

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 2/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년07월13일 10-0600256 2006년07월05일
----------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호	10-2002-7003494	(65) 공개번호	10-2002-0063162
(22) 출원일자	2002년03월15일	(43) 공개일자	2002년08월01일
번역문 제출일자	2002년03월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/024603	(87) 국제공개번호	WO 2001/19873
국제출원일자	2000년09월08일	국제공개일자	2001년03월22일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 토고, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	60/154,263	1999년09월16일	미국(US)
	60/160,357	1999년10월19일	미국(US)
	09/515,790	2000년02월29일	미국(US)

(73) 특허권자 텍사스 페트로케미칼스 엘피
미국, 텍사스 77056, 휴스턴, 스위트 1500, 쓰리 리버웨이

(72) 발명자 박스터, 에드워드, 씨., 주니어
미국, 텍사스 77573, 리그 시티, 1918 크렌셴트 쇼어 드라이브

발데스, 길버트
미국, 텍사스 77584, 페어랜드, 2407 폭스글로브

로브, 크리스토퍼

미국, 텍사스 77356, 몽고메리, 503 파라디이스 레인

로우리, 티모시

미국, 텍사스 77379, 스프링, 5203 로즈록 레인

아바자지안, 아르멘

미국, 텍사스 77058, 휴스턴, 16872 로얄 크레스트 드라이브

(74) 대리인

김윤배

이범일

조영신

심사관 : 허수준

(54) 폴리올레핀 생성물을 제조하기 위한 방법

요약

미리 선택된 물성을 갖는 폴리올레핀 생성물을 제조하기 위한 신규한 액상 중합 방법이 기재되어 있다. 상기 방법은 올레핀 성분을 함유하는 액체 공급원료와, BF_3 및 그것을 위한 착화제로 된 안정한 착물로 이루어지는 촉매 조성물을 공급하는 단계를 포함한다. 상기 공급원료는 이소부틸렌같은 분지형 올레핀, C_3 내지 C_{15} 의 선형 알파 올레핀 및 C_4 내지 C_{15} 의 반응성 비-알파 올레핀을 포함하는 다수의 하나 이상의 올레핀을 포함한다. 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물은 원통관형 열교환기의 관에 제공된 루프 반응기 반응 구역에서, 체류 반응 혼합물, 첨가된 공급원료 및 첨가된 촉매 조성물의 철저한 상호혼합을 야기하기에 충분한 속도로 재순환하는 체류 혼합물로 도입된다. 반응 혼합물이 상기 반응 구역 내에 재순환하는 동안, 그 안에 실질적으로 일정한 반응 온도를 제공하기 위해 계산된 속도로, 중합 반응의 열이 재순환하는 철저히 상호 혼합된 반응 혼합물로부터 제거된다. 반응기 내의 상태는 상기 공급원료로 도입되는 올레핀 성분이 중합되어, 촉매 조성물의 존재하에 요구되는 폴리올레핀 생성물을 생성하기에 적당하다. 요구되는 폴리올레핀을 함유하는 생성물 흐름은 반응 구역으로부터 회수된다. 반응 구역으로 공급원료의 도입 및 반응 구역에서 생성물 흐름의 회수는, 반응 구역 내에서 중합되는 올레핀 성분의 체류 시간이 원하는 폴리올레핀 생성물의 생산에 적당하도록 조절된다.

명세서

기술분야

본 발명은 올레핀 중합에 관한 것이고, 폴리올레핀 생성물의 제조에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 액상 중합 방법을 사용하여 다양한 폴리올레핀 생성물을 제조하는 것에 관한 것이다. 상기 방법에 관련하여, 본 발명은 착화제(complexing agent)로 안정화되는 개질 BF_3 촉매를 사용하여 올레핀을 중합하기 위한 액상 방법에 관한 것이다.

배경기술

BF_3 를 함유하는 프리델-크래프츠(Friedel-Crafts) 유형의 촉매를 사용한 올레핀의 중합은 일반적으로 주지된 방법이다. 얻어지는 생성물의 중합도는 다양한 주지된 중합 기술 중에 어느 것이 사용되었는지에 따라 변화한다. 상기 관련하여, 중합 생성물의 분자량은 중합도와 직접적으로 관련 있고, 각각의 요구되는 평균 분자량을 갖는 여러 가지 생성물을 생산하기 위해 공정 변수를 조작하여 중합도가 조작될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

일반적으로, 올레핀 중합 공정의 특성 및 역학때문에, 폴리올레핀 생성물은 중합 공정의 종료시 각 분자 중에 잔류 단일 이중 결합을 갖는다. 상기 잔류 이중 결합의 위치는 종종 생성물의 중요한 특징이 된다. 예를 들어, 잔류 이중 결합이 말단 위치(비닐리덴)에 있는 폴리이소부틸렌(PIB) 분자는 잔류 이중 결합이 내부에 위치한, 즉, 말단 위치가 아닌 PIB 분자보다

더 반응성이 있다고 알려져 있다. 적어도 이중 결합의 50%가 말단 위치에 있는 PIB 생성물은 종종 고 비닐리텐 또는 고 반응성 PIB라고 칭해질 수 있다. 폴리올레핀 생성물이 말단 이중 결합을 갖는 정도는 또한 공정 변수의 조작에 의해 조작될 수 있다.

올레핀 올리고머화(oligomerization)를 위한 현행 방법은 BF_3 가 조촉매(co-catalyst)와 착물화된 BF_3 /조촉매를 자주 사용한다. 이것은 올레핀 중합 분야의 당업자에게 잘 주지된 다양한 이유 때문이다. 예를 들어, 미국 특허 제 5,408,018호에 기재되었듯이, 착물화된 BF_3 촉매는 조작 및 분자량, 비닐리텐 함량 및 PIB의 다분산성(polydispersity)을 균형 잡는 시도에 유용할 수 있다. 상기 조촉매는 종종 프로판올 또는 그 이상의 고급 알코올이고, 상기 조촉매 시스템은 요구되는 생성물이 폴리알파 올레핀이거나 폴리 내부 올레핀인 것에 상관없이 사용된다. 그러나, 시간이 지나면서 BF_3 는 베타 수소 원자를 공격하는 경향이 있기 때문에, 상기 조촉매 착물 중에 베타 수소 원자를 갖는 알코올의 사용은 문제가 있다. 이것은 촉매가 무효하게 되어 알코올의 분해를 야기한다. 따라서, 조촉매 착물은 불안정하고, 종종 매우 짧은 저장 수명을 갖는다.

상기 문제를 해결하기 위해, 다수의 현행 방법은 조촉매 착물을 반응기로 도입하기 직전에 알코올과 기상 BF_3 를 혼합하여 현장에서 조촉매 착물을 제조하는 과정을 채택한다. 부가적으로, 공정 중에 잉여 알코올을 사용하고, 촉매 활성을 복원하기 위해 여러 하류 지점에서 반응물에 액상 BF_3 를 살포하는 조촉매 시스템을 채택하는 것이 일상적이다. 상기 방법은 3상(three-phase) 반응 및 반응물로 기상 BF_3 를 분산시키는 수단을 제공하기 위한 교반 탱크 반응기의 사용 필요성을 내포한다. 상기 방법은 회분식 반응기 또는 일련의 연속적인 교반 탱크 반응기를 연결하여 가스 취급 능력을 제공하고, 플러그 흐름 반응기 배치 필요성을 만족시킨다.

알파 올레핀, 특히 PIB는 적어도 2가지 다른 등급- 보통 및 고 비닐리텐으로 제조될 수 있다. 통상적으로, 상기 2가지 생성물 등급은 별개의 방법으로 제조되어왔지만, 둘 모두 자주 그리고 일상적으로 PIB 농도가 40-60 중량% 범위인 희석 공급 원료를 사용한다. 좀 더 최근에, 적어도 고 비닐리텐 PIB는 90 중량% 이상의 이소부틸렌 함량을 갖는 농축 공급원료를 사용하여 생산될 수 있다고 알려졌다. 이소부탄, n-부탄 및/또는 석유 증류물에 일상적으로 존재하는 기타 저급 알칸류 등의 비반응성 탄화수소가 희석제로서 공급원료에 또한 함유될 수 있다. 또한 상기 공급원료는 종종 1-부텐 및 2-부텐같은 소량의 기타 불포화 탄화수소를 함유할 수 있다.

보통 등급 PIB는 분자량이 500 내지 1,000,000 또는 그 이상의 범위일 수 있고, 일반적으로 가깝 -50 내지 -70°C 만큼 낮은 저온에서 회분식 방법으로 제조된다. AlCl_3 , RAlCl_2 또는 R_2AlCl 이 촉매로 사용된다. 촉매는 최종 PIB 생성물로부터 모두 제거되지 않는다. 생성물의 분자량은 온도에 반대로 변하기 때문에, 분자량은 온도에 의해 조절될 수 있다. 즉, 온도가 높을수록, 분자량은 작아진다. 반응 기간은 종종 시간 단위이다. 요구되는 중합 생성물은 분자 당 단일 이중 결합을 갖고, 상기 이중 결합은 대부분 내부에 있다. 일반적으로, 적어도 약 90%의 이중 결합이 내부에 있고, 10% 미만의 이중 결합이 말단 위치에 있다. 말단 이중 결합의 형성이 반응 속도 면에서 선호되더라도, 긴 반응 시간 및 촉매가 모두 제거되지 않는다는 사실은 열역학적으로 더 선호되는 내부 이중 결합 이성질체가 형성되도록 분자의 재배치를 선호한다. 보통 PIB는 점도 개질제, 특히 윤활유 중 점증제(thickener)로, 그리고 플라스틱 필름 및 접착제를 위한 접착 강화제(tackifier)로 사용될 수 있다. 또한, PIB는 연료 및 윤활유용 세척제 및 분산제의 제조를 위한 중간체를 생산하도록 기능화될 수 있다.

시장에서 비교적 신규 상품인 고 비닐리텐 PIB는 전형적으로는 70% 이상이고, 바람직하기는 80%이상인 고비율의 말단 이중 결합인 특징을 갖는다. 이것은 보통 PIB와 비교할 때, 더 반응성 있는 생성물을 제공하고, 따라서 이 생성물은 또한 고 반응성 PIB로 칭해진다. 고 반응성(HR-PIB)과 고 비닐리텐(HV-PIB)이라는 용어는 동의어이다. HV-PIB를 생산하기 위한 기본 공정은 반응기 시스템, BF_3 및/또는 개질 BF_3 촉매를 사용하는 것을 모두 포함하여, 반응 시간이 면밀하게 제어되고, 원하는 생성물이 형성되면 즉시 촉매를 중화시킬 수 있도록 한다. 말단 이중 결합의 생성은 반응 속도면에서 유리하기 때문에, 짧은 반응 시간이 고 비닐리텐 수준에 유리하다. 내부 이중 결합으로 현저한 이성질화가 발생할 수 있기 전에, 반응은 일반적으로 예를 들어, NH_4OH 같은 수용액 계열로 급랭(quench)된다. 분자량은 상대적으로 작다. 약 950-1050의 분자량을 갖는 HV-PIB가 가장 통상적인 생성물이다. 반응을 고전환율로 하는 시도는 이성질화를 통한 비닐리텐 함량을 감소시키기 때문에, 이소부틸렌을 기준으로 한 전환율은 75-85%에서 유지된다. 종전 미국 특허 제 4,152,499호(1979년 5월 1일자), 제 4,605,808호(1986년 8월 12일자), 제 5,068,490호(1991년 11월 26일자), 제 5,191,044호(1993년 3월 2일자), 제 5,286,823호(1992년 6월 22일자), 제 5,408,018호(1995년 4월 18일) 및 제 5,962,604호(1999년 10월 5일자)는 모두 연관된 주제로 되어 있다.

