



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108368203 B

(45) 授权公告日 2021.06.15

(21) 申请号 201680068063.8

(22) 申请日 2016.11.14

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108368203 A

(43) 申请公布日 2018.08.03

(30) 优先权数据

62/257,357 2015.11.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/061817 2016.11.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/087316 EN 2017.05.26

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

专利权人 法赫德国王石油与矿业大学

(72) 发明人 穆罕默德·阿提·卡拉汉

(54) 发明名称

催化剂组合物和制备超高分子量聚(α -烯烃)减阻剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备超高分子量(UHMW) C_4-C_{30} α -烯烃减阻剂(DRA)的方法。所述方法包括在反应器中在催化剂和烃溶剂存在下使第一 α -烯烃单体聚合而制备所述DRA。所述催化剂主要由以下组分构成：至少一种具有式 R^1R^2N -芳基的叔单苯基胺，其中 R^1 和 R^2 相同或不同，并且各自是氢、烷基或环烷基，其中 R^1 和 R^2 中至少一个含有至少一个碳原子；至少一种具有式 TiX_m 的卤化钛，其中 m 是 2.5-4.0，X 是含卤素的结构部分；和至少一种具有式 AlR_nY_{3-n} 的助催化剂，其中 R 是烃基，Y 是卤素或氢，n 是 1-20。另外，所述催化剂不含载体或支撑体。

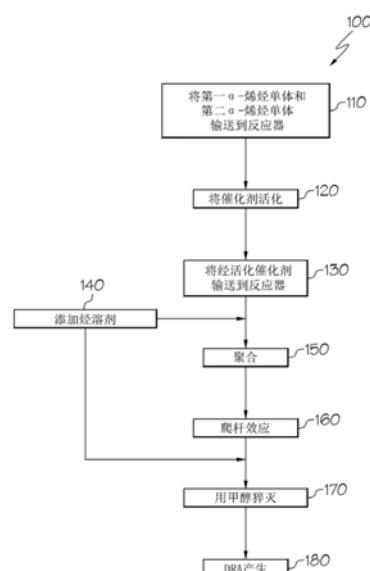
CN 108368203 B

阿布德萨兰·阿尔-萨尔基
费萨尔·穆罕默德·阿尔-泽纳扬
阿卜杜拉·拉达德·阿尔-马尔基
徐伟 安瓦尔·胡萨恩
(74) 专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435
代理人 胡少青 郭栋梁

(51) Int.Cl.
C08F 210/14 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)

(56) 对比文件
US 4945142 A, 1990.07.31
US 3139418 A, 1964.06.30
CN 1678647 A, 2005.10.05
石志俭.聚乙烯催化剂的研究进展.《齐鲁石油化工》.2012, 第40卷(第1期), 54-58, 63.
审查员 朱莹

权利要求书2页 说明书10页 附图2页



1. 一种制备超高分子量 (UHMW) $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃减阻剂 (DRA) 的方法, 所述方法包括:

在反应器中在催化剂和烃溶剂存在下使第一 α -烯烃单体聚合而制备UHMW $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物DRA, 并且在爬杆效应开始时添加所述烃溶剂, 其中所述催化剂由以下组分构成:

至少一种叔单苯基胺, 所述叔单苯基胺选自N,N-二乙基苯胺、N-乙基-N-甲基对甲苯基胺、N,N-二丙基苯胺、N,N-二乙基均三甲苯基胺和它们的组合;

至少一种具有式 TiX_m 的卤化钛, 其中m是2.5-4.0, X是含卤素的结构部分; 和

至少一种具有式 AlR_nY_{3-n} 的助催化剂, 其中R是烃基, Y是卤素或氢, n是1-3,

其中所述催化剂不含载体或支撑体。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述UHMW $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物DRA是均聚物或共聚物。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合步骤包括使所述第一 α -烯烃单体与第二 α -烯烃共聚单体共聚合, 其中所述第一和第二 α -烯烃共聚单体是不同的 C_4-C_{30} 烯烃。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述第一 α -烯烃共聚单体和第二 α -烯烃共聚单体包含 C_6-C_{12} 烯烃。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述第一 α -烯烃共聚单体是1-己烯并且所述第二 α -烯烃共聚单体是1-十二碳烯。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述UHMW $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物DRA具有非结晶结构。

7. 根据权利要求1所述的方法, 还包括在添加到反应器中用于聚合步骤之前将所述卤化钛和助催化剂活化。

8. 根据权利要求7所述的方法, 还包括在向所述反应器添加活化的卤化钛和助催化剂之前将所述叔单苯基胺添加到反应器中。

9. 根据权利要求1所述的方法, 还包括在添加到反应器中用于聚合步骤之前将所述卤化钛、助催化剂和叔单苯基胺活化。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中用金属Al还原卤化钛。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述卤化钛是 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述助催化剂包含一种或多种选自以下物质的有机铝化合物: 三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三(2-甲基戊基)铝、三正辛基铝、氢化二乙基铝、氢化二异丁基铝、氯化二异丙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二乙基铝、碘化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二正丁基铝和氯化二异丁基铝。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述叔单苯基胺包括N,N-二乙基苯胺。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合步骤在等于和小于室温下进行。

15. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述烃溶剂包含一种或多种选自直链脂族化合物、支链烃、脂环烃和芳族烃的溶剂。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述烃溶剂包含一种或多种芳族溶剂。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合步骤在氩气氛中在15-25℃反应温度和600-800rpm的搅拌器速度下进行4-6小时的持续时间。

18. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述UHMW $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物DRA具有至少3.25

的分子量分布 (MWD) ,其中MWD定义为 M_w/M_n ,其中Mw是重均分子量,M_n是数均分子量。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述UHMW C₄-C₃₀^α-烯烃聚合物DRA具有至少 1.5×10^6 g/mol的重均分子量 (M_w) 。

20. 一种减小管道中的阻力的方法,包括:

通过在反应器中在催化剂和烃溶剂存在下使第一α-烯烃单体聚合制备UHMW C₄-C₃₀^α-烯烃共聚物DRA,并且在爬杆效应开始时添加所述烃溶剂,其中所述催化剂由以下组分构成:

至少一种叔单苯基胺,所述叔单苯基胺选自N,N-二乙基苯胺、N-乙基-N-甲基对甲苯基胺、N,N-二丙基苯胺、N,N-二乙基均三甲苯基胺和它们的组合;

至少一种具有式TiX_m的卤化钛,其中m是2.5-4.0,X是含卤素的结构部分;和

至少一种具有式AlR_nY_{3-n}的助催化剂,其中R是烃基,Y是卤素或氢,n是1-3;和

将所述UHMW C₄-C₃₀^α-烯烃聚合物DRA引入所述管道以减小所述管道中的阻力。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述UHMW C₄-C₃₀^α-烯烃聚合物DRA具有非结晶结构。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中所述UHMW C₄-C₃₀^α-烯烃聚合物DRA具有至少3.25的分子量分布 (MWD) ,其中MWD定义为 M_w/M_n ,其中Mw是重均分子量,M_n是数均分子量。

23. 根据权利要求20所述的方法,其中所述UHMW C₄-C₃₀^α-烯烃聚合物DRA具有至少 1.5×10^6 g/mol的重均分子量 (M_w) 。

催化剂组合物和制备超高分子量聚(α-烯烃)减阻剂的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年11月19日提交的美国临时专利申请号62/257,357的优先权，该申请的内容以其全文通过参考引入本文。

技术领域

[0003] 本公开内容的实施方案总体上涉及用于烃管道中的减阻剂的制备，更具体地说，涉及制备超高分子量聚(α-烯烃)减阻剂的方法。

背景技术

[0004] 在石油工业中，以非常高的流速将烃流体输送穿过管道。这产生大量湍流和壁面摩擦，而引起流体流动压力下降。为了克服这种压力下降，要求大量机械能量。因此，烃流体的输送是经济挑战。呈减阻剂形式的超高分子量(UHMW，分子量(M_w) $\geq 10^6$)聚(α-烯烃)均聚物和共聚物已经用于抗击这种挑战。这种DRA减小这种湍流介导的摩擦和涡流，这又降低压力下降。具体来说，当注入流过管线的烃流体的料流中时，DRA通过减小管线壁对液体的阻力作用而提高所述料流的流动。这又产生管子中的流动的更好流线，提高能量维持和减小管线装运的成本。

[0005] 使用过渡金属催化聚合方法制备DRA；然而，常规催化剂的催化活性是低于标准的。此外，其它DRA合成方法要求聚合在深冷温度下进行，这也是昂贵且低效的。另外，获得具有必要的减阻程度的DRA也一直是挑战性的。

发明内容

[0006] 因此，一直需要改进的DRA，以及用于合成DRA的改进的方法和改进的催化剂体系。

[0007] 在一个实施方案中，提供了制备超高分子量(UHMW)C₄-C₃₀α-烯烃减阻剂(DRA)的方法。所述方法包括在反应器中在催化剂和烃溶剂存在下使第一α-烯烃单体聚合以制备UHMW C₄-C₃₀α-烯烃聚合物DRA。所述催化剂主要由以下组分构成：至少一种具有式R¹R²N-芳基的叔单苯基胺，其中R¹和R²相同或不同，并且各自是氢、烷基或环烷基，其中R¹和R²中至少一个含有至少一个碳原子；至少一种具有式TiX_m的卤化钛，其中m是2.5-4.0，X是含卤素的结构部分；和至少一种具有式AlR_nY_{3-n}的助催化剂，其中R是烃基，Y是卤素或氢，n是1-20。另外，所述催化剂不含载体或支撑体。

[0008] 在另一个实施方案中，提供了催化剂。所述催化剂主要由以下组分构成：至少一种具有式R¹R²N-芳基的叔单苯基胺，其中R¹和R²相同或不同，并且各自是氢、烷基或环烷基，其中R¹和R²中至少一个含有至少一个碳原子；至少一种具有式TiX_m的卤化钛，其中m是2.5-4.0，X是含卤素的结构部分；和至少一种具有式AlR_nY_{3-n}的助催化剂，其中R是烃基，Y是卤素或氢，n是1-20。另外，所述催化剂不含载体或支撑体。

