

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 2/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196538.2

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1123582C

[22] 申请日 1997.5.22 [21] 申请号 97196538.2

[30] 优先权

[32] 1996.5.24 [33] FR [31] 96/06690

[32] 1996.5.24 [33] FR [31] 96/06691

[32] 1996.5.24 [33] FR [31] 96/06692

[86] 国际申请 PCT/GB97/01404 1997.5.22

[87] 国际公布 WO97/45462 英 1997.12.4

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.19

[71] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 D·A·科尔曼 P·梅灿热

B·纳特

[56] 参考文献

US2443229A 1948.06.15

US3259614A 1966.07.05

US4058652A 1977.11.15 C08F2/02

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

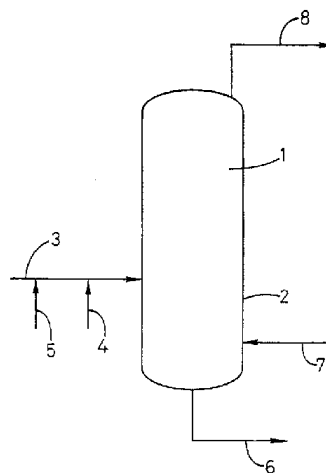
代理人 卢新华 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 6 页

[54] 发明名称 聚合烯烃的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种采用溶液聚合生产低多分散性指数的烯烃聚合物的方法，该方法在装有沸腾液烃相且在该相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下进行。聚合是在聚合过程中能抑制泡沫形成的非机械介质存在下进行。该介质可以选自(a)引入反应器的蒸气空间的液烃雾，(b)低于该液相温度下的新烯烃液体进料以及(c)化学泡沫抑制剂例如聚氧化亚烷基二醇或硅氧烷。



ISSN 1008-4274

1. 一种通过烯烃的聚合以生产多分散性指数低、催化剂残余物低和/或氯含量低的烯烃聚合物的方法，该方法在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中进行，其特征在于聚合是在聚合过程中在能抑制泡沫形成的非机械介质存在下进行。
2. 根据权利要求1的方法，其特征在于能抑制泡沫形成的介质是引入反应器中液相上部的蒸气空间的液烃雾。
3. 根据权利要求2的方法，其特征在于该液烃雾是在隔开蒸气空间和液相的液相表面之上至少1米的高度上引入蒸气空间。
4. 根据权利要求2的方法，其特征在于在低于反应器中液相的温度下将液烃雾引入蒸气空间。
5. 根据权利要求2的方法，其特征在于该液烃雾由一部分或由全部供入反应器的新烯烃液体进料组成。
6. 根据权利要求2的方法，其特征在于该液烃雾由全部或一部分经冷却和冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体后得到的液体组成。
7. 根据权利要求2的方法，其特征在于该液烃雾由一部分从反应器中排放的液相组成。
8. 根据权利要求2的方法，其特征在于烯烃的聚合连续地进行且将液烃雾连续引入反应器的蒸气空间。
9. 根据权利要求1的方法，其特征在于能抑制泡沫形成的介质是在低于反应器中液相的温度下引入反应器的新烯烃液体进料。
10. 根据权利要求9的方法，其特征在于该新烯烃液体进料的温度为低于反应器中液相的温度2-30℃。
11. 根据权利要求9的方法，其特征在于将新烯烃液体进料引入反应器的液相。
12. 根据权利要求9的方法，其特征在于将新烯烃液体进料引入反应器的蒸气空间。
13. 根据权利要求9的方法，其特征在于烯烃的聚合连续地进行且将新烯烃液体进料连续引入反应器。

14. 根据权利要求1的方法,其特征在于能抑制泡沫形成的介质是化学泡沫抑制剂。

15. 根据权利要求14的方法,其特征在于该化学泡沫抑制剂选自聚氧化亚烷基二醇和硅氧烷。

5 16. 根据权利要求15的方法,其特征在于该硅氧烷在25℃下具有动力粘度为 $5 \times 10^{-2} \sim 10^4 \text{cm}^2/\text{s}$ 。