미국 특허 제 4,152,499호에는 중합 촉매로서 작용하는 기상 BF_3 블랭킷(blanket) 하에서, 이소부틸렌으로부터 PIB를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 상기 방법은 60 내지 90%의 이중 결합이 말단 위치(비닐리덴)에 있는 PIB의 생성을 야기한다.

미국 특허 제 4,605,808호에는 BF_3 와 알코올의 착물로 이루어진 촉매가 사용되는 PIB 제조 방법이 기재되어 있다. 촉매 착물의 사용은 반응 변수를 더 효과적으로 제어할 수 있게 한다고 제시되어 있다. 적어도 70%의 이중 결합이 말단 위치에 있는 PIB 생성물을 얻기 위해, 적어도 8분의 반응 접촉 시간이 요구된다.

미국 특허 제 5,191,044호는 반응기에 유리된 BF_3 가 없도록 BF_3 /알코올 착물의 신중한 전처리가 요구되는 PIB 생산 방법을 개시하고 있다. 상기 착물은 적어도 70%의 이중 결합이 말단 위치에 있는 생성물을 얻기 위해서, 잉여의 알코올 착화제를 함유해야 한다. 10분의 반응 시간만이 예시화되어 있고, 반응은 0°C 이하에서 수행된다.

반응 시간의 면밀한 제어에 더하여, 고 비닐리덴 수준을 얻기 위한 열쇠는 촉매 반응성의 제어로 생각된다. 상기 제어는 과거에 BF_3 를 제 2-부탄올 및 MTBE를 함유하는 다양한 산화제와 혼합하여 이루어졌다. 상기 착물은 실질적으로 BF_3 자체보다 반응성이 낮고, 이성질화 반응을 불균형하게 지연시켜서 비닐리덴 생성 반응(중합)과 이성질화 반응 속도간에 큰 차이가 발생하게 한다는 이론이 있다. BF_3 착물은 양성자를 첨가할 수 없고, 따라서 말단 이중 결합을 이성질화할 수 없는 것을 제시하는 메카니즘이 또한 제안되어 왔다. 이것은 물(우선적으로 BF_3 에 양성자를 줄 수 있는)이 일반적으로 상기 반응 시스템에서 차단되어야 한다는 것을 추가로 제시한다. 사실, BF_3 착물을 사용하는 PIB의 제조를 기재한 기존의 간행물은 적은 수분 함량(20 ppm 이하)이 고 비닐리덴 생성물의 형성에 결정적이라는 것을 나타낸다.

더 높은 반응성뿐만 아니라, 최종 생성물의 적용에서 "무 염소" 재료에 대한 요구의 발전때문에, HV-PIB는 점차적으로 중간체 제조를 위한 보통 등급의 PIB를 대체하고 있다. 중요한 PIB 유도체에는 PIB 아민류, PIB 알킬레이트류 및 PIB 말레인 무수 첨가물이 있다.

PIB 아민류는 차후의 아민화를 위한 반응 사이트(site)를 제공하는 다른 PIB 중간체를 포함하는 여러 가지 과정을 사용하여 생산될 수 있다. 상기 중간체들에는 예를 들어, 에폭시드, 할로겐화물, 말레인 무수 첨가물 및 카르보닐 유도체를 포함할 수 있다.

HV-PIB를 "고 반응성"이라고 하는 것은 보통 등급 PIB에 대하여 상대적인 것이다. HV-PIB는 여전히, 절대적인 관점에서, 상기 중간체 중의 일부를 형성하는데 있어서 고 반응성이 아니다. 기타 종류의 혼합물, 예를 들어, 폴리에테르가 아민류 및 아민 중간체의 생성에 훨씬 더 반응성이 있을 수 있다. 폴리에테르에서 유도된 아민류는 폴리에테르 아민류(PEA's)로 알려져 있고, PIB 아민류에 경쟁 생성물이다.

페놀 화합물용 알킬화 제제로서 HV-PIB의 사용은 HV-PIB로 달성될 수 있는 더 높은 반응성 및 더 높은 수율에 의해서 야기되었다. 상기의 매우 긴 사슬형 알킬 페놀은 계면활성제 및 유사 생성물을 위한 우수한 소수성 재료이다.

가장 큰 용적의 PIB 유도체는 PIB-말레인 무수물 반응 생성물이다. HV-PIB는 이중 결합을 통하여 말레인 무수물과 반응하여 무수물 작용기가 있는 생성물을 제공한다. 상기 작용기는 아미드류 및 기타 카르복실레이트 유도체의 생성을 위한 반응성을 제공한다. 상기 생성물은 현재 제조되는 대부분의 윤활유 세정제 및 분산제의 기초가 된다. 또한, PIB-말레인 무수물 생성물은 PIB 아민 연료 첨가제의 제조에서 중간체로 사용될 수 있다.

다양한 목적에 상업적으로 유용한 기타 폴리올레핀에는 비닐리덴 함량이 50%이하인 통상적인 PIB, 이소부틸렌 같은 분지형 단량체의 저 분자량(<350 그리고 아마도 심지어 <250) 올리고머, 선형 C_3 - C_{15} 알파 올레핀의 올리고머 및 고 분자량 폴리머, 그리고 C_4 - C_{15} 비-알파(내부 이중 결합) 올레핀의 올리고머 및 고 분자량 폴리머를 포함한다. 상기 재료가 올레핀 중합 분야의 당업자들에게 잘 주지되어 있다 하더라도, 공정 효율 및/또는 상품의 품질을 개선하고, 조업 비용 및/또는 자본 비용을 감소시키는 새로운 발전에 대한 필요가 항상 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 효율적이고 경제적인 폴리올레핀 생성물의 생산을 위한 신규한 방법을 제공하는 것이다. 일반적으로, 본 발명은 미리 선택된 물성을 갖는 폴리올레핀 생성물을 제조하는 액상 중합 방법을 제공한다. 본 발명의 원리와 개념에 따라서, 상기 방법은 적어도 하나의 올레핀 성분으로 이루어진 액체 공급원료, 안정적인 BF_3 착물 및 그것을 위한 착화제로 이루어진 촉매 조성물을 제공하는 단계를 포함한다. 상기 공급원료 및 촉매 조성물은 루프(loop) 반응기 반응 구역의 여분의 반응 혼합물로 도입되고, 상기 구역에서 여분의 반응 혼합물은 철저한 상호혼합을 야기하기에 충분한 재순환 속도로 재순환되고, 그에 의해 첨가된 공급원료 및 첨가된 촉매 조성물이 상기 반응 구역 내에 재순환하는, 철저히 상호혼합된 반응 혼합물을 제공한다. 철저히 상호혼합된 혼합물의 재순환은 상기 반응 구역에서 반응 혼합물이 재순환할 때 반응 혼합물 내에 실질적으로 일정한 반응 온도를 제공하기 위해 계산된 속도로 반응열이 제거되는 동안, 철저히 상호혼합된 상태로 유지된다. 일정한 반응 온도는 상기 원료 물질 내에 도입된 올레핀 성분이 촉매 조성물의 존재하에, 원하는 폴리올레핀 생성물을 생성하기 위한 중합을 시행하도록 야기하기에 적절한 수준이다. 원하는 폴리올레핀 생성물로 이루어진 생성물 흐름은 반응 구역으로부터 회수된다. 본 발명에 따라, 반응 구역으로의 원료의 도입 및 반응 구역으로부터 생성물의 회수는 제어되어서 반응 구역 내에서 중합되는 올레핀 성분의 체류 시간이 요구되는 폴리올레핀 생성물의 생산에 적절하게 되도록 한다.

본 발명의 바람직한 하나의 형태에 따라, 반응 구역은 원통관형 열교환기의 관으로 이루어질 수 있다. 발열 올레핀 중합 반응의 열은 열교환기의 원통부 내에 냉매의 순환에 의해 생성과 동시에 제거될 수 있다. 바람직하기는, 중합되는 올레핀 성분의 체류 시간은 약 3분 이하이다. 더욱 바람직하기는, 상기 체류 시간은 약 2분 이하일 수 있다. 더욱 바람직하기는, 상기 체류 시간은 약 1분 이하일 수 있다. 이상적으로는, 상기 체류 시간은 1분 미만이다.

본 발명의 또 다른 바람직한 형태에 따라, 착화제는 바람직하기는 BF_3 와 안정적인 촉매 착물이 형성되도록 해야 한다. 이것은 올리고머화 방법에 요구되는 비교적 높은 반응 온도에서 특히 유리하다. 이에 관련하여, 착화제는 유리하게는 알코올, 바람직하기는 1차 알코올이고, 더욱 바람직하기는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 의 1차 알코올이다. 본 발명의 매우 바람직한 형태에서, 상기 알코올은 β 탄소 상에 수소 원자가 없어야 한다. 본 발명의 상기 매우 바람직한 형태에서, 상기 알코올은 예를 들어, 메탄올 또는 네오펜탄올일 수 있다.

본 발명의 또 다른 바람직한 형태에 따라, 상기 착화제는 글리콜로 이루어질 수 있고, 바람직하기는 글리콜의 히드록실기가 1차 위치에 있는 글리콜, 더욱 바람직하기는 글리콜의 각 히드록실기가 1차 위치에 있는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 글리콜로 이루어질 수 있다. 본 발명의 상기 매우 바람직한 형태에서, 상기 글리콜은 예를 들어, 에틸렌 글리콜일 수 있다.

본 발명의 또 다른 측면의 원리 및 개념에 부합하여, 촉매 착물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 5:1의 범위일 수 있다. 바람직하기는, 상기 착물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 2:1의 범위일 수 있다. 더욱 바람직하기는, 상기 착물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 1:1의 범위일 수 있다. 이상적이기는, 상기 착물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 1:1일 수 있다. 다른 방법으로, 상기 착물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.75:1이다.

본 발명의 또 다른 측면에 따라, 상기 공급원료의 상기 혼합물로 도입되는 올레핀 성분의 각 몰에 대해서 약 0.1 내지 약 10밀리몰의 BF_3 가 상기 촉매 조성물과의 반응 혼합물로 도입되도록 상기 공정이 바람직하게 수행될 수 있다. 바람직하기는, 상기 공급원료의 상기 혼합물로 도입되는 올레핀 성분의 각 몰에 대해서 약 0.5 내지 약 2밀리몰의 BF_3 가 상기 촉매 조성물과의 반응 혼합물로 도입될 수 있다.

본 발명의 또다른 중요한 바람직한 특징은 첫번째 용적 흐름 속도로 반응 혼합물의 연속적인 재순환 및 조합된(combined) 두번째 용적 흐름 속도로 공급원료 및 촉매 조성물의 연속적인 도입을 포함한다. 요구되기는, 첫번째 용적 흐름 속도 대 두번째 용적 흐름 속도의 비는 약 20:1 내지 약 50:1의 범위일 수 있다. 바람직하기는, 첫번째 용적 흐름 속도 대 두번째 용적 흐름 속도의 비는 약 25:1 내지 약 40:1의 범위일 수 있다. 이상적으로, 첫번째 용적 흐름 속도 대 두번째 용적 흐름 속도의 비는 약 28:1 내지 약 35:1의 범위일 수 있다. 본 발명의 상기 측면과 관련하여, 첫번째 용적 흐름 속도 대 두번째 용적 흐름 속도의 비는 반응 혼합물 중 성분의 농도가 반드시 일정하고, 상기 반응 혼합물 중에 반드시 등은 조건이 확립되고, 유지되도록 될 수 있다.