[0009] 在又一个实施方案中，提供了减小管道中的阻力的方法。所述方法包括在反应器中在催化剂和烃溶剂存在下使第一α-烯烃单体聚合以制备UHMW C₄-C₃₀α-烯烃共聚物DRA。

所述催化剂主要由以下组分构成:至少一种具有式 R^1R^2N -芳基的叔单苯基胺,其中 R^1 和 R^2 相同或不同,并且各自是氢、烷基或环烷基,其中 R^1 和 R^2 中至少一个含有至少一个碳原子;至少一种具有式 TiX_m 的卤化钛,其中 m 是2.5-4.0,X是含卤素的结构部分;和至少一种具有式 AlR_nY_{3-n} 的助催化剂,其中R是烃基,Y是卤素或氢,n是1-20。所述方法还包括将所述UHMW $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物DRA引入管道中以减小所述管道中的阻力。

[0010] 所述实施方案的附加特征和优点将在随后的详细描述中给出,并部分地将对阅读了所述描述的本领域技术人员显而易见或通过实践所述实施方案(包括随后的详细描述、权利要求以及附图)而被承认。

附图说明

[0011] 图1是描述根据本公开内容的一个或多个实施方案的制备DRA的方法的流程图;和

[0012] 图2是用于评价由本公开内容的DRA实施方案达到的减阻的实验仪器装备的示意性绘图。

具体实施方式

[0013] 本公开内容的实施方案涉及改进的催化剂体系和合成对于流动烃流体具有改进的减阻百分率的(UHMW) $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物减阻剂(DRA)的聚合方法。

[0014] 制备UHMW $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物DRA的方法实施方案可以包括在反应器中在催化剂和烃溶剂存在下使第一 α -烯烃单体聚合。所述UHMWC₄-C₃₀ α -烯烃聚合物DRA可以包括均聚物、共聚物或三元共聚物。在一个特定实施方案中,所述UHMW $C_4-C_{30}\alpha$ -烯烃聚合物DRA是由使所述第一 α -烯烃单体与第二 α -烯烃共聚单体共聚合制备的共聚物。

[0015] 所述第一 α -烯烃和第二 α -烯烃共聚单体可以包括C₄-C₃₀ α -烯烃,或C₄-C₂₀ α -烯烃,或C₆-C₁₂烯烃。在一个实施方案中,所述第一 α -烯烃和第二 α -烯烃共聚单体是选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯和它们的组合的不同 α -烯烃。

[0016] DRA在烃中的溶解性是影响所述DRA效率的一个重要因素。不希望受到理论束缚,由短链 α -烯烃(例如,C₂-C₆ α -烯烃)和长链 α -烯烃(例如,C₈-C₁₂ α -烯烃)的组合制备的DRA已经表现出在烃中改进的溶解性和因此改进的减阻效率。在一个实施方案中,第一 α -烯烃共聚单体是1-己烯,第二 α -烯烃共聚单体是1-十二碳烯。对于第一 α -烯烃和第二 α -烯烃共聚单体考虑各种摩尔比。在一个实施方案中, α -烯烃单体是按1:4-4:1摩尔比,或1:2-2:1摩尔比或1:1摩尔比存在的1-己烯和1-十二碳烯。

[0017] 用于聚合的本发明催化剂的实施方案可以包括叔单苯基胺、卤化钛和助催化剂。在特定实施方案中,本发明催化剂由或主要由叔单苯基胺、卤化钛和助催化剂构成。在附加的实施方案中,所述催化剂不含载体或支撑体。

[0018] 叔单苯基胺可以具有式 R^1R^2N -芳基,其中 R^1 和 R^2 相同或不同, R^1 和 R^2 可以各自是氢、烷基或环烷基,条件是 R^1 和 R^2 中至少一个含有至少一个碳原子。芳基可以是取代或未取代的。叔单苯基胺的实例可以包括但不限于N,N-二乙基苯胺、N-乙基-N-甲基对甲苯基胺、N,N-二丙基苯胺、N,N-二乙基均三甲苯基胺和它们的组合。在一个实施方案中,叔单苯基胺是N,N-二乙基苯胺。

[0019] 卤化钛具有式 TiX_m ,其中m是2.5-4.0,X是含卤素的结构部分。在一个实施方案中,卤化钛催化剂是结晶三氯化钛,例如,在以下复合物 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ 中,其通过用金属铝(Al)还原四氯化钛($TiCl_4$)制备。

[0020] 助催化剂可以是具有式 AlR_nY_{3-n} 的有机铝化合物,其中R是烃基,Y是卤素或氢,n是1-20。可以单独或组合使用的此类有机铝化合物的代表性实例是三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三(2-甲基戊基)铝、三正辛基铝、氯化二乙基铝、氯化二异丁基铝、氯化二异丙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二乙基铝、碘化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二正丁基铝和氯化二异丁基铝。在一个实施方案中,助催化剂是氯化二乙基铝。

