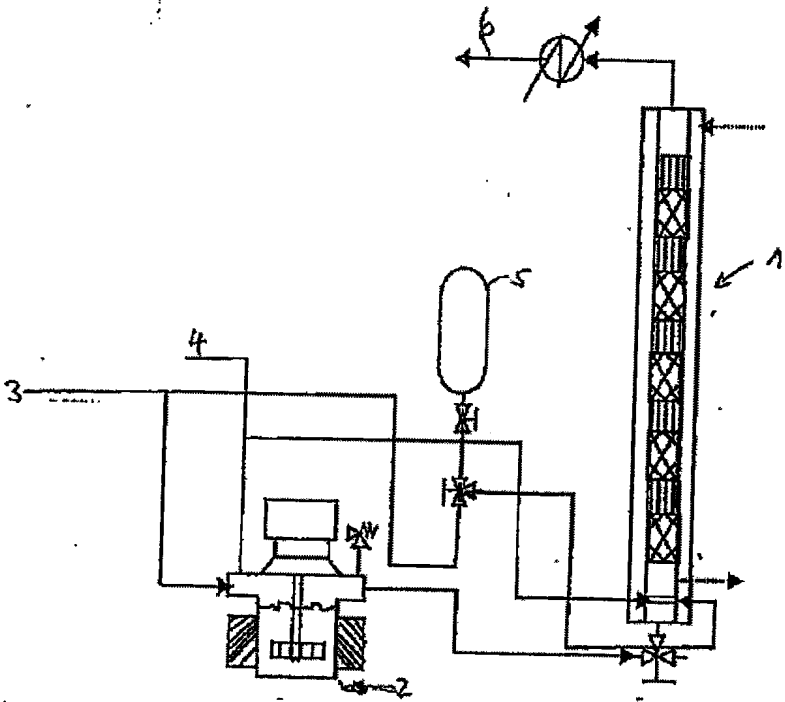


圖 1

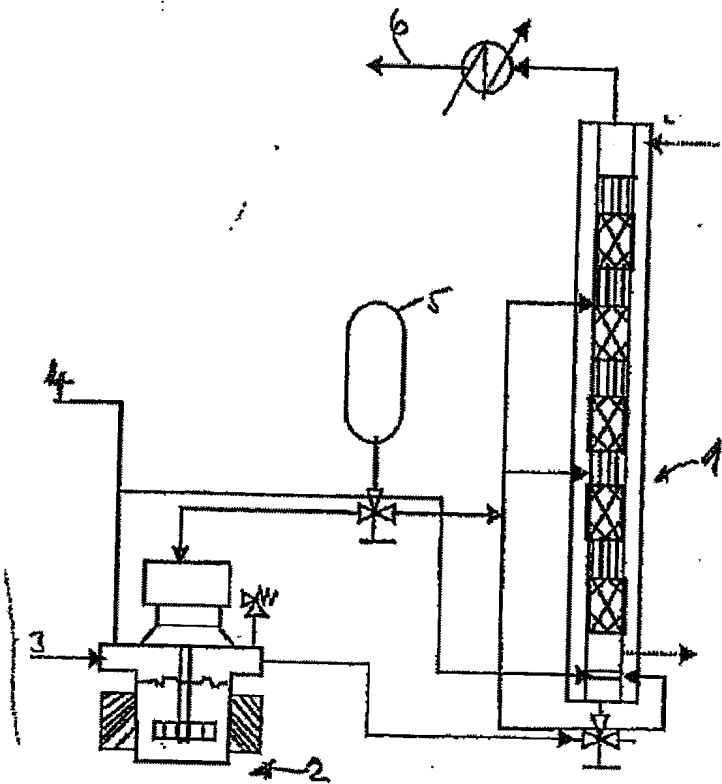


圖 2

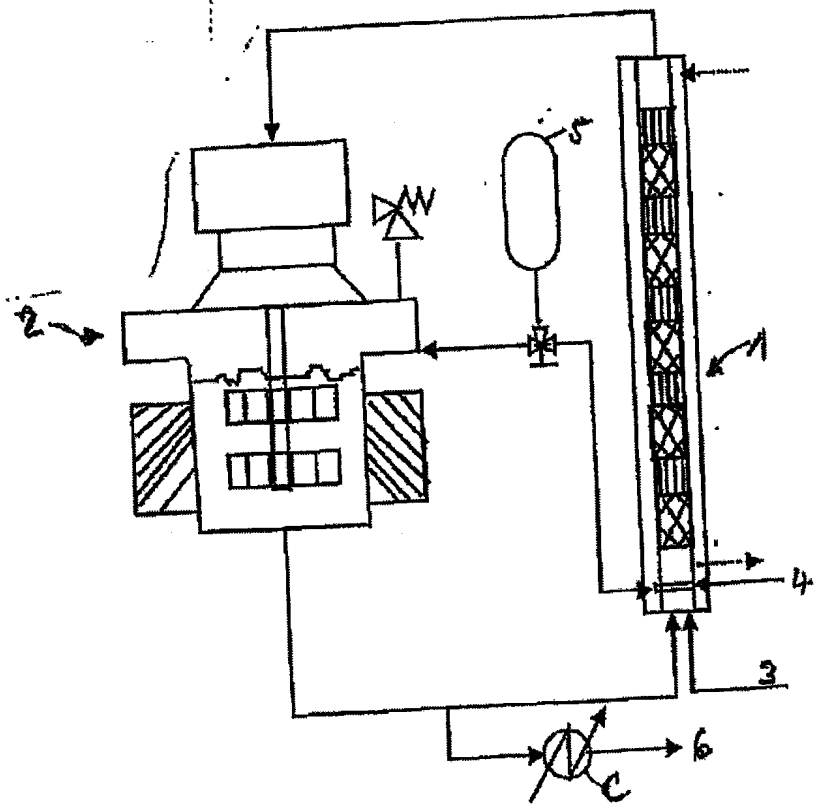


圖 3

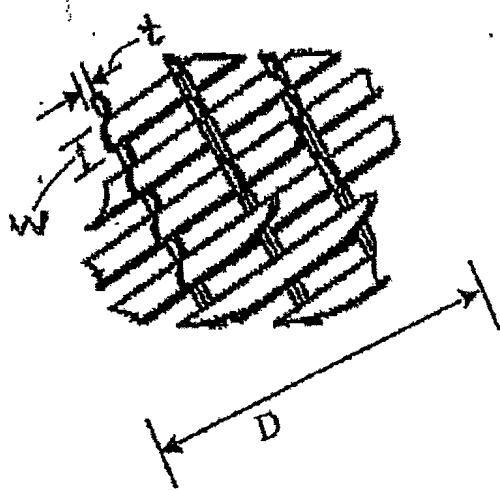


圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 配備有靜態內部元件的反應器
- 2 預混合器
- 3 未飽和聚合物
- 4 氫氣
- 5 催化劑
- 6 產物

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無