본 발명의 원리 및 개념을 뒷받침하여, 상기 공급원료 및 촉매 조성물은 미리 혼합되고, 단일 흐름으로서 상기 두번째 용적 흐름 속도로 함께 반응 구역으로 도입될 수 있다. 다른 방법으로, 상기 공급원료 및 촉매 조성물은 두개의 흐름으로 분리되어 반응 구역에 도입될 수 있고, 흐름의 속도는 상기 두번째 용적 흐름 속도로 함께 첨가될 수 있다.

본 발명의 원리 및 개념에 추가로 뒷받침하여, 반응기 배치, 반응 혼합물의 물성 및 첫번째 용적 흐름 속도는 바람직하기는, 상기 반응 구역에서 난류가 유지되도록 될 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 이상적인 형태에서, 적어도 약 2000의 레이놀즈(Reynolds) 수가 상기 반응 구역에서 유지된다. 본 발명의 원리 및 개념에 또다른 뒷받침으로, 반응기는 원통관형 열교환기의 관의 형태일 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 이상적인 형태에서, 적어도 약 50 Btu/분ft²°F의 열전달 계수(U)가 반응 구역 내에 유지된다.

바람직하기는, 본 발명에 따라, 공급원료는 적어도 30 중량%의 상기 올레핀 성분으로 이루어질 수 있다. 부가적으로, 상기 공급원료는 비-반응성 탄화수소 희석제를 함유할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 공급원료는 적어도 30 중량%의 상기 올레핀 성분과 나머지는 비-반응성 탄화수소 희석제로 이루어질 수 있다.

본 발명의 중합 방법은 양이온성 방법일 수 있다. 다른 방법으로, 본 발명의 중합 방법은 공유 결합성 방법이다. 본 발명의 한 중요한 특징은 본 발명의 방법의 폴리올레핀 생성물은 적어도 약 350의 분자량을 갖지만, 5000이하의 분자량이다. 다른 방법으로, 본 발명의 방법의 폴리올레핀 생성물은 350이하이고, 아마도 250이하의 분자량을 가질 수 있다.

본 발명의 한 중요한 측면에 따라, 중합될 올레핀 성분은 이소부틸렌으로 이루어지고, 폴리올레핀 생성물은 PIB로 이루어질 수 있다. 또한 본 발명의 상기 측면에 따라, PIB는 적어도 약 50%의 비닐리덴 함량을 갖는다. 다른 방법으로, PIB는 약 50% 이하의 비닐리덴 함량을 가질 수 있다.

본 발명의 또다른 중요한 측면에 따라, 올레핀 성분은 분지형 화합물일 수 있고, 생성물은 하나, 둘, 셋 또는 4가지 성분의 올리고머로 이루어질 수 있다. 본 발명의 방법에 사용되는 올레핀 성분은 이소부틸렌으로 이루어질 수 있고, 폴리올레핀 생성물은 C₁₂, C₁₆, C₂₀ 또는 C₂₄ PIB 올리고머로 이루어질 수 있다. 다른 방법으로, 올레핀 성분은 C₃ 내지 C₁₅의 선형 알파 올레핀 또는 2-부텐 같은 C₄ 내지 C₁₅의 반응성 비-알파 올레핀으로 이루어질 수 있다.

본 발명은 또한 HV-PIB의 효율적이고 경제적인 생산을 위한 신규한 방법을 제공한다. 일반적으로, 본 발명은 종래에 가능하다고 생각된 것보다 더 높은 온도 및 더 짧은 반응 시간에서 중합 반응이 발생하는 HV-PIB 생산 방법을 제공한다. 특히, 본 발명은 저 분자량, 고 반응성의 폴리이소부틸렌을 제조하는 액상 중합 방법을 제공한다. 일반적으로, 상기 방법은 양이온성 중합을 포함할 수 있다. 그러나, 일정 조건하에서 중합 반응은 공유 결합일 수 있다. 특히, 에테르가 착화제로 사용될 때, 중합 반응은 공유 결합이다. 본 발명의 상기 구현예에 따라, 상기 방법은 이소부틸렌으로 이루어진 공급원료와 BF₃ 및 착화제의 착물로 이루어진 촉매 조성물의 제공을 포함한다. 공급원료 및 촉매 조성물은 분리되거나 또는 단일 혼합 흐름으로, 반응 구역 내의 잔류 반응 혼합물에 도입된다. 그리고 나서, 잔류 반응 혼합물, 공급원료 및 촉매 조성물은 즉시 철저히 상호혼합되어서, 상기 반응 구역 내에 철저히 상호혼합된 반응 혼합물을 제공한다. 반응 혼합물은 그 철저하게 상호혼합된 상태가 유지되고, 반응 혼합물이 상기 반응 구역에 있는 동안 적어도 0°C의 온도에서 유지되어서, 반응 혼합물 중의 이소부틸렌은 중합되어 폴리이소부틸렌 생성물을 형성한다. 그리고 나서, 저 분자량, 고 반응성 폴리이소부틸렌으로 이루어진 생성물 흐름은 반응 구역에서 회수된다. 반응 구역 내에서 중합되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 4분 이하가 되도록, 상기 반응 구역으로 공급원료의 도입 및 상기 반응 구역으로부터 생성물 흐름의 회수는 조절된다. 본 발명에 따르면, 체류 시간이 약 3분 이하, 약 2분 이하, 약 1분 이하 및 이상적으로 심지어 1분 미만인 되도록 반응을 수행할 수 있다.

본 발명의 개념 및 원리에 따라, 생성되는 폴리부틸렌은 약 250 내지 5000의 범위, 약 600 내지 4000의 범위, 약 700 내지 3000의 범위, 약 800 내지 2000의 범위 및 이상적으로 약 950 내지 1050의 범위인 분자량을 갖도록 하는 방식으로 상기 방법은 수행된다. 본 발명에 따르면, 특정 분자량, 예를 들어, 약 1000의 분자량이 얻어질 수 있도록 상기 방법을 조절할 수 있다.

본 발명의 주요 목적은 적어도 약 70%의 비닐리덴 함량을 갖는 폴리이소부틸렌 생성물의 생산을 확보하기에 충분히 조절될 수 있는 방법을 제공하는 것이다. 더욱 바람직하기는, PIB 생성물은 적어도 약 80%의 비닐리덴 함량을 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 사용을 통해, 적어도 약 90%의 비닐리덴 함량이 달성될 수 있다.

BF₃ 촉매와 착화하는데 사용되는 착화제는 요구되기는 알코올이고, 바람직하기는 1차 알코올이 될 수 있다. 더욱 바람직하기는 착화제는 C₁-C₈의 1차 알코올로 이루어질 수 있고, 이상적으로 메탄올일 수 있다.

본 발명의 요구되는 결과를 달성하기 위해서, 작물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 5:1의 범위이다. 바람직하기는 작물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 2:1의 범위이다. 더욱 바람직하기는, 작물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.5:1 내지 1:1의 범위이고, 이상적으로 작물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 1:1이다.

본 발명의 원리 및 개념에 따르면, 바람직하기는 상기 공급원료의 상기 혼합물로 도입되는 이소부틸렌의 각 몰에 대해서 약 0.1 내지 약 10 밀리몰의 BF_3 가 상기 촉매 조성물과의 반응 혼합물로 도입될 수 있다. 더욱 바람직하기는, 상기 공급원료의 상기 혼합물로 도입되는 이소부틸렌의 각 몰에 대해서 약 0.5 내지 약 2 밀리몰의 BF_3 가 상기 촉매 조성물과의 반응 혼합물로 도입될 수 있다.

본 발명은 상기 폴리이소부틸렌의 다분산성이 약 2.0이하, 바람직하기는 1.65이하인 방법을 제공하는 것이다. 이상적으로, 상기 다분산성은 약 1.3 내지 1.5의 범위일 수 있다.

본 발명의 한 바람직한 측면에 따라, 반응 구역은 루프 반응기로 이루어질 수 있고, 상기 반응기에서 반응 혼합물이 첫번째 용적 흐름 속도로 연속적으로 재순환되고, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물이 조합된 두번째 용적 흐름 속도로 연속적으로 도입된다. 상기 첫번째 용적 흐름 속도 대 상기 두번째 용적 흐름 속도의 비율은 요구되기는, 약 20:1 내지 50:1의 범위이고, 바람직하기는 약 25:1 내지 40:1이고, 이상적으로 약 28:1 내지 35:1의 범위일 수 있다. 본 발명의 이점을 달성하기 위해서, 상기 첫번째 용적 흐름 속도 대 상기 두번째 용적 흐름 속도의 비율은 바람직하기는, 반응 혼합물 중의 성분의 농도가 반드시 일정하고/또는 상기 반응 혼합물 내에 반드시 등은 조건이 확립되고, 유지되도록 되어야 한다.

상기 공급원료 및 촉매 조성물은 미리 혼합되고, 단일 흐름으로서 상기 두번째 용적 흐름 속도로 함께 반응 구역으로 도입될 수 있다. 다른 방법으로, 상기 공급원료 및 촉매 조성물은 두개의 흐름으로 분리되어 반응 구역에 도입될 수 있고, 흐름의 속도는 상기 두번째 용적 흐름 속도로 함께 첨가될 수 있다.

본 발명의 요구되는 결과를 달성하기 위해서, 반응기 배치, 반응 혼합물의 물성 및 첫번째 용적 흐름 속도는 상기 반응 구역에서 난류가 유지되도록 될 수 있다. 특히, 상기 시스템은 적어도 약 2000의 레이놀즈 수가 상기 반응 구역에서 달성되고 유지되도록 될 수 있다. 또한, 상기 시스템은 적어도 약 50 Btu/분 ft^2F 의 열전달 계수(U)가 반응 구역 내에 달성되고 유지되도록 될 수 있다. 상기 목적을 위해, 반응기는 바람직하기는 원통관형 열교환기의 관일 수 있다.

본 발명의 개념 및 원리에 따라, 공급원료는 일반적으로 적어도 약 30 중량%의 이소부틸렌과 나머지는 비-반응성 탄화수소 희석제로 이루어질 수 있다.

더 특정한 의미에서, 본 발명은 약 500 내지 5000의 평균 분자량을 갖고, 적어도 70%의 비닐리덴 함량을 갖는 폴리이소부틸렌을 제조하기 위한 액상 중합 방법을 제공할 수 있다. 상기 방법은 이소부틸렌으로 이루어진 공급원료와, BF_3 및 C_1 내지 C_8 의 1차 알코올로 구성된 분리된 촉매 조성물을 모두 제공하는 것으로 이루어질 수 있다. 상기 작물 중의 BF_3 대 알코올의 몰비는, 요구되기는, 0.5:1 내지 2:1의 범위일 수 있다. 공급원료 및 촉매 조성물은 반응 구역의 잔류 반응 혼합물 내로, 단일 흐름으로서 분리되거나 또는 같이 도입될 수 있고, 그리고 잔류 반응 혼합물, 공급원료 및 촉매 조성물은 상기 반응 구역 중에 철저히 상호혼합된 반응 혼합물을 제공하기 위해 철저히 상호혼합될 수 있다. 반응 혼합물로의 촉매 작물의 도입은, 바람직하기는, 공급원료와 함께 도입되는 이소부틸렌의 각 몰에 대해 약 0.1 내지 10 밀리몰의 BF_3 가 도입되도록 조절될 수 있다. 반응 혼합물의 철저히 상호혼합된 상태는, 혼합물이 반응 구역에 있는 동안, 바람직하기는, 유지되고, 그 온도는 약 0°C 이상으로 유지되어서, 상기 폴리이소부틸렌을 형성하도록 반응물 중의 이소부틸렌이 중합된다. 그리고 나서, 폴리이소부틸렌 생성물로 이루어진 생성물 흐름을 반응 구역으로부터 회수한다. 반응 구역으로의 상기 공급원료의 도입 및 반응구역으로부터 생성물 흐름의 회수는, 바람직하기는, 반응 구역에서 중합되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 4 분 이하가 되도록 될 수 있다.