17. 根据权利要求15的方法,其特征在于该聚氧化亚烷基二醇是包括基于环氧乙烷单元的嵌段和基于环氧丙烷单元的嵌段的嵌段聚氧化亚烷基二醇。

10 18. 根据权利要求15的方法,其特征在于反应器的液相中存在的化学泡沫抑制剂的浓度相对于该液相为百万分之0.01-100(重量)。

19. 根据权利要求15的方法,其特征在于烯烃的聚合连续地进行且将化学泡沫抑制剂连续引入反应器。

15 20. 根据权利要求1-19中任一项的方法,其特征在于聚合中所用的烯烃是至少一种C₄烯烃。

21. 根据权利要求20的方法,其特征在于聚合中所用的烯烃是异丁烯。

22. 一种在烯烃的溶液聚合中能降低具有低催化剂残余物和/或低氯含量的烯烃聚合物的多分散性指数的方法,该方法是在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上部具有蒸气空间的反应器中,在阳离子型催化剂的存在下进行,其特征在于聚合是在聚合过程中在能抑制泡沫形成的非机械介质存在下进行。

20

23. 根据权利要求22的方法,其特征在于能抑制泡沫形成的介质是引入反应器中液相上部的蒸气空间的液烃雾。

25 24. 根据权利要求23的方法,其特征在于该液烃雾是在隔开蒸气空间和液相的液相表面之上至少1米的高度上引入蒸气空间。

25. 根据权利要求23的方法,其特征在于在低于反应器中液相的温度下将液烃雾引入蒸气空间。

30 26. 根据权利要求23的方法,其特征在于该液烃雾由一部分或由全部供入反应器的新烯烃液体进料组成。

27. 根据权利要求23的方法,其特征在于该液烃雾由全部或一部分经

冷却和冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体后得到的液体组成。

28. 根据权利要求 23 的方法,其特征在于该液烃雾由一部分从反应器中排放的液相组成。

29. 根据权利要求 23 的方法,其特征在于烯烃的聚合连续地进行且将液烃雾连续引入反应器的蒸气空间。

30. 根据权利要求 22 的方法,其特征在于能抑制泡沫形成的介质是在低于反应器中液相的温度下引入反应器的新烯烃液体进料。

31. 根据权利要求 30 的方法,其特征在于该新烯烃液体进料的温度为低于反应器中液相的温度 2-30℃。

32. 根据权利要求 30 的方法,其特征在于将新烯烃液体进料引入反应器的液相。

33. 根据权利要求 30 的方法,其特征在于将新烯烃液体进料引入反应器的蒸气空间。

34. 根据权利要求 30 的方法,其特征在于烯烃的聚合连续地进行且将新烯烃液体进料连续引入反应器。

35. 根据权利要求 22 的方法,其特征在于能抑制泡沫形成的介质是化学泡沫抑制剂。

36. 根据权利要求 35 的方法,其特征在于该化学泡沫抑制剂选自聚氧化亚烷基二醇和硅氧烷。

37. 根据权利要求 36 的方法,其特征在于该硅氧烷在 25℃下具有动力粘度为 $5 \times 10^{-2} \sim 10^4 \text{cm}^2/\text{s}$ 。

38. 根据权利要求 36 的方法,其特征在于该聚氧化亚烷基二醇是包括基于环氧乙烷单元的嵌段和基于环氧丙烷单元的嵌段的嵌段聚氧化亚烷基二醇。

39. 根据权利要求 36 的方法,其特征在于反应器的液相中存在的化学泡沫抑制剂的浓度相对于该液相为百万分之 0.01-100(重量)。

40. 根据权利要求 36 的方法,其特征在于烯烃的聚合连续地进行且将化学泡沫抑制剂连续引入反应器。

41. 根据权利要求 22-40 中任一项的方法,其特征在于聚合中所用的烯烃是至少一种 C₄ 烯烃。

42. 根据权利要求 41 的方法,其特征在于聚合中所用的烯烃是异丁烯。

聚合烯烃的方法

技术领域

5 本发明涉及特别适用于生产聚丁烯或聚异丁烯的烯烃的聚合方法。

背景技术

采用沸腾液烃聚合介质在溶液中聚合丁烯的混合物，特别是生产液体聚丁烯或聚异丁烯，是众所周知的。通常，溶液聚合是借助阳离子型催化剂和任选助催化剂在反应器中连续进行的。采用这种方法，经常会在聚合
10 反应器中观察到反应的不稳定性。这种不稳定性特别表现在所生产的聚合物质量不均匀，所得聚合物的分子量分布太宽，且通常含有大量的催化剂残余物或氯残余物。这还可以表现在难以控制某些聚合参数，例如聚合温度、聚合物在反应器中的平均停留时间或聚合物排出反应器的时间。