[0021] 对于催化剂组分考虑各种用量。例如,叔单苯基胺可以按0.1毫摩尔(mmol)-2mmol,或0.25mmol-1mmol,或0.4mmol-0.8mmol,或0.5mmol的量存在。此外,卤化钛可以按0.1毫摩尔(mmol)-1mmol,或0.2mmol-0.8mmol,或0.2mmol-0.5mmol,或0.25mmol的量存在。另外,助催化剂可以按0.2毫摩尔(mmol)-5mmol,或0.5mmol-2.5mmol,或0.8mmol-1.5mmol或1.0mmol的量存在。助催化剂与卤化钛的摩尔比可以为1:1-10:1,或2:1-8:1,或3:1-5:1,或4:1。或者,助催化剂与叔单苯基胺的摩尔比可以为1:1-5:1,或2:1-4:1,或2:1。

[0022] 烃溶剂可以包括各种溶剂组合物。例如,卤化烃溶剂例如二氯乙烯被考虑用于烃溶剂。此外,烃溶剂可以包括芳族溶剂,例如甲苯,或枯烯。适合的芳族溶剂的商业实例包括Koch SureSol®100和KOCH SureSol®150。其它溶剂可以包括直链脂族化合物(例如,己烷和庚烷)、支链烃、环状烃和它们的组合。如后续段落中将描述的那样,溶剂的添加和溶剂添加的时机可能影响DRA的最终性能。

[0023] 参照图1中描述的实施方案,制备DRA的方法100包括将第一干燥 α -烯烃单体和任选地,第二 α -烯烃单体输送到反应器或反应器系列的步骤110。在特定实施方案中,反应器可以包括搅拌棒或相似的搅拌设备。在多个实施方案中,反应器是连续、分批或半分批搅拌釜反应器。这些烯烃单体可以在溶剂存在下和任选地在清除剂,例如三异丁基铝(TIBA)存在下归入。在特定实施方案中,反应器可以经历惰性气体处理。例如,可以在氩气流下将所述第一 α -烯烃单体和第二 α -烯烃输送到反应器。

[0024] 再次参照图1,可以在输送到反应器之前将催化剂活化。在一个实施方案中,活化步骤120可以包括在输送到反应器之前通过加热将卤化钛和助催化剂活化。考虑各种温度,例如30-60°C,或40°C。在另一个实施方案中,将叔单苯基胺与卤化钛和助催化剂在活化步骤期间混合。或者,可以在将经活化卤化钛和助催化剂添加到反应器之前或之后将叔单苯基胺添加到与所述卤化钛和助催化剂分离的反应器中。

[0025] 接下来,可以将经活化催化剂添加到反应器130,这引发聚合150。聚合可以在等于或小于环境温度下进行。在一个特定实施方案中,聚合可以在环境温度下进行。不希望受限于特定优点,在环境温度下进行聚合与在深冷条件下操作的其它常规方法相比减少工艺成本。

[0026] 在又一个实施方案中,聚合可以在氩气氛中在15-25°C的反应温度下进行4-6小时的持续时间。在至少一个实施方案中,氩气中的聚合可以在-20至30°C的反应温度下进行。另外,在至少一个实施方案中,氩气中的聚合时间可以延伸30分钟至12小时的持续时间。如此前指出的那样,反应器可以通过机械搅拌设备搅拌。例如,搅拌速度可以为400-900转/分

(rpm), 600-800rpm, 或700rpm。

[0027] 参照图1,可以立即,逐渐地,或在工艺期间多个时间添加烃溶剂140。例如,可以在聚合步骤150之前以整体添加烃溶剂142。或者,可以在整个聚合工艺期间逐渐地添加,或在“爬杆效应”160后开始之后添加烃溶剂。爬杆效应是指当达到以下条件时由反应器中的机械搅拌产生的现象:(i)反应混合物的粘度超过某个临界值,和(ii)相对于反应混合物表面的法向力超过相应的切向力,从而使混合物登或爬上搅拌棒。

[0028] 再次参照图1,可以用甲醇将反应器猝灭170,从而至少部分地结束聚合工艺。此时,产生UHMW C₄-C₃₀α-烯烃DRA 180。在特定实施方案中,DRA可以具有非结晶或无定形结构。可替代的猝灭程序是被考虑的,结束聚合过程的可替代程序也是如此。

[0029] 不希望受到理论束缚,进一步变化,例如,长链支化可以提高DRA的溶解性。这种增加的变化可以部分地通过分子量分布(MWD)量度量化。在一个或多个实施方案中,UHMW C₄-C₃₀α-烯烃共聚物减阻剂可以具有至少2.0的MWD,其中MWD定义为M_w/M_n,其中M_w是重均分子量,M_n是数均分子量。在另一个实施方案中,MWD可以是至少3.25。此外,UHMW C₄-C₃₀α-烯烃聚合物减阻剂具有至少1.5×10⁶g/mol,或至少2.0×10⁶g/mol,或至少2.5×10⁶g/mol的重均分子量(M_w)。多分散指数(PDI)可以是至少2.0。

[0030] 对于与本公开内容的实施方案有关的其它细节,提供以下实施例。

[0031] 实施例

[0032] 在使用氩气、标准施伦克(Schlenk)技术和手套箱的惰性环境下进行所有合成程序和操控。通过与经活化4A分子筛在室温下接触过夜将甲苯、1-己烯(C₆)和1-十二碳烯(C₁₂)干燥。在230°C下活化分子筛。