더욱 요구되기로는, 본 발명은 약 950 내지 1050 범위의 평균 분자량, 약 1.3 내지 1.5 범위의 다분산성 및 적어도 약 80%의 비닐리덴 함량을 갖는 폴리이소부틸렌을 제조하기 위한 액상 중합 방법을 제공한다. 본 발명의 상기 바람직한 측면에 따라, 상기 방법은 적어도 약 40 중량%의 이소부틸렌으로 구성된 공급원료와, BF_3 및 메탄올의 작물로 구성된 분리된 촉매 조성물 모두를 제공하는 것으로 이루어지고, 여기서, 작물 중의 BF_3 대 메탄올의 몰비는 약 0.5:1 내지 1:1 범위이다. 공급원료 및 촉매 조성물은 반응 구역내의 잔류 반응 혼합물 내로 분리되거나 또는 같이 도입된다. 잔류 반응 혼합물, 공급

원료 및 촉매 조성물은 상기 반응 구역 내의 난류에 의해 철저히 상호혼합되어서, 철저히 혼합된 반응 혼합물이 반응 구역 내에 존재한다. 바람직하기는, 공급원료에 도입되는 이소부틸렌의 각 몰에 대해 약 0.5 내지 2 밀리몰의 BF_3 가 도입되도록 하는 속도로 촉매 착물은 반응 혼합물로 도입된다. 반응 혼합물의 철저히 상호혼합된 상태는, 혼합물이 반응 구역에 있는 동안, 바람직하기는, 유지되고, 그 온도는 약 0°C 이상으로 유지되어서, 상기 폴리이소부틸렌을 형성하도록 반응물 중의 이소부틸렌이 중합된다. 상기 폴리이소부틸렌으로 이루어진 생성물 흐름을 반응 구역으로부터 회수한다. 본 발명에 따라, 반응 구역으로의 상기 공급원료의 도입 및 반응구역으로부터 생성물 흐름의 회수는 반응 구역에서 중합되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 45초 내지 90초 범위 내가 되도록 조절된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 개선된 방법을 수행하는데 유용한 다중-패스 원통관형 열교환기 형태의 반응기를 개략적으로 예시한 것이다; 그리고

도 2는 본 발명의 개선된 방법을 수행하는데 또한 유용한 단일 패스 원통관형 열교환기 형태의 다른 방법의 반응기를 개략적으로 예시한 것이다

실시예

본 발명의 매우 중요한 한 구현예에 따라서, 효율적이고 경제적으로 PIB를 생산하기 위해서, 개선된 액상 방법이 제공된다. 본 발명의 구현예에 따라서, 이소부틸렌 함유 공급원료 흐름과 중합 반응을 촉진하는 촉매를 반응 구역에서 접촉시킨다. 반응 구역 내에 적절한 반응 조건이 제공된다. 적당한 체류 시간 후, PIB 함유 생성물 흐름을 반응 구역에서 회수한다. 상기한 바와 같이, 상기 반응을 수행하기 위한 많은 기술들이 주지되어 있다. 그러나, 상업적인 관점에서, 공정의 효율성 및 경제성을 개선하는 것이 항상 요구된다. 상기한 바를 염두에 두고, 본 발명은 비교적 저 분자량, 고 반응성 PIB 생성물을 효율적이고, 경제적으로 제공하기 위해 쉽게 제어되고, 조작될 수 있는 개선된 PIB 생산 방법을 제공한다.

본 발명의 개선된 방법은 촉매의 성능을 적당하게 변형시키는 착화제와 바람직하게 착화될 수 있는 BF_3 촉매의 사용을 특징으로 한다. 기타 많은 잠재적으로 유용한 촉매들이 관련 기술 분야의 당업자들에게 주지되어 있다. 특히, 많은 유용한 촉매들이 상기 참조한 종전의 특허에 기재되어 있다. 촉매, 특히 BF_3 촉매를 위한 착화제는 예를 들어, 알코올, 에스테르 또는 아민같은 한 쌍의 전자를 갖는 어떤 화합물이라도 될 수 있다. 그러나, 본 발명의 목적을 위해, 착화제는 바람직하기는 알코올이 될 수 있고, 요구되기로는 1차 알코올, 바람직하기는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 1차 알코올이고, 이상적으로는 메탄올이다.

촉매 조성물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 일반적으로 약 0.5:1 내지 5:1 범위 이내이고, 요구되기는 약 0.5:1 내지 2:1 범위 이내, 그리고 바람직하기는 약 0.5:1 내지 1:1 범위 이내이다. 이상적으로, 촉매 조성물은 단순히 BF_3 및 메탄올의 1:1 착물일 수 있다. 본 발명의 일부 바람직한 구현예에서, 상기 착물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비는 약 0.75:1일 수 있다.

반응 구역 내의 온도는 일반적으로 그리고 바람직하기는 0°C 이상이고, 반응기 체류 시간은 일반적으로 그리고 바람직하기는 4분 이하이고, 그리고 PIB 생성물 중의 요구되는 비닐리텐(말단 불포화) 함량은 바람직하고, 일반적으로 약 70% 이상이다. 상기 매개 변수로, 종래에 가능하다고 생각되지 않았던 효율성 및 경제성을 달성하도록 상기 공정을 운전할 수 있다. 본 발명에 따라, 0°C 이상의 온도 및 4분 이하의 반응기 체류 시간에서, 요구되는 70%의 비닐리텐 함량을 달성하는데 필요한 대로 촉매 농도 및 BF_3 /착화 비율이 조작될 수 있다. 일반적으로, PIB 생산을 위해 반응 구역으로 도입되는 BF_3 촉매의 양은 반응 구역으로 도입되는 이소부틸렌의 각 몰에 대해서, 약 0.1 내지 10 밀리몰 범위 이내이다. 바람직하기는, 공급원료로 도입되는 이소부틸렌의 몰 당 약 0.5 내지 2 밀리몰의 속도로 BF_3 촉매가 도입될 수 있다.

방법 그 자체에는 이소부틸렌을 함유한 반응물 흐름과 촉매 착물의 철저한 혼합 및/또는 반응 중 열의 제거를 야기하는 단계가 포함된다. 철저한 혼합은 요구되기는 난류에 의해서 달성될 수 있다. 난류는 또한 열 제거를 증진시킨다. 상기 조건들은 개별적으로 또는 같이 더 높은 조업 온도(예를 들어, $>0^\circ\text{C}$) 및 더 짧은 반응기 체류 시간(예를 들어, <4 분)이 본 발명에 의해 제공되게 할 수 있다. 난류를 야기하는 유속에서 원통관형 열교환기의 관에서 촉매 반응이 발생하게 하여 상기 중요한 매개 변수들은 달성될 수 있다.

잠재적인 많은 유용한 반응기들이 본 발명에 관련된 기술 분야의 당업자들에게 잘 주지되어 있다. 그러나, 본 발명의 바람직한 구현예의 목적을 위해, 상기 반응기는 도 1에 10으로 나타난 바와 같이 4 패스 원통관형 열교환기일 수 있다. 상기 반

응기는, 예를 들어, 0.022인치의 벽두께를 갖는 80 3/8인치 관으로, 각각은 0.331인치의 관 내경을 제공할 수 있다. 상기 반응기는 3피트 길이이고, 패스 당 20개의 관이 있는 4 패스를 제공하도록 내부에 배플 및 칸막이를 갖는다. 상기 구조는 열교환기 및 반응기 기술 분야에 잘 주지되어 있고, 더 이상의 설명은 필요하지 않다고 생각된다.

작업 시, 고 반응성 PIB를 생산하기 위한 바람직한 공정에 따라, 이소부틸렌을 함유하는 공급원료는 반응기(10)의 바닥 헤드(11)에 바람직하게 인접하여 위치한 파이프(15)를 통하여 반응기 시스템으로 도입된다. 파이프(15)는 공급원료를 재순환 펌프(25)의 흡입 라인(20)으로 이송한다. 촉매 착물은 반응기(10)의 바닥 헤드(11)에 인접하여 위치한 파이프(30)를 통하여 반응기 순환 시스템으로 주입될 수 있다. 여기서, 본 발명의 원리 및 개념에 따라, 촉매 착물은 반응기 내에 별개로 잘 주입될 수 있고, 이 경우 별개의 촉매 펌프가 필요할 수 있다는 것을 알아야 한다.

공급원료가 반응기 시스템에 도입되기 전에, 파이프(16)를 통하여 촉매 개질제가 공급원료에 첨가될 수 있다. 개질제의 목적은 PIB 생성물의 비닐리덴 함량을 조절하는 것을 돕기 위한 것이다. 촉매 개질제는 알코올, 에스테르 또는 아민 같은 하나의 고립된 전자쌍을 갖는 어떤 화합물도 될 수 있다. 그러나, 이와 관련하여, 개질제의 양이 너무 많은 경우, 개질제는 실질적으로 촉매를 파괴할 수 있다는 것을 주목해야 한다. 개질제를 함유한 공급원료는 순환 펌프(25)의 흡입 라인(20)에서 반응기 시스템으로 도입된다. 촉매 착물 조성물은 펌프(25)의 하류이고, 도 1에 나타낸 바와 같이 첫번째 패스에 인접한 위치에서 라인(30)을 통하여 반응기 시스템에 도입된다. 촉매 착물은 바람직하기는 BF_3 대 메탄올의 몰비가 1:1인 메탄올/ BF_3 착물이다. 라인(16)을 통하여 첨가된 개질제의 양은 라인(30)을 통해 착물로서 첨가되는 BF_3 의 각 몰에 대해 0 내지 약 1몰로 변환될 수 있다.

재순환 펌프(25)는 라인(35), 조절 밸브(40) 및 라인(45)을 통하여 반응 혼합물을 반응기(10)의 바닥 헤드(11)로 밀어낸다. 유량계(46)는 도시한 바와 같이 라인(45)에 위치될 수 있다. 반응 혼합물은 패스(50)를 통하여 상방향으로, 패스(51)를 통해 하방향으로, 패스(52)를 통해 상방향으로, 그리고 패스(53)를 통해 하방향으로 이동한다. 상기 설명한 바와 같이, 각각의 패스(50, 51, 52 및 53)는 바람직하기는 20개의 개별적인 관을 갖는다. 명확하게 하기 위해, 도 1에 각 패스에 단지 각각의 단일 관만 개략적으로 도시하였다. 상기 관들은 참조 번호(50a, 51a, 52a 및 53a)에 의해 구별된다. 그러나, 상기한 바와 같이, 각 패스는 바람직하기는 다수의, 예를 들어, 20개의 상기 개별적인 관으로 이루어진다.

여기서, 반응 혼합물은 바람직하기는 반응기의 관(50a, 51a, 52a 및 53a)를 통하여 난류를 얻기에 충분한 속도로 순환하여, 촉매 착물과 반응물간의 철저한 상호혼합을 달성하고, 적절한 냉각을 제공하기에 적당한 열 전달 계수를 얻는다. 이와 관련하여, 유속, 반응 혼합물 물성, 반응 조건 및 반응기 배치는 반응기의 관에서 약 2000 내지 3000 범위인 레이놀즈 수 (Re) 및 50 내지 150 Btu/분 ft^2F 의 열전달 계수(U)를 생성하기에 적당해야 한다. 0.331인치의 내경을 갖는 관을 통과하는 전형적인 반응 혼합물의 층류 속도가 6 내지 9 ft/sec 범위일 때, 상기 매개 변수들은 일반적으로 얻어질 수 있다.