经过长时间的研究已意外地发现，这些问题与反应液相的上部存在着
15 所形成的泡沫且占据了反应器容积的大部分或甚至全部有关。这种泡沫的形成造成反应的不稳定性和特别是反映在密度梯度上液烃聚合介质的不均匀性。这些现象会促使所生产的聚丁烯或聚异丁烯的质量很差，特别是使其分子量分布的幅度太宽且不符合某些用途的要求。此外，例如由于输送液烃聚合介质的泵注油损耗，特别是用于排放聚合物的泵注油损耗，采
20 用这种方法会产生困难。

现在已发现一种可以解决上述问题的方法。具体而言，该方法有可能在提高了反应稳定性的条件下生产稳定的和所需质量的、特别是具有窄分子量分布且催化剂残余物或氯含量通常很低的聚丁烯或聚异丁烯。

本发明的方法可以使聚合反应稳定，从而能更好地控制该反应。此
25 外，注意到这一事实：使聚合反应稳定，液烃聚合介质会更为均匀。因此，可以缩短聚合物在聚合反应器中的平均停留时间。因此，本发明的方法可提高反应器的聚合物生产能力。

发明内容

因此，本发明涉及一种通过烯烃、特别是 C₄ 烯烃的聚合以生产多分散性指数低(即，窄分子量分布)、催化剂残余物低和/或氯含量低的烯烃聚
30 合物的方法，所述方法在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上

部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中进行，其特征在于聚合是在聚合过程中在能抑制泡沫形成的非机械介质存在下进行。

5 本发明还涉及一种在烯烃、特别是 C₄ 烯烃的溶液聚合中能降低具有低催化剂残余物和/或低氯含量的烯烃聚合物的多分散性指数的方法，该方法是在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下进行，其特征在于聚合是在聚合过程中在能抑制泡沫形成的非机械介质存在下进行。

10 更具体而言，在本发明中使用抑制泡沫的介质时，不使用例如对聚集在反应器蒸气空间中的泡沫施加剪切力的搅拌这样的机械手段。

附图说明

图 1-4 以图形表示采用液烃雾实现本发明方法的各种装置。

图 5 以图形表示一种在低于该液相的温度下采用新烯烃液体进料实现本发明方法的装置。

15 图 6 以图形表示一种采用化学泡沫抑制剂实现本发明方法的装置。

具体实施方式

根据本发明的第一个实施方案，能抑制泡沫形成的介质优选的是引入反应器中液相上部的蒸气空间的液烃雾。

20 根据本发明的第二个实施方案，能抑制泡沫形成的介质是在低于包括沸腾液烃聚合介质的液相的温度下引入反应器的新烯烃液体进料。

根据本发明的第三个实施方案，能抑制泡沫形成的介质是化学泡沫抑制剂。

25 本发明优选涉及一种通过烯烃、特别是 C₄ 烯烃的聚合以生产多分散性指数低(即，窄分子量分布)、催化剂残余物低和/或氯含量低的烯烃聚合物的方法，所述方法在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中进行，其特征在于聚合是在选自(a)引入反应器中液相上部的蒸气空间的液烃雾，(b)在低于该液相的温度下引入反应器的新烯烃液体进料以及(c)化学泡沫抑制剂的介质存在下进行。

30 本发明还优选涉及一种在烯烃、特别是 C₄ 烯烃的溶液聚合中降低具有低催化剂残余物和/或低氯含量的烯烃聚合物的多分散性指数的方法，所

述方法在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下进行，其特征在于聚合是在选自(a)引入反应器中液相上部的蒸气空间的液烃雾，(b)在低于该液相的温度下引入反应器的新烯烃液体进料以及(c)化学泡沫抑制剂