[0033] 参比实施例

[0034] 使用计算机界面的AP-Miniplant GmbH实验室规模反应器装备将1-己烯(C₆)和1-十二碳烯(C₁₂)共聚合。所述反应器由固定顶壳和一升夹套Büchi玻璃高压釜构成。将所述玻璃反应器在120°C烘烤2小时(h)。然后,在相同温度下用氮气吹扫4次。将所述反应器从120°C冷却到室温。

[0035] 具体来说,将溶解在200毫升(mL)干燥正己烷中的所需体积的1-己烯(C₆)、十二碳烯(C₁₂)和干燥甲苯以及1.0mL 1.0M三异丁基铝(TIBA)在温和氩气流下转移至所述反应器。

[0036] 用计算量的氯化二乙基铝(DEALC)在施伦克烧瓶中通过在40°C下加热它们30分钟(min)将溶解在干燥甲苯中的要求量的固体TiCl₃•1/3AlCl₃预活化。

[0037] 在温和氩气流下将全部体积的所述预活化催化剂溶液虹吸到反应器中,以在分别设置在20°C和700rpm的反应温度和搅拌器速度下开始聚合5小时。此外,当爬杆效应开始时,添加200mL干燥甲苯。通过在剧烈搅拌下添加甲醇将反应混合物猝灭。

[0038] 在此前描述的聚合试验完成后,打开反应器,在瓶子中储存所得的蜂蜜状反应混合物,并测定其重量。使用工业级甲苯清洁玻璃反应器容器以便下一个试验。

[0039] 根据使用高温凝胶渗透色谱法(GPC)(Polymer Lab GPC 220,UK)的重均分子量M_w表征合成的C₆-C₁₂参比共聚物。

[0040] 下表列出了通过在前的参比实施例以及附加的实施例制备的DRA的性能。在过渡金属催化的烯烃聚合中,M_w和催化剂生产率大致是逆相关的。然而,催化剂生产率是单体和共聚单体浓度、宏观混合和微观混合、和温度连同热力学、运动学和传质限制的复杂函数。

优选地,使催化剂生产率最大化,同时维持 M_w 大于 1×10^6 g/mol。

[0041] 表1:DRA合成(聚合)试验的综述

| 合成实施例 | 聚合条件 | 总单体转化率 (%) | 催化剂生产率 g DRA/(g cat h) | $M_w \times 10^6$ of DRA (g/mol) | MWD |
|-------|---|------------|---------------------------|-------------------------------------|------|
| 参比实施例 | <ul style="list-style-type: none"> 用 DEALC 助催化剂通过加热 30 min 将 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ (前催化剂) 活化以获得具有摩尔比> 1 的 DEALC:$TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$。 在稀释之前总反应体积=200 mL。 此外, 当观察到爬杆效应正好显现时的 30 min 反应之后, 添加 200 mL 干燥甲苯。 在 20°C 下按 $C_6:C_{12}$ 的给定摩尔比使 1-己烯 (C_6) 与十二碳烯 (C_{12}) 共聚合。 | 38.46 | 56 | 2.37 | 3.81 |

[0042]

| 合成实施例 | 聚合条件 | 总单体转化率 (%) | 催化剂生产率 g DRA/(g cat h) | $M_w \times 10^6$ of DRA (g/mol) | MWD |
|-----------------|--|------------|---------------------------|----------------------------------|------|
| | <ul style="list-style-type: none"> 1 mL TIBA 用作清除剂。 反应器搅拌器速度=700 rpm。 聚合试验持续时间=5 h。 | | | | |
| 实施例 1 [0043] | 与参比实施例相同地进行这一实施例, 不同在于在前催化剂活化期间使用 0.5 mmol N,N-二乙基苯胺。 | 53.15 | 77 | 1.70 | 3.39 |
| 实施例 2 | 与实施例 1 相同地进行这一实施例; 然而, 当观察到爬杆效应正好显现时, 在整个聚合期间逐滴添加 200 mL 干燥甲苯。 | 35.93 | 52 | 3.42 | 3.48 |
| 实施例 3 | 与实施例 1 相同地进行这一实施例, 但具有以下差异; 在 30 min 反应后当观察到爬杆效应正好显现时, 添加 30 mL 枯烯 (降粘剂) 和 170 mL 甲苯。 | 54.38 | 79 | 2.43 | 3.82 |
| 实施例 4 | <ul style="list-style-type: none"> 首先将 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 和 0.5 mmol N,N-二乙基苯胺活化 30 min。 然后, 在供入聚合反应器之前添加 DEALC 并活化 30 min。 如参比实施例中所示进行聚合。 | 45.83 | 67 | 2.23 | 2.63 |
| 实施例 5 | <ul style="list-style-type: none"> 在供入聚合反应器之前将 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$、0.5 mmol N,N-二乙基苯胺和 DEALC 活化 30 min。 如参比实施例中所示进行聚合。 | 33.90 | 49 | 2.50 | 2.08 |