순환 반응 혼합물은 흡입 라인(20)을 통하여 반응기(10)를 떠난다. 시스템에서 재순환 속도는 바람직하기는 충분히 높아서, 반응기는 사실, 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR)가 된다. 마찬가지로, 반응 혼합물의 재순환 속도는 일반적으로 바람직하기는 반드시 정상 상태 조건이 반응기에서 유지되도록 되어야 한다. 이와 관련하여, 시스템이 비정상 상태이거나 정상 상태이거나 상관없이, 재순환 속도가 충분히 높을 때, 설계식은 CSTR의 식으로 축소된다. 또한, 반응기는 때때로 루프 반응기로 칭해지는 유형이 될 수 있다. 기술 분야의 당업자들에게 명백한 많은 다른 배치가 있기 때문에, 유일하게 바람직한 시스템인 상기 시스템에서, 반응기 내의 반응 혼합물의 유속은 공급원료의 도입 및 생성물 제거 속도에 상관없이 조절되고 최적화 되어서, 촉매 착물 및 반응물의 철저한 상호혼합 및 적당한 온도 조절이 달성될 수 있도록 한다.

생성물 출구 라인(55)은 바람직하기는 상부 헤드(12)에 대략 세번째 패스 및 네번째 패스 사이의 전이 구역에 인접한 지점으로 제공될 수 있다. 상기 위치는 미반응 이소부틸렌의 손실에 대한 어떤 잠재 요인도 피하기에 바람직할 수 있다. 또한, 출구 라인(55)의 위치는 조업 개시 중, 반응기로부터 가스의 배출을 촉진하기에 적당해야 한다. 냉매는 반응열을 제거하고, 반응기 내에 요구되는 온도를 유지하기 위한 속도로, 바람직하기는 반응기의 원통 부분 위를 순환할 수 있다.

라인(55)을 통하여 시스템을 나가는 생성물은 예를 들어, 수산화암모늄같은 촉매를 사멸시킬 수 있는 물질로 즉시 급랭되어야 한다. 따라서, 말단 위치에서 이중 결합을 이동시키는 폴리머 분자의 어떤 잠재적인 재배열이 최소화된다. 그리고 나서, 촉매 염이 제거되고, 미반응 이소부틸렌 및 희석제 등의 기타 바람직하지 않은 불순물에서 이소부틸렌 생성물이 제거되는 세부 시스템(나타내지 않음)으로 고 비닐리덴 이소부틸렌 생성물이 이동될 수 있다. 상기 미반응 이소부틸렌 및 불순물은 재순환되거나, 주지된 방법을 채택한 기타 용도로 전환된다.

상기된 재순환 시스템에서, 반응 혼합물로의 공급원료 도입 속도 및 생성물 제거 속도는 각각 순환 속도와 무관하다. 기술 분야의 당업자들이 알 수 있듯이, 반응기를 지나는 패스의 수, 크기 및 배치는 단순히 선택의 문제이다. 반응기 내의 반응

혼합물의 체류 시간이 4분 이하, 요구되기는 3분 이하, 바람직하기는 2분 이하, 더욱 바람직하기는 1분 이하, 그리고 이상적으로는 1분 미만이 되도록 공급원료 및 생성물 회수 흐름 속도가 바람직하게 결정될 수 있다. 상업적인 조업 관점에서, 반응기 내의 반응 혼합물의 체류 시간이 약 45 내지 90초가 되도록, 유속이 결정되어야 한다. 이와 관련하여, 체류 시간은 총 반응기 시스템 용적을 유속 유속으로 나눈 것으로 정의된다.

재순환 펌프(25)에 의해 유도되는 시스템 내의 반응 혼합물의 유속인 재순환 유속은 상기한 바와 같이 적절한 난류 및/또는 열전달 특성을 달성하도록 조절된다. 상기 재순환 유속은 종종 시스템 그 자체 및 기타 요구되는 공정 조건의 함수이다. 상기한 시스템을 위해, 재순환 유속 대 유입되는 공급원료 유속의 비(환류비)는 일반적으로 약 20:1 내지 50:1의 범위, 요구되기는 약 25:1 내지 40:1의 범위, 그리고 이상적으로 약 28:1 내지 35:1의 범위로 유지되어야 한다. 특히, 난류를 야기하고, 적당한 열전달 계수를 제공하는 것에 부가적으로, 반응물 성분의 농도가 반드시 일정하게 유지되고/또는 재순환 반응 혼합물 중의 온도 구배를 최소화해서, 반응기 내에 반드시 등은 조건을 구축하고, 유지하기에 반응 혼합물의 재순환 유속은 충분해야 한다.

상기한 바와 같이, 요구되는 생성물이 고 반응성 PIB일 때, 환류비는 일반적으로 약 20:1 내지 50:1 이내의 범위일 수 있다. 더 높은 환류비는 혼합도를 증가시키고, 반응기는 좁은 폴리머 분포를 야기하는 등은 조업에 접근한다. 더 낮은 환류비는 반응기 내의 혼합 양을 감소시키고, 결과적으로, 온도 프로파일에 큰 불일치가 발생한다. 환류비가 0으로 접근함에 따라, 반응기를 위한 설계식은 플러그 흐름 반응기의 설계식으로 축소된다. 반면에, 환류비가 무한대로 접근함에 따라, 모델링 식은 CSTR의 식으로 축소된다. CSTR 조건이 달성될 경우, 온도 및 조성 모두 일정하게 유지되고, 반응기를 떠나는 생성물 흐름의 조성은 반응기 내에서 재순환되는 반응 혼합물의 조성으로 일치하게 된다.

언급할 필요도 없이, 정상 상태 또는 거의 정상 상태 조업이 반응기에서 확립된 후, 공급원료가 시스템에 도입되는 동안, 동등한 양의 생성물이 반응기 루프에서 배출된다. CSTR 조건하에서, 생성물 흐름이 회수되는 지점은 반응기의 기하학적 구조와 무관하다. 그러나, 본 발명의 특별한 구현예를 위해 세번째 패스의 최상부를 선택하여, 조업 개시 중에 반응기 내의 공기 또는 비-응축성 종류가 용이하게 배출되도록 하였다. 또한, 회수 지점은 신선한 공급원료가 시스템에 도입되는 지점으로부터 가능한 멀리 위치하여, 반응기 내의 상태가 정상-상태의 조업을 달성하고, 따라서 가능한 안정되는 것을 확보한다.

고 반응성 PIB가 요구되는 생성물인 경우, 라인(15)을 통하여 시스템으로 도입되는 공급원료는 한정되는 것은 아니지만, 이소부틸렌 농축물, 탈수 유출물 또는 전형적인 라프-1(raff-1) 흐름같은 어떤 이소부틸렌을 함유한 흐름도 될 수 있다. 상기 재료들은 하기 표 1, 표 2, 및 표 3에 각각 기재되어 있다.

표 1. 이소부틸렌 농축물

구성 성분 중량 %

C₃ 성분 0.00

I-부탄 6.41

n-부탄 1.68

1-부텐 1.30

I-부텐 89.19

트랜스-2-부텐 0.83

시스-2-부텐 0.38

1,3-부타디엔 0.21

표 2. 탈수 유출물

구성 성분 중량 %

C₃ 성분 0.38

I-부탄 43.07

n-부탄 1.29

1-부텐 0.81

I-부텐 52.58

트랜스-2-부텐 0.98

시스-2-부텐 0.69

1,3-부타디엔 0.20

표 3. 라프-1

구성 성분 중량 %

C₃ 성분 0.57

I-부탄 4.42

n-부탄 16.15

1-부텐 37.22

I-부텐 30.01

트랜스-2-부텐 8.38

시스-2-부텐 2.27

1,3-부타디엔 0.37

MTBE 0.61

상업적이고 공정 경제성을 위해, 공급원료의 이소부틸렌 함량은 일반적으로 적어도 30 중량%이고, 나머지는 하나 이상의 비반응성 탄화수소, 바람직하기는 알칸 희석제로 이루어진다.

요구되는 생성물은 비교적 저 분자량, 고 반응성의 폴리이소부틸렌이다. 따라서, 라인(55)에 의해 반응기를 떠나는 폴리이소부틸렌은 약 10,000 이하의 평균 분자량을 보유해야 한다. 일반적으로, 생성되는 이소부틸렌은 약 500 내지 5000 범위 이내, 요구되기는 약 600 내지 4000, 바람직하기는 약 700 내지 3000, 더욱 바람직하기는 약 800 내지 2000, 그리고 이상적으로 약 950 내지 1050 범위 이내의 평균 분자량을 보유해야 한다. 공정의 여러 가지 매개변수들을 주의 깊게 조절하여서, 평균 분자량이 어떤 요구되는 수, 예를 들어, 1000과 일치하는 생성물을 생산할 수 있게 한다.

PIB의 다분산성이 또한 중요할 수 있다. 다분산성이라는 용어는 주어진 폴리머 생성물 중의 분자량 분포를 의미하고, 일반적으로 최소 분자량 분자의 분자량에 대한 최고 분자량 분자의 분자량의 비율로 정의된다. 다분산성은 반응물 내에 일정한 단량체 농도 및 등온 조건을 주의 깊게 유지하여 조절될 수 있다. 일반적으로, 생성물 중에 원하지 않는 상대적으로 낮거나

높은 분자량의 폴리이소부틸렌의 함량을 감소시켜서, 생성물의 품질을 개선시키기 위해, 다분산성은 가능한 작은 것이 바람직하다. 본 발명의 개념 및 원리에 따라서, 생성물의 다분산성은 약 2.0 이하로 조절될 수 있는 것을 발견하였다. 바람직하기는, 본 발명을 이용하여, 약 1.65 이하의 다분산성이 달성될 수 있다. 더욱 요구되기는, 다분산성은 약 1.3 내지 1.5의 범위 이내가 되도록 조절될 수 있다.

본 발명의 이용을 통해서 얻어지는 폴리이소부틸렌 생성물은 일반적으로 적어도 약 70%의 말단(비닐리덴) 불포화 함량을 보유해야 한다. 즉, 중합된 생성물 중에 남아있는 적어도 약 70%의 이중 결합은 바람직하기는 말단 위치에 있다. 이상적으로, 비닐리덴 함량은 80% 이상이어야 한다. 그러나, 비닐리덴 함량은 전환 속도에 간접적으로 관계가 있다. 즉, 전환 속도가 높을수록, 비닐리덴 함량은 낮아진다. 또한, 비닐리덴 함량은 동일한 방식으로 분자량에 직접적으로 관계가 있다. 따라서, 각 공정에서 분자량, 전환 속도 및 비닐리덴 함량 사이에 균형이 필요하다.

실시예 1

본 발명의 원리 및 개념을 사용하여, 도 1에 도시한 반응기 같은 반응기를 사용하여 저 분자량, 고 반응성의 폴리이소부틸렌을 생산하였다. 공급원료는 반드시 상기 표 1에 나타난 바와 동일하고, 반응기의 원통 부분 위를 순환하는 냉매는 35 중량% 메탄올 및 65 중량% 물의 혼합물이었다. 입구 냉매 온도는 32°F 이었다. 1:1의 BF₃/메탄올 착물 촉매를 사용하였다. 관련된 모든 반응기 데이터 및 치수들은 하기의 표 4에 나타내었다.