的介质存在下进行。

因此，在第一个实施方案中，本发明涉及一种烯烃、特别是 C₄ 烯烃的溶液聚合方法，该方法在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下进行，其特征
5 在于聚合是在引入反应器中液相上部的蒸气空间的液烃雾存在下进行。

根据一个特定的方面，本发明还涉及一种使聚烯烃的分子量分布变窄的方法，该聚烯烃是通过在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相且在该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中进行的烯烃、特别是 C₄ 烯烃的连续聚合得到的，该方法的特征在于聚合在引
10 入反应器中的蒸气空间的液烃雾存在下优选连续进行。

根据本发明，将至少一种液烃雾引入反应器的蒸气空间。其结果，可以避免或阻止液相的任何起泡现象，且溶液聚合可以在稳定条件下进行，从而可生产出均匀和甚至提高了质量的聚合物。可以采用一系列的压力传感器检测可能出现的起泡，例如通过测定反应器上部和下部之间的压力
15 差，或在反应器的不同高度上测定 γ 辐射吸收值。

液烃雾不是直接引入液相，而是优选连续地且特别是在一个或多个位于隔开蒸气空间和液相的液相表面上部的部位上引入反应器的蒸气空间。它的引入可以在聚合反应器的侧面或优选经由该反应器上部，特别是
20 竖直地在液相之上进行。作为实例，可以采用图 1 中以图形表示的反应器来实现本发明。

可以有利地选择液烃雾的温度，以避免该喷射的液体在引入反应器的蒸气空间时立即蒸发。为此，优选液烃雾的温度低于包括沸腾液烃聚合介质的液相的温度。在大多数情况下，该温度为 2-30℃、优选 3-15℃、低于
25 包括沸腾液烃聚合介质的液相的温度。在某些情况下，该温度也可以等于或高于液相的温度，但，这是在喷雾装置内例如在用来喷射液烃的喷嘴内液烃雾不致蒸发的条件下。在这种情况下，该温度可以为 2-30℃、优选 3-10℃、高于包括沸腾液烃聚合介质的液相的温度。

优选将液烃雾以雾化的形式、特别是微滴形式引入反应器。这些微滴预定基本上在重力下通过蒸气空间降落到液相中，以避免或抑制或防止
30 包括沸腾液烃聚合介质的液相中出现任何起泡现象。因此，该微滴可以具有的尺寸应足以避免朝向反应器上部夹带液滴、特别是通过反应器

上部逸散的气体夹带液滴。有利的是，这些微滴具有的平均直径为100-2,000微米、优选500-1,500微米。

根据本发明，当将液烃雾向下引导，即是说朝着该液相时，优选将其均匀地分布在包括液烃聚合介质的液相上部。有利的是，借助喷雾装置，特别是具有一个或多个喷嘴其作用是将液烃细喷洒和均匀分布在液相上部的装置引入液烃雾。优选将这些喷嘴均匀地装配在具有蒸气空间的反应器的上部并竖直朝下。具体而言，可将它们水平地均匀装配在一个或多个冠状环上或使其在一个或多个标高上形成网格结构或系统。获得具有足够降落速度的微滴，以便有效地减少起泡现象是特别有利的。因此，在隔开蒸气空间和液相的液相表面之上至少1米、优选至少1.5米处将液烃雾引入蒸气空间是有利的。在实践中，喷雾装置，特别是喷嘴与液相表面之间的距离等于或大于1米且在大多数情况下为1-4米、特别是1.5-3米是有利的。

喷嘴的数量是反应器尺寸和决定液烃雾流率的喷嘴尺寸的函数。所用的喷嘴数量适宜为1-100个、优选3-10个。通常，喷嘴的端部是直径可以为4-50毫米、优选5-20毫米的细喷雾锐孔。