| 合成实施例 | 聚合条件 | 总单体转化率 (%) | 催化剂生产率 g DRA/(g cat h) | $M_w \times 10^6$ of DRA (g/mol) | MWD |
|-----------------|--|------------|---------------------------|----------------------------------|------|
| 实施例 6 | <ul style="list-style-type: none"> 与实施例 1 相同地进行这一实施例；然而，在 30 min 后（当观察到爬杆效应正好显现时），将 0.5 mmol 二苯甲酮（路易斯碱）添加到反应器中。 最后，在另外 5 min 后，将 190 mL 干燥甲苯供给反应器。 | 21.48 | 39 | 2.63 | 3.02 |
| 实施例 7 [0044] | <ul style="list-style-type: none"> 步骤 1：使 0.5 mmol 二苯甲酮与 DEALC 反应 30 min。 步骤 2：使 0.5 mmol N,N-二乙基苯胺与所述二苯甲酮/DEALC 反应混合物反应 30 min。 步骤 3：通过使步骤 2 反应混合物与 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 反应 30 min 配制最终催化剂。 如参比实施例中所示那样进行聚合。 | 21.59 | 16 | 3.85 | 2.18 |
| 实施例 8 | <ul style="list-style-type: none"> 步骤 1：使 0.5 mmol N,N-二乙基苯胺与 DEALC 反应 30 min。 步骤 2：使 0.5 mmol 二苯甲酮与步骤 1 反应混合物反应 30 min。 步骤 3：通过使步骤 2 反应混合物与 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 反应 30 min 配制最终催化剂。 步骤 4：如参比实施例中所示那样进行聚合。 | 11.53 | 17 | 1.85 | 2.36 |

| 合成实施例 | 聚合条件 | 总单体转化率 (%) | 催化剂生产率 g DRA/(g cat h) | $M_w \times 10^6$ of DRA (g/mol) | MWD |
|--------|---|------------|---------------------------|----------------------------------|------|
| [0045] | 实施例 9 <ul style="list-style-type: none">步骤 1: 使 0.5 mmol 二苯甲酮和 0.5 mmol N,N-二乙基苯胺与 DEALC 反应 30 min。步骤 2: 通过使步骤 1 反应混合物与 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 反应 30 min 配制最终催化剂。步骤 3: 如参比实施例中所示那样进行聚合。 | 11.18 | 16 | 2.60 | 2.58 |
| DRA1 | 可以从 Scientific Products Inc. 获得的商业按合成时原样的聚异丁烯 (PIB)，目录编号: 040D。 | | | 2.8 (粘度平均) | 3.02 |
| DRA2 | ConocoPhillips LP 100: 聚 (1-癸烯)UHMW 聚合物 | | | 2.20 | 2.33 |

[0046] 当将实施例1与参比实施例比较时,可以看出,实施例1中叔单苯基胺(N,N-二乙基苯胺)的添加改进单体转化率和催化剂生产率。此外,当将实施例2与实施例3比较时,可以看出,与其中在整个工艺期间逐滴加入烃溶剂的实施例2相比,如实施例3中那样在爬杆效应开始时添加烃溶剂例如枯烯和甲苯,单体转化率和催化剂生产率更好。此外,当将实施例1、3和4与参比实施例比较时,观察到催化剂生产率的提高。不希望受到理论的束缚,实施例1、3和4相比参比实施例的更高催化剂生产率据认为是前催化剂 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 与N,N-二乙基苯胺的相互作用和复合的结果。N-N-二乙基苯胺是空间和电子受阻的。所述空间位阻来源于N杂原子上的乙基取代基。相似地,苯基(其是吸电子取代基)减少碱性N杂原子上的电子密度和引入电子效应。这种相干和组合的空间和电子效应通过发挥催化剂促进剂的作用提高与参比实施例相比的催化剂生产率。提高的催化剂生产率导致更大生产体积并允许生产成本方面相当量的减小。

[0047] 对工艺参数的调节也可能不利地影响催化剂生产率。具体来说,在实施例5中,使前催化剂 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 、N,N-二乙基苯胺和DEALC都一起接触。这导致路易斯碱(N,N-二乙基苯胺)可以用来与 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 和DEALC两者同时配位。这不利地影响 $TiCl_4 \cdot 1/3AlCl_3$ 通过DEALC的烷基化和在所述钛处以形成活性位点的开放配位位点的随后产生,这导致催化剂生产率下降。另外,在实施例2中,在整个聚合试验期间逐滴添加200mL甲苯,这与其中一旦注意到爬杆效应就将甲苯作为单一试剂添加的参比实施例和实施例1、3和4不同。这种逐滴添加允许聚合变得高度粘性,这限制含活性中心与未反应单体的正在生长的

聚合物链的所需宏观混合和微观混合。这导致催化剂生产率方面对比性降低。最后,在实施例6-9中,添加二苯甲酮。这种二苯甲酮同时降低增长和封端速率,但是封端速率降低多于增长,从而导致催化剂生产率方面的净降低。然而,催化剂生产率的减小可能导致减阻性能方面相当量的改进。因而,经由工艺调节,可以获得形成具有合乎需要的减阻性能和可接受的催化剂生产率的DRA的方法。