표 4

공급원료 유속 1.7 gpm

재순환 유속 50 gpm

공급원료 밀도 5 lb/gal

전환율 63 중량%

공급원료 중의 이소부틸렌 농도 92 중량%

$\Delta H_{\text{반응}}$ 398 Btu/lb

반응 혼합물 점도(μ) 4.5 cP = 0.0030 lb/ft-sec

반응 혼합물의 Cp 0.46 Btu/lb-°F

반응 유효 밀도 44.9 lb/ft³

열 전도도 0.075 Btu/hr-ft-°F

반응기 재순환 시스템의 총 부피 390.2 in³

체류 시간 59.6 초

관내 선 속도 9.3 ft/sec

레이놀즈 수 3180

관 표면적 23.6 ft²

생성 열 1961 Btu/min

ΔT_{lm} 37.3 °F

열 플럭스 83.2 Btu/분ft²

U 133.7 Btu/분ft²°F

냉매의 Cp 0.86 Btu/lb-°F

냉매의 밀도 7.70 lb/gal

냉매 유속 39.3 gpm

냉매의 ΔT 8.0 °F

제거 열 2074 Btu/min

상기한 바와 같이 얻어지는 생성물의 조성은 하기 표 5에 나타내었다.

표 5. 미정제 폴리이소부틸렌 생성물

구성 성분 중량 %

C₃ 성분 0.00

I-부탄 6.41

n-부탄 1.68

1-부텐 1.30

I-부텐 33.00

트랜스-2-부텐 0.83

시스-2-부텐 0.38

1,3-부타디엔 0.21

폴리이소부틸렌 56.19

본 발명에 따르는 주요 목적 중의 하나는 반응 혼합물이 반응 중에 대체로 일정한 난류의 상태에 있도록 반응기를 통과하는 유속 및 기타 매개변수를 제공하는 것을 알아야 한다. 난류는 전체 공정의 2중 증대를 야기한다. 첫째로, 난류는 반응 속도를 증진시키도록 반응기 내용물의 철저한 상호혼합을 야기한다. 둘째로, 난류는 관의 열전달 계수의 증진을 야기하여 반응열의 제거를 개선한다. 상기 결과들은 원통관형 열교환기 반응기의 관에서 반응을 수행하고, 원통 부분으로 냉매를 순환시켜서 달성될 수 있다.

상기 설명은 현재 방법보다 더 높은 온도 및 더 짧은 체류 시간에서 PIB 중합 반응을 실행할 수 있는 방법론에 관한 것이다. 본 발명의 상기 구현예에 따라, 안정적인 BF₃ 촉매 시스템(BF₃/메탄올)을 사용하였다. 또한, 동시에 열 제거를 수행하기 위한 열교환기를 포함하는 개선된 난류 루프 반응기 배치가 유리하게 채택되었다. 난류는 또한 2상 반응 시스템이 철저히 혼합되게 할 수 있다.

고 반응성 PIB에 부가적으로, 본 발명의 방법은 올레핀 전구체로부터 올리고머 및 더 고 분자량의 폴리머를 제조하는 개선된 방법을 제공한다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 통상적인 PIB, 분지형 올레핀의 저 분자량 올리고머, 바람직하기는 이소부틸렌, C₃-C₁₅ 선형 알파 올레핀의 올리고머 및 더 고 분자량의 폴리머, 그리고 C₄-C₁₅ 반응성 비-알파 올레핀의 올리고머 및 더 고 분자량의 폴리머를 생산하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 상기 측면에 따라, 그리고 특히 요구되는 생성물이 비교적 저 분자량(< 350 그리고 심지어 < 250) 올리고머인 경우, 촉매 착물은 심지어 올리고머성 올레핀 생성물의 생산을 위해 필요한 비교적 더 높은 반응 온도 하에서 바람직하게 안정적이다.

올레핀 단량체 성분의 비교적 저 분자량 올리고머를 생산하기 위한 방법의 실시예는 하기에 설명된다. 이 실시예에서, 도 2에 도시한 루프 반응기가 유리하게 사용된다. 도 2에 도시한 바와 같이, 반응기(100)는 열교환기 원통(104)으로 둘러 쌓인 단일 관(102)으로 이루어진다. 기타 모든 필수적인 측면에서, 재순환하는 잔류 혼합물을 반응기 관(102) 상부에서 펌프 흡입 라인(20)으로 되돌리는 재순환 라인(106)이 제공된다는 것을 제외하고, 재순환 시스템은 바람직하기는 도 1의 반응기(10)와 관련하여 기재된 바와 동일하다. 배출 라인(55)은 도시한 바와 같이 재순환 라인(106)과 직접 연결된다.

실시예 2

공급 라인(15)을 통해서 2.19 중량%의 이소부탄, 61.5 중량%의 n-부탄, 0.64 중량%의 1-부텐, 28.18 중량%의 트랜스-2-부텐 및 7.49 중량%의 시스-2-부텐(35.66 중량%의 2-부텐)을 함유하는 흐름을 156ml/min(93.6g/min)의 속도로, 도 2의 루프 반응기에 도입하였다. BF₃/메탄올 착물(1몰의 메탄올에 대하여 1몰의 BF₃)을 함유하는 촉매 착물을 8ml/min(10.4g/min)의 속도로 반응기에 도입하였다. 반응 온도는 90°F에서 일정하게 유지하였다. 모든 관련 반응기 데이터 및 치수는 하기 표 6에 기재된다. 반응기 유출물은 라인(55)을 통하여 반응기 루프의 상부에서 배출되고, 경사분리기(decant)(나타내지 않음)로 도입되어, 촉매는 바람직하기는 유기물 층으로부터 분리되었다. 그리고 나서, 촉매 부분은 반응기로 재순환시켜서 필요로 하는 신선한 촉매의 양을 감소시킨다. 경사분리기 상부에서 배출되는 생성물을 NH₄OH와 혼합하여서 유기물 상에 잔존하는 촉매를 급랭시키고, 두번째 경사분리기로 이송하였다. 생성물을 물로 2회 이상 세척하고, 촉매의 마지막 미량을 제거하기 위해 경사분리시킨다. 올리고머 생성물의 조성은 하기 표 7에 제공된다.

표 6

HC 유속 0.0412 gpm

펌프 어라운드(around) 유속 1.5 gpm

HC 밀도 5 lb/gal

전환율 % 51 중량%

공급원료 중의 2-부텐 % 36.55 중량%

$\Delta H_{\text{반응}}$ 318 Btu/lb

μ 0.6 cP = 0.0004 lb/ft-s

Cp 0.46 Btu/lb-°F

반응기 외경 0.375 in

반응기 벽두께 0.035 in

반응기 내경 0.305 in

반응기 길이 10.5 ft

반응기 부피 9.2 in³

관 개수 1

패스의 수 1

체류 시간 58.02 초

선속도 6.59 ft/s

표면적 1.03 ft²

생성 열 12.2 Btu/min

ΔT_{lm} 3.0 °F

열 플럭스 11.8 Btu/분ft²

U 237.0 Btu/분ft²°F

레이놀즈 수 15531

표 7

C₈ 7.9 중량%

C₁₂ 29.8 중량%

C₁₆ 35.9 중량%

C₂₀ 16.1 중량%

C₂₀₊ 10.3 중량%

실시예 3

94.0 중량%의 1-데센 및 6.0 중량%의 C₁₀-이성질체를 함유하는 흐름을 10ml/min(7.4g/min)의 속도로, 도 2의 루프 반응기에 도입하였다. BF₃/메탄올 착물(1몰의 메탄올에 대하여 1몰의 BF₃)을 함유하는 촉매 착물을 1ml/min(1.3g/min)의 속도로 반응기에 도입하였다. 반응 온도는 70°F에서 일정하게 유지하였다. 모든 관련 반응기 데이터 및 치수는 하기 표 8에 기재되었다. 반응기 배치 및 하류 촉매 제거 단계 모두 실시예 2와 동일하다. 생성물 흐름은 약 59.8 중량%의 C₂₀ 올리고머 및 약 40.2 중량%의 C₃₀ 올리고머를 포함하였다.

표 8

HC 유속 0.00264 gpm

펌프 어라운드(around) 유속 1.5 gpm

HC 밀도 6.2 lb/gal

전환율 % 90 중량%

공급원료 중의 1-데센 % 94 중량%

$\Delta H_{\text{반응}}$ 318 Btu/lb

μ 1.2 cP = 0.0008 lb/ft-s

C_p 0.50 Btu/lb-°F

반응기 외경 0.375 in

반응기 벽두께 0.035 in

반응기 내경 0.305 in

반응기 길이 10.5 ft

반응기 부피 9.2 in³

관 개수 1

패스의 수 1

체류 시간 905.13 초

선속도 6.59 ft/s

표면적 1.03 ft²

생성 열 4.4 Btu/min

ΔT_{lm} 1.2 °F

열 플럭스 4.3 Btu/분ft²

U 213.2 Btu/분ft²°F

레이놀즈 수 9604.4

상기 실시예에서 알 수 있듯이, 본 발명은 미리 선택된 물성을 갖는 폴리올레핀 생성물을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명에 따라, 상기 방법은 BF₃의 안정한 착물 및 그것을 위한 착화제를 유리하게 채택한다. 반응 혼합물의 철저한 상호 혼합을 야기하기에 충분한 재순환 속도로 반응 구역 중의 체류 반응 혼합물은 재순환된다. 상기 재순환 속도는 또한 반응 혼합물이 반응 구역을 재순환하는 동안, 반응 혼합물 내에 실질적으로 일정한 반응 온도를 제공하도록 계산된 속도로 반응 혼합물로부터 반응열을 제거할 수 있도록 한다. 공급원료의 도입 및 생성물 흐름의 회수는 반응 구역에서 중합되는 올레핀 성분의 체류 시간이 요구되는 폴리올레핀 생성물의 생산에 적당하도록 조절된다.

상기 설명과 실시예는 단일 단량체가 공급원료에 함유된 방법에 중점되었지만, 본 발명의 원리 및 개념에 따르면, 공급원료는 요구되기는 간헐적으로 2가지 이상의 단량체를 함유하여 유용한 공중합 생성물을 생산할 수 있다는 것은 올레핀 중합 기술 분야의 당업자들에게 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

미리 선택된 물성을 갖는 폴리올레핀 생성물을 제조하기 위한 단일-단계 액상 중합 방법으로, 상기 방법은:

하나 이상의 올레핀 성분을 포함하는 액체 공급원료를 제공하는 단계;

BF_3 및 이를 위한 착화제의 착물을 포함하는 촉매 조성물을 제공하는 단계, 여기서 상기 착화제는 일차 히드록실기를 갖고 베타 탄소에 수소가 없는 글리콜 또는 지방족 알콜이고, 상기 착물은 상기 폴리올레핀 생성물을 생성하기 위해 필요한 온도에서 안정하고;

루프 반응기 반응 구역에서 체류 반응 혼합물로 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물을 도입하는 단계, 여기서 상기 반응 구역은 원통관형 열교환기의 관 측면을 포함하고;

상기 반응 구역에서 상기 체류 반응 혼합물을 그 내부에 있는 공급원료 및 촉매 조성물과 함께 재순환하는 단계;

상기 구역에서 약 2000 이상의 레이놀드 수를 확립하여 그것에 의해 체류 반응 혼합물, 공급원료 및 촉매 조성물을 철저히 상호혼합하여 그것에 의해 상기 반응 구역에 체류 반응 혼합물, 공급원료 및 촉매 조성물의 재순환하는 철저히 상호 혼합된 반응 혼합물이 존재하도록 하는 단계;

재순환하는 철저히 상호혼합된 반응 혼합물을 철저히 상호혼합된 상태로 유지하고, 반응 혼합물로부터 반응열을 제거하는 단계;

상기 반응 혼합물이 상기 반응 구역 내에서 재순환하는 동안 반응 혼합물에 본질적으로 일정한 온도를 유지하는 단계, 여기서 상기 일정한 반응 온도는, 상기 촉매 조성물의 존재 하에서 상기 폴리올레핀 생성물을 형성하도록 상기 공급원료로 도입되는 올레핀 성분이 중합되기에 적당한 수준이고;

폴리올레핀 생성물과 촉매 조성물을 포함하는 생성물 흐름을 상기 반응 구역으로부터 회수하는 단계;

회수된 생성물 흐름에 촉매의 활성을 없애기 위하여 급랭 물질을 첨가하는 단계; 및

상기 반응 구역에서 중합되는 올레핀 성분의 체류 시간이 상기 폴리올레핀 생성물의 생산에 적당하도록, 상기 반응 구역으로 상기 공급원료의 도입 및 상기 구역으로부터 상기 생성물 흐름의 회수를 조절하는 단계로 이루어지는 방법.