根据本发明，液烃雾可以是单纯的烃或包含例如3-25个碳原子的液烃的混合物。液烃雾可以包括至少一种活性烃、特别是至少一种参与聚合反应的烯烃，例如C₄烯烃，例如丁烯、异丁烯或另一种烯烃。也可以包括至少一种惰性烃例如含有例如3-12、优选4-6个碳原子的直链、环状或支链烷烃，例如丁烷、戊烷、己烷或环己烷。该液烃雾可以是轻烯烃聚合物、尤其是C₄烯烃聚合物，特别是低聚物或轻聚合物的混合物。该轻聚合物可以通过聚合反应本身生产的聚合物，且是任选通过蒸馏从液相中分离出的馏分。它可以具有的数均分子量为100-300。该液烃雾可以是两种或多种上述烃的混合物，这类烃特别选自活性烃例如烯烃、特别是C₄烯烃，惰性烃例如烷烃，特别是C₃-C₁₂的，以及特别是C₄烯烃的聚合物或低聚物。具体而言，在性质上它可与包括液烃雾聚合介质的液相和制成的并从反应器中排出的聚合物及其可用作液烃雾的馏分相同。优选的液烃可以是供入反应器的一部分或全部新烯烃液体进料，如下文所述。它也可以是通过冷却和冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体得到的一部分或全部液体。

按小时流率将液烃雾引入反应器是有利的，该小时流率是反应器中

被喷射的液相表面的函数。被喷射的表面通常相当于该液相达到的上部水平处反应器的横断面的内表面。更具体而言，液烃雾的流率可以相当于，每小时和每平方米的液相表面，0.3-3、优选 0.4-2 且更优选 0.6-1.2 立方米的体积。此外，该流率也可以等于供入反应器的新烯烃液体进料的一部分或全部流率。它可以方便地表示为供入反应器的新烯烃液体进

5 料流率的 5-80%、优选 10-60% 且更优选 15-40%。

聚合反应可以分批或优选连续地进行。聚合温度通常为 -30℃ 至 +50℃、优选 -20℃ 至 +25℃。反应器中的绝对压力是聚合温度的函数且可以为 0.03-1、优选 0.05-0.5 MPa。

10 沸腾液烃聚合介质适宜含有待聚合的烯烃类、特别是 C₄ 烯烃，形成的聚合物、催化剂和任选的助催化剂以及饱和烃类例如烷烃或环烷烃。

将含有待聚合的烯烃的新烯烃液体进料引入反应器。在大多数情况下，待聚合的烯烃是至少一种 C₄ 烯烃，即丁烯，特别是异丁烯。该进料通常由 C₄ 烯烃的混合物，即丁烯的混合物组成。这种混合物可以包括

15 1-40% (重量)、优选 3-30% (重量) 的 1-丁烯，5-20% (重量)、优选 10-15% (重量) 的顺式 2-丁烯，5-40% (重量)、优选 10-30% (重量) 的反式 2-丁烯以及 15-60% (重量)、优选 20-50% (重量) 的异丁烯。此外，新烯烃液体进料可以另外含有一种或多种烷烃或环烷烃例如丁烷。因此，例如新烯烃液体进料可以含有如上所述的 60-95% (重量) 的丁烯和/或异丁烯的混合物以

20 及 5-40% (重量) 的 C₄ 烷烃。

可以直接将新烯烃液体进料引入液相。也可以采取与任何其他引入反应器中的液体，例如与通过冷却或冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体得到的并返回到反应器中的液体的混合物形式将其引入液相。也可以将新烯烃液体进料全部引入蒸气空间作为液烃雾。有利的是，将

25 一部分新烯烃液体进料引入液相，而将另一部分引入蒸气空间作为液烃雾。为此，可以采用图 2 中以图形表示的装置。如图 2 中所示，可以将部分或全部用作液烃雾的新烯烃液体进料在反应器的侧面或通过打开管道(4)的旋塞(5)，经由反应器上部引入蒸气空间。

因此，该液烃雾可以具有与新烯烃液体进料相同的组成。它可以由

30 一部分或由全部新烯烃液体进料组成，特别是，当进行连续聚合时，可优选将其连续引入反应器的蒸气空间。

优选新烯烃液体进料的温度可以低于或等于包括沸腾液烃雾聚合介

质的液相温度。

可以采用任一种已知的装置，特别是利用搅拌器搅拌液相。

也可以通过强制循环液相，包括特别是利用所谓循环泵将一部分液相排出和再引入而引起液相的搅拌。在这种情况下，该液烃雾可以是优选连续地从反应器排出并返回到反应器的一部分液相，任选冷却后进入蒸气空间。可以采用图3中以图形表示的装置进行这一操作。