[0048] 减阻试验

[0049] 使用图2中所示的实验装备评价C₆-C₁₂参比UHMW共聚物的减阻性能。这由0.5英寸外径 (OD=0.01270m) 和0.4英寸内径 (ID=0.01016m) 的水平不锈钢管线构成。第一压力传感器220设置与煤油烃流体入口216相距大约4米 (m)。第二压力传感器222设置与第一压力传感器220相距1.5m。DRA注入点218设置与煤油流体入口216相距20cm。使用具有小于0.065%的制造商给定误差的高精度压差转换器224 (Siemens) 测量压力梯度。通过球阀202,209,泵204和流量控制阀206输送和控制最初储存在槽200中的煤油流体的流动。使用具有小于2%的制造商给定误差的高精度旋涡流量计208测量煤油的流速。使用位于试验段端部的电阻式温度检测器 (RTD) 温度传感器226测量液体的温度。在温度传感器226下游,在分流器230处将加入了DRA的煤油流体的一部分分离,其中一部分摈弃在废物槽234中并且另一部分再循环到煤油槽200。

[0050] 再次参照图2,使用隔膜计量泵212将具有液体煤油作为溶剂的DRA聚合物溶液(所述DRA在表1所列实施例中制备)注入试验管子中。使用反应混合物中的聚合物含量测定所述DRA聚合物溶液浓度并经配置在混合后在试验管子中为120份/百万份 (ppm) 的DRA。用与泵212衔接的变速驱动器214控制所述DRA聚合物溶液的流速。在使用不同速度的每个实验之前校准泵212。泵速从0变化至1,400rpm。在0.01至2L/min之间改变泵流速,具有2-4%的精度。在DRA注入点218将所述DRA聚合物溶液引入煤油进料中,所述DRA注入点218是设置在煤油入口216上游20cm处的在具有2mm直径的管子顶部的单个孔。

[0051] 使用10L/min的煤油流速进行所述C₆-C₁₂参比UHMW共聚物的减阻性能试验。这使得煤油在所述管子中的平均速度为大约2.1m/s (6.8ft/s) 具有雷诺数大约18,850,这指示高湍流流动。

[0052] 减阻的有效性通过定义如下的百分率减阻 (%DR) 表示:

[0053] %DR = (1)

[0054] 其中和是分别有和没有减阻剂的压力下降。

[0055] 下表2归纳了表1的实施例的减阻。

[0056] 表2:DRA性能试验的综述

[0057]

| DRA试验 | 管线中的DRA浓度 (ppm) | 减阻水平* (%DR) |
|-------|-----------------|-------------|
| 参比实施例 | 120 | 56.5 |
| 实施例1 | 120 | 44.0 |
| 实施例2 | 120 | 58.5 |
| 实施例3 | 120 | 36.0 |
| 实施例4 | 120 | 34.0 |
| 实施例5 | 120 | 39.0 |
| 实施例6 | 120 | 43.0 |

| | | |
|------|-----|------|
| 实施例7 | 120 | 54.5 |
| 实施例8 | 120 | 51.0 |
| 实施例9 | 120 | 49.5 |
| DRA1 | 120 | 28.0 |
| DRA2 | 120 | 47.8 |

[0058] 当将实施例1至9和参比实施例与市售DRA1相比较时,百分率减阻方面的清晰的改进是明显的。相似地,实施例2和7至9当与市售DRA2相比较时同样显示百分率减阻方面的清晰改进。减阻水平方面的改进导致所要求的泵送能量的减小和电力及相关成本的相当量的节约。

[0059] 对本领域技术人员显而易见的是,在不脱离所要求的主题的精神和范围的情况下可以对所述实施方案作出各种修改和改变。因此,希望说明书涵盖各种所述实施方案的修改和改变,只要这些修改和改变归入所附权利要求书及其等效物的范围之内。