청구항 2.

저분자량, 고반응성의 폴리이소부틸렌을 제조하기 위한 액상 중합 방법으로, 상기 방법은:

이소부틸렌을 포함하는 공급원료를 제공하는 단계;

BF_3 및 이를 위한 착화제의 착물을 포함하는 촉매 조성물을 제공하는 단계;

반응 구역 내의 체류 반응 혼합물로 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물을 도입하는 단계;

상기 반응 구역에 철저히 상호혼합된 반응 혼합물이 존재하도록 상기 체류 반응 혼합물, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물을 철저히 상호혼합시키는 단계;

철저히 상호혼합된 반응 혼합물을 철저히 상호혼합된 상태로 유지하고, 반응 혼합물이 상기 반응 구역 내에 있는 동안, 반응 혼합물을 약 0°C 이상으로 유지하여, 그 안의 이소부틸렌이 상기 폴리이소부틸렌을 형성하도록 중합반응시키는 단계;

저분자량, 고반응성 폴리이소부틸렌을 포함하는 생성물 흐름을 상기 반응 구역으로부터 회수하는 단계; 및

반응 구역에서 중합반응되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 4시간 이하가 되도록 상기 반응 구역으로의 상기 원료공급의 도입과 반응 구역으로부터 상기 생성물 흐름의 회수를 조절하는 단계로 이루어지는 방법.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 체류 시간이 3분 이하인 방법.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 체류 시간이 2분 이하인 방법.

청구항 5.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 체류 시간이 1분 이하인 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 체류 시간이 4분 이하인 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 착화제가 알코올을 포함하는 방법.

청구항 8.

제 2항에 있어서, 상기 착화제가 알코올을 포함하는 방법.

청구항 9.

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 착화제가 C_1-C_8 알코올을 포함하는 방법.

청구항 10.

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 알코올이 메탄올을 포함하는 방법.

청구항 11.

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 알코올이 네오펜탄올을 포함하는 방법.

청구항 12.

제 1항에 있어서, 상기 착화제가 글리콜을 포함하는 방법.

청구항 13.

제 12항에 있어서, 상기 착화제가 에틸렌 글리콜을 포함하는 방법.

청구항 14.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 착물에서 BF_3 대 착화제의 몰비가 약 0.5:1 내지 5:1의 범위인 방법.

청구항 15.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 착물에서 BF_3 대 착화제의 몰비가 약 0.5:1 내지 2:1의 범위인 방법.

청구항 16.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 착물에서 BF_3 대 착화제의 몰비가 약 0.5:1 내지 1:1의 범위인 방법.

청구항 17.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 착물에서 BF_3 대 착화제의 몰비가 약 1:1인 방법.

청구항 18.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공급원료 중의 상기 혼합물로 도입되는 올레핀 성분의 각 몰에 대하여 약 0.1 내지 10 밀리몰의 BF_3 가 상기 촉매 조성물과 함께 상기 반응 혼합물에 도입되는 방법.

청구항 19.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공급원료 중의 상기 혼합물로 도입되는 올레핀 성분의 각 몰에 대하여 약 0.5 내지 2 밀리몰의 BF_3 가 상기 촉매 조성물과 함께 상기 반응 혼합물에 도입되는 방법.

청구항 20.

제 1항에 있어서, 상기 반응 혼합물은 첫번째 용적 흐름 속도로 연속하여 재순환되고, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물은 조합된 두번째 용적 흐름 속도로 연속하여 도입되는 방법.

청구항 21.

제 1항에 있어서, 상기 공급원료가 약 30중량% 이상의 상기 올레핀 성분을 포함하는 방법.

청구항 22.

제 1항 또는 제 21항에 있어서, 상기 공급원료가 비-반응성 탄화수소 희석제를 포함하는 방법.

청구항 23.

제 1항에 있어서, 상기 착물 중의 BF_3 대 착화제의 몰비가 약 0.75:1인 방법.

청구항 24.

제 1항에 있어서, 폴리올레핀 생성물이 약 5000 이하의 분자량을 갖는 것인 방법.

청구항 25.

제 1항 또는 제 24항에 있어서, 상기 올레핀 성분이 이소부틸렌을 포함하고, 상기 폴리올레핀 생성물은 PIB를 포함하는 방법.

청구항 26.

제 25항에 있어서, 상기 PIB가 50% 이상의 비닐리덴 함량을 갖는 방법.

청구항 27.

제 25항에 있어서, 상기 PIB가 50% 이하의 비닐리덴 함량을 갖는 방법.

청구항 28.

제 1항에 있어서, 폴리올레핀 생성물이 350 이하의 분자량을 갖는 방법.

청구항 29.

제 28항에 있어서, 상기 올레핀 성분은 분지형 화합물이고, 상기 생성물은 두개, 세개 또는 네개의 성분의 올리고머를 포함하는 방법.

청구항 30.

제 28항에 있어서, 상기 올레핀 성분이 이소부틸렌을 포함하며, 상기 폴리올레핀 생성물은 C_{12} , C_{16} , C_{20} 또는 C_{24} PIB 올리고머를 포함하는 방법.

청구항 31.

제 1항, 제 7항, 제 8항 또는 제 12항에 있어서, 상기 올레핀 성분이 C_3 내지 C_{15} 의 선형 알파 올레핀을 포함하는 방법.

청구항 32.

제 1항, 제 7항, 제 8항 또는 제 12항에 있어서, 상기 올레핀 성분이 C_4 내지 C_{15} 의 비-알파 올레핀을 포함하는 방법.

청구항 33.

제 32항에 있어서, 상기 올레핀 성분이 2-부텐인 방법.

청구항 34.

제 2항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌이 약 500 ~ 약 5000 범위의 평균 분자량 및 70% 이상의 비닐리덴 함량을 가지며, 상기 촉매 조성물은 BF_3 와 $C_1 \sim C_8$ 1차 알콜의 착물을 포함하고, 여기서 상기 착물에서의 BF_3 대 상기 알콜의 비는 약 0.5:1 ~ 약 2:1이고, 상기 반응 구역에 도입된 촉매 착물의 양은, 상기 공급원료에 도입된 이소부틸렌 각 몰에 대해 BF_3 가 약 0.1 ~ 약 10 밀리몰이 도입되도록 조절되는 것인 방법.

청구항 35.

제 2항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌이 약 950 ~ 약 1050 범위의 평균 분자량, 약 1.3 ~ 1.5 범위의 다분산성 및 80% 이상의 비닐리덴 함량을 가지며, 상기 공급원료는 약 40중량% 이상의 이소부틸렌을 포함하고, 상기 촉매 조성물은 BF_3 와 메탄올의 착물을 포함하며, 여기서 상기 BF_3 대 상기 메탄올의 비는 약 0.5:1 ~ 약 1:1이고, 상기 반응 구역에 도입되는 촉매 착물의 양은, 상기 공급원료에 도입된 이소부틸렌 각 몰에 대해 BF_3 가 약 0.5 ~ 약 2 밀리몰이 도입되도록 조절되고, 상기 반응 구역으로의 상기 공급원료의 도입 및 반응 구역으로부터 상기 생성물 흐름의 회수는, 반응 구역에서 중합되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 45 ~ 약 90초 범위 내가 되도록 조절되는 방법.

청구항 36.

제 2항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 350 내지 5000 범위의 분자량을 갖는 방법.

청구항 37.

제 2항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 600 내지 4000 범위의 분자량을 갖는 방법.

청구항 38.

제 2항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 700 내지 3000 범위의 분자량을 갖는 방법.

청구항 39.

제 2항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 800 내지 2000 범위의 분자량을 갖는 방법.

청구항 40.

제 2항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 950 내지 1050 범위의 분자량을 갖는 방법.

청구항 41.

제 2항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 1000의 분자량을 갖는 방법.

청구항 42.

제 2항 또는 제 36항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 70% 이상의 비닐리텐 함량을 갖는 방법.

청구항 43.

제 2항 또는 제 36항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 80% 이상의 비닐리텐 함량을 갖는 방법.

청구항 44.

제 2항 또는 제 36항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 약 90% 이상의 비닐리텐 함량을 갖는 방법.

청구항 45.

제 2항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌의 다분산성이 약 2.0 이하인 방법.

청구항 46.

제 2항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌의 다분산성이 약 1.65 이하인 방법.

청구항 47.

제 2항에 있어서, 상기 반응 구역이 루프 반응기를 포함하고, 여기서 반응 혼합물은 첫번째 용적 흐름 속도로 연속하여 재순환되고, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물은 조합된 두번째 용적 흐름 속도로 연속하여 도입되는 방법.

청구항 48.

제 33항에 있어서, 상기 반응 구역이 루프 반응기를 포함하며, 여기서 반응 혼합물은 첫번째 용적 흐름 속도로 연속하여 재순환되고, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물은 조합된 두번째 용적 흐름 속도로 연속하여 도입되는 방법.

청구항 49.

제 34항에 있어서, 상기 반응 구역이 루프 반응기를 포함하며, 여기서 반응 혼합물은 첫번째 용적 흐름 속도로 연속하여 재순환되고, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물은 조합된 두번째 용적 흐름 속도로 연속하여 도입되는 방법.

청구항 50.

제 20항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 첫번째 용적 흐름 속도 대 상기 두번째 용적 흐름 속도의 비가 약 20:1 내지 약 50:1의 범위인 방법.

청구항 51.

제 20항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 첫번째 용적 흐름 속도 대 상기 두번째 용적 흐름 속도의 비가 약 25:1 내지 약 40:1의 범위인 방법.

청구항 52.

제 20항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 첫번째 용적 흐름 속도 대 상기 두번째 용적 흐름 속도의 비가 약 28:1 내지 약 35:1인 방법.

청구항 53.

제 20항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 첫번째 용적 흐름 속도 대 상기 두번째 용적 흐름 속도의 비가 반응 혼합물 중의 구성 성분의 농도가 본질적으로 일정하게 남아 있도록 되는 방법.

청구항 54.

제 20항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 첫번째 용적 흐름 속도 대 상기 두번째 용적 흐름 속도의 비가 상기 반응 혼합물에서 본질적으로 등은 상태가 확립되고 유지되는 방법.

청구항 55.

제 20항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물은 미리 혼합되고, 단일 흐름으로서 상기 두번째 용적 속도로 반응 구역 내에 함께 도입되는 방법.

청구항 56.

제 20항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물이 별개의 두 흐름으로 상기 반응 구역으로 도입되고, 그 유속들은 함께 상기 두번째 용적 흐름 속도로 증가되는 방법.

청구항 57.

제 1항, 제 2항, 제 34항, 제 35항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 반응 구역내에 난류가 유지되는 방법.

청구항 58.

제 2항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 약 2000 이상의 레이놀즈 수가 상기 반응 구역 내에 유지되는 방법.

청구항 59.

제 2항, 제 34항, 제 35항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 반응구역이 원통관형 열교환기의 튜브 측면인 방법.

청구항 60.

제 57항에 있어서, 약 50 Btu/분ft²°F 이상의 열전달 계수(U)가 상기 반응 구역 내에서 유지되는 방법.

청구항 61.

제 58항에 있어서, 약 50 Btu/분ft²°F 이상의 열전달 계수(U)가 상기 반응 구역 내에서 유지되는 방법.

청구항 62.

제 59항에 있어서, 약 50 Btu/분ft²°F 이상의 열전달 계수(U)가 상기 반응 구역 내에서 유지되는 방법.

청구항 63.

제 1항에 있어서, 상기 반응열이 교환기의 원통 측면에서의 냉각제 순환에 의해, 발생과 동시에 제거되는 방법.

청구항 64.

제 2항에 있어서, 상기 공급원료가 약 30중량% 이상의 상기 이소부틸렌을 포함하는 방법.

청구항 65.

제 2항에 있어서, 상기 공급원료가 비-반응성 탄화수소 희석제를 포함하는 방법.

청구항 66.

제 65항에 있어서, 상기 공급원료가 약 30중량% 이상의 상기 이소부틸렌과 나머지의 상기 희석제를 포함하는 방법.

청구항 67.

제 2항에 있어서, 상기 다분산성이 약 1.3 내지 약 1.5의 범위인 방법.

청구항 68.

제 2항에 있어서, 상기 착물에서 BF_3 대 착화제의 몰비가 약 0.75:1인 방법.

청구항 69.

제 1항에 있어서, 상기 폴리올레핀 생성물이 250 이하의 분자량을 갖는 방법.

청구항 70.

제 2항에 있어서, 상기 생성물 흐름 중의 상기 폴리이소부틸렌이 250 ~ 5000 범위의 분자량을 갖는 방법.

청구항 71.

제 24항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 250 이상의 분자량을 갖는 방법.

청구항 72.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공급원료가 이소부틸렌 농축물을 포함하는 방법.

청구항 73.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공급원료가 탈수 유출물을 포함하는 방법.

청구항 74.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공급원료가 라프-1 흐름을 포함하는 방법.

청구항 75.

제 2항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 촉매 개질제가 상기 촉매 조성물과 별개로 상기 반응 구역 중의 상기 잔류 반응 혼합물로 도입되는 방법.

청구항 76.

제 75항에 있어서, 상기 촉매 개질제가 상기 착화제와 본질적으로 동일한 조성물을 포함하는 방법.

청구항 77.

제 75항에 있어서, 상기 촉매 개질제가 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 1차 알코올을 포함하는 방법.

청구항 78.

제 75항에 있어서, 상기 촉매 개질제가 메탄올을 포함하는 방법.

청구항 79.

제 2항, 제 47항, 제 48항 또는 제 49항에 있어서, 상기 공급원료가 약 30 중량% 이상의 상기 이소부텐을 포함하는 방법.

청구항 80.

올레핀 중합반응을 위한 반응 장치로, 상기 장치는

반응 구역을 한정하고, 올레핀 중합반응 반응 혼합물 입구 연결부와 올레핀 중합반응 혼합물 출구 연결부를 포함하는 반응기, 여기서 상기 연결부들은 상기 구역과 유체를 통하게하며, 상기 반응기는 상기 구역에서 촉매와 촉매 개질제를 포함하는 촉매 조성물의 존재하에 상기 올레핀 중합반응 혼합물에 대해 발열 올레핀 중합반응의 실행이 용이하도록 적용되어 배열되고;

올레핀을 함유하는 공급원료를 상기 구역의 반응 혼합물로 도입시키기 위한 입구;

올레핀을 함유하는 공급원료를 상기 구역으로 도입하는 속도에 영향을 받지 않는 흐름속도로, 상기 구역 중의 상기 반응 혼합물을 순환시키기 위해 배열되고 적용된 펌프를 포함하는 재순환 시스템;

촉매 조성물을 상기 구역 중의 반응 혼합물에 도입하기 위한, 상기 구역과 유체를 통하게 하는 촉매 조성물 입구; 및

상기 구역의 반응 혼합물로 촉매 조성물을 도입하는 속도에 영향을 받지 않는 속도로 촉매 개질제를 상기 구역의 반응 혼합물에 도입하기 위한, 상기 구역과 유체를 통하게 하는 하나 이상의 촉매 개질제 입구를 포함하는 장치.

청구항 81.

제 80항에 있어서, 상기 촉매 조성물 입구가 상기 촉매 개질제 입구와 떨어져 있는 장치.

청구항 82.

제 80항에 있어서, 상기 촉매 조성물 입구가 상기 재순환 시스템의 일부인 파이프에 연결되어 있는 장치.

청구항 83.

올레핀 중합반응을 실시하기 위한 방법으로, 상기 방법은

올레핀 중합반응 반응기의 반응 구역의 올레핀 중합반응 혼합물을 재순환시키는 단계;

올레핀 함유 공급원료를 상기 재순환된 올레핀 중합반응 혼합물로 도입하는 단계, 여기서 상기 올레핀 중합반응 혼합물은 상기 공급원료를 상기 구역으로 도입하는 속도와 무관한 흐름속도로 재순환되고;

촉매와 촉매 개질제를 포함하는 촉매 조성물을 상기 반응 혼합물로 도입하는 단계;

상기 중합반응 혼합물을, 상기 촉매 조성물의 존재하에, 상기 구역에서 발열 올레핀 중합반응 조건하에 두는 단계; 및

촉매 개질제를, 상기 촉매 조성물을 상기 구역으로 도입하는 속도에 영향을 받지 않는 속도로, 상기 재순환하는 올레핀 중합반응 혼합물에 도입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로하는 방법.

청구항 84.

폴리이소부틸렌을 제조하기 위한 액상 중합 방법으로, 상기 방법은

이소부틸렌을 포함하는 공급원료를 제공하는 단계;

BF_3 착물 및 착화제를 포함하는 촉매 조성물을 제공하는 단계;

반응 구역중의 반응 혼합물에 상기 공급원료와 상기 촉매 조성물을 도입하는 단계;

상기 반응 구역에 철저히 상호혼합된 반응 혼합물이 존재하도록 상기 반응 혼합물, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물을 철저히 상호혼합시키는 단계;

철저히 상호혼합된 반응 혼합물을 철저히 상호혼합된 상태로 유지하고, 반응 혼합물이 상기 반응 구역 내에 있는 동안 그 안의 이소부틸렌이 폴리이소부틸렌을 형성하도록 중합반응시키는 단계;

상기 착화제의 추가량을 상기 철저히 상호혼합된 반응 혼합물에, 상기 촉매 조성물의 도입속도에 영향을 받지 않는 속도로 도입하는 단계; 및

폴리이소부틸렌을 포함하는 생성물 흐름을 상기 반응 구역으로부터 회수하는 단계로 이루어지는 방법.

청구항 85.

제 84항에 있어서, 상기 반응 구역이 루프 반응기를 포함하고, 여기서 반응 혼합물은 첫번째 용적 흐름 속도로 연속하여 재순환되고, 상기 공급원료 및 상기 촉매 조성물은 조합된 두번째 용적 흐름 속도로 연속하여 도입되는 방법.

청구항 86.

제 85항에 있어서, 상기 착화제가 메탄올을 포함하는 방법.

청구항 87.

제 85항에 있어서, 상기 철저히 상호혼합된 반응 혼합물 촉매 조성물이 상기 반응 구역내에 있는 동안 약 0°C 이상의 온도로 유지되는 방법.

청구항 88.

제 85항에 있어서, 상기 반응 구역으로의 상기 공급원료의 도입 및 상기 반응 구역으로부터 상기 생성물 흐름의 회수를, 반응 구역에서 중합반응되는 이소부틸렌의 체류시간이 약 4분 이하가 되도록 조절하는 것을 포함하는 방법.

청구항 89.

제 87항에 있어서, 상기 반응 구역으로의 상기 공급원료의 도입 및 반응 구역으로부터 상기 생성물 흐름의 회수를, 반응 구역에서 중합반응되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 4분 이하가 되도록 조절하는 것을 포함하는 방법.

청구항 90.

제 88항 또는 제 89항에 있어서, 상기 반응 구역으로의 상기 공급원료의 도입 및 반응 구역으로부터 상기 생성물 흐름의 회수를, 반응 구역에서 중합반응되는 이소부틸렌의 체류 시간이 약 3분 이하가 되도록 조절하는 방법.

청구항 91.

제 2항, 제 33항, 제 34항 또는 제 46항에 있어서, 상기 반응 구역이 원통관형 반응기의 관 측면이고, 반응열은 교환기의 원통 측면에 있는 냉각제의 순환에 의해 발생과 동시에 제거되는 방법.

청구항 92.

제 91항에 있어서, 약 $50 \text{ Btu/분ft}^2\text{°F}$ 이상의 열전달 계수(U)가 상기 반응 구역 내에서 유지되는 방법.

청구항 93.

삭제

청구항 94.

삭제

청구항 95.

삭제

청구항 96.

삭제

청구항 97.

삭제

청구항 98.

삭제

청구항 99.

삭제

청구항 100.

삭제

청구항 101.

삭제

청구항 102.

삭제

청구항 103.

삭제

청구항 104.

삭제

청구항 105.

삭제

청구항 106.

삭제

청구항 107.

삭제

청구항 108.

삭제

청구항 109.

삭제

청구항 110.

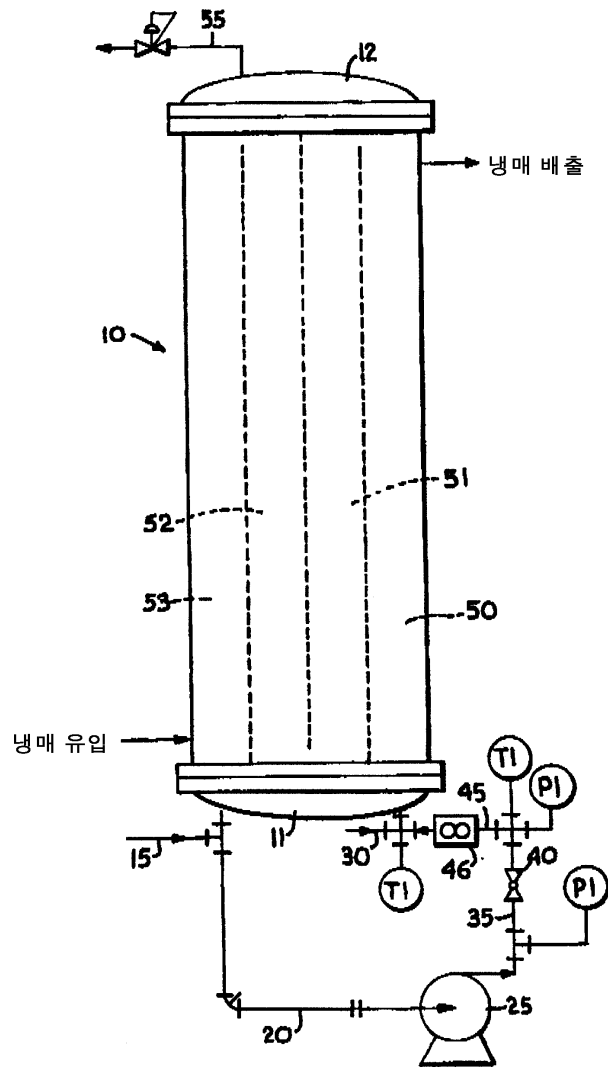
삭제

청구항 111.

삭제

도면

도면1



도면2