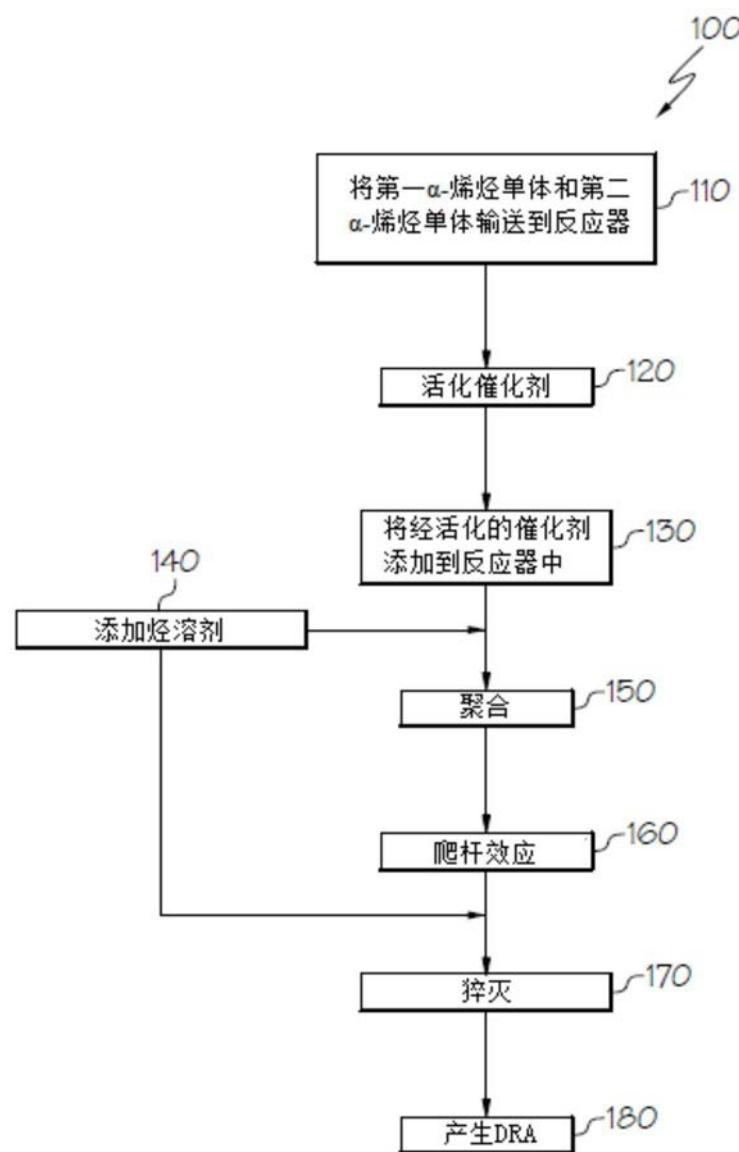


图1

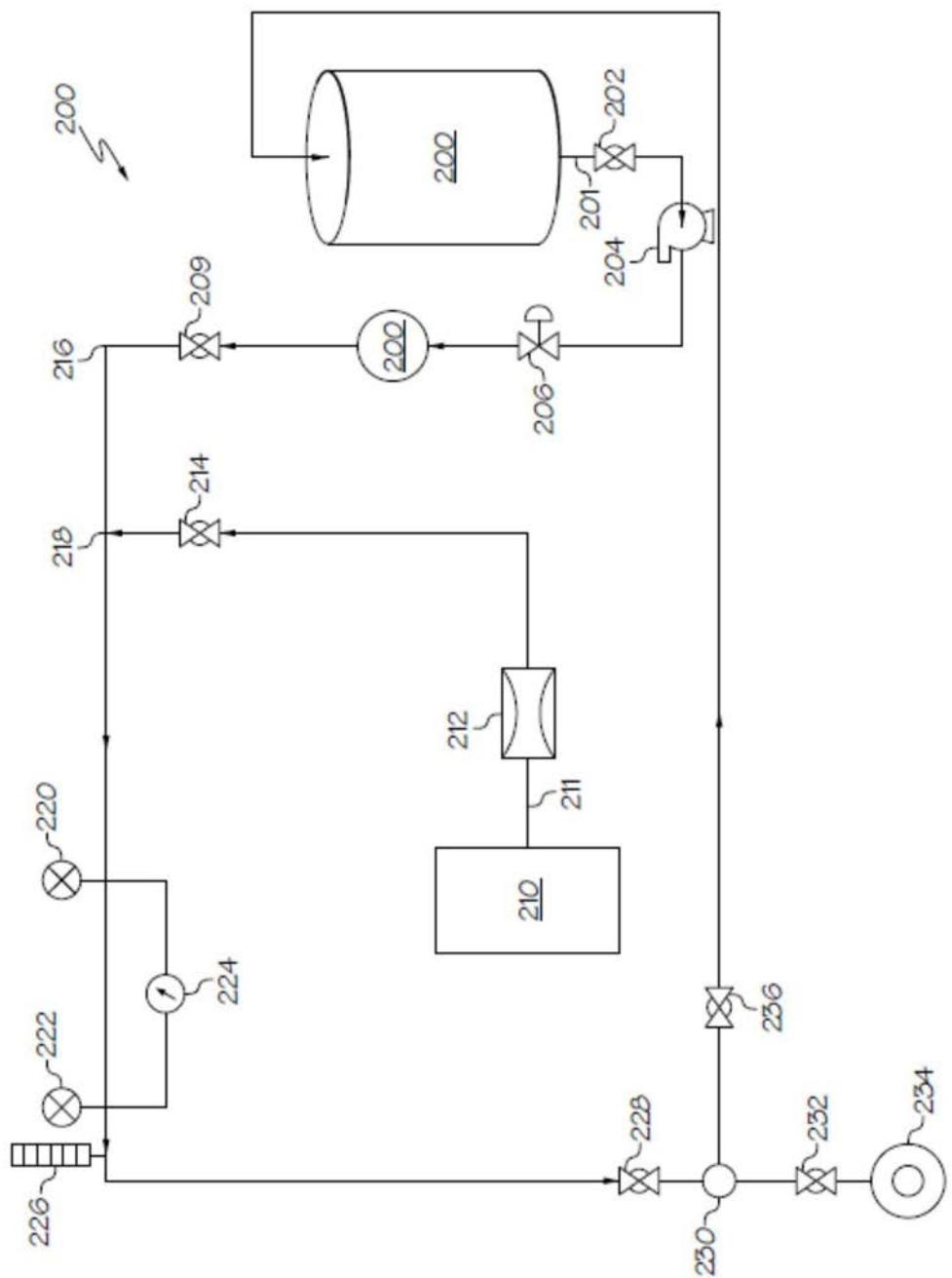


图2