反应器的蒸气空间可以包括特别是可冷凝的气相。因此，可冷凝的气体可从反应器的蒸气空间逸散。通常，特别是为了按照自动制冷系统除去聚合反应的热时，将该气体在反应器外冷凝。将该气体冷却和冷凝为液体后，可将其回收并再循环到蒸气空间和/或进入液相。可将一部分或全部新烯烃液体进料添加到该液体中。优选将这样冷凝和再循环的液体引入蒸气空间作为液烃雾，特别是，当进行连续聚合时，可将其连续引入。

因此，根据本发明的供选择的形式，该液烃雾可以由全部或部分经过冷却和冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体后得到的并返回到反应器的液体组成。作为实例，本发明的上述供选择的形式可以采用图4中以图形表示的装置进行。

为了进行烯烃的聚合，采用适用于烯烃阳离子聚合的催化剂，包括阳离子催化剂和任选助催化剂。更具体而言，该催化剂可以是含卤素的硼化合物，例如三氟化硼，或例如式 AlR_nX_{n-3} 的有机铝化合物，式中，R是含有例如1-10个碳原子的烷基，X是氯或溴，n是0-3的整数或分数。该助催化剂可以是盐酸、烷基卤，例如叔丁基氯、水或醇例如乙醇，特别是在式 $BF_3 \cdot C_2H_5OH$ 的催化剂体系情况下，采用三氟化硼作为催化剂时。

根据早先公布的欧洲专利申请 EP-A-0 645 402 中所述的方法，特别是采用包括乙基二氯铝和叔丁基氯的催化剂体系时，聚合反应可以利用烷基卤作为助催化剂进行。

助催化剂与催化剂的摩尔比为0.05-20，优选1-10是有利的。

优选将催化剂和助催化剂分别引入反应器。可将催化剂体系的组分之一引入新烯烃液体进料中或引入液烃雾中。可将助催化剂或催化剂的一部分或全部作为与另一种液烃、特别是与含在例如一部分液相中的聚合物的混合物引入反应器中，该液相包括液烃聚合介质，通过将其排出

或再循环以提供反应器中液相的搅拌。

本发明的方法特别适用于生产液体聚丁烯或聚异丁烯。这类聚丁烯或聚异丁烯的粘度在 100℃下可以为 20-50,000 厘沱(cSt)、优选 30-5,000 cSt, 且数均分子量为 150-11,000、优选 500-5,500。它们可以含有 3-200、优选 10-100 由丁烯单体衍生的单元。它们含有每摩尔约 1 不
5 饱和态, 且特别是 0.02-0.95 亚乙烯基类型的不饱和态和 0.05-0.98 其他类型的不饱和态。当数均分子量为 500-5,500 时, 分子量分布的幅度可以为 1.2-2.5、优选 1.4-2、特别是 1.5-1.7。此外, 它优选含有小于百万分之 (ppm)50(重量) 的卤素例如氯。

10 图 1 以图形表示一种具有主要包括圆筒形部件(2)的反应器(1)的溶液聚合装置。该反应器装备有通向装有包括沸腾液烃聚合介质的液相的圆筒形部件(2)的新烯烃液体进料管道(3), 并装备有通向反应器的蒸气空间用于引入液烃雾的管道(4)。用于引入液烃雾的管道(4)装备有阀门(5)且端部是特别包括一个或多个喷嘴的喷洒或细喷洒系统(6)。该反应器还
15 装备有用于排出含有制成的聚合物的液相管道(7)、催化剂进料管道(8)以及可冷凝气体的出口管道(9)。用于引入助催化剂的管道(10)通向新烯烃液体进料管道(3)。

图 2 以图形表示一种溶液聚合装置, 借助该装置可以使用至少一部分新烯烃液体进料作为液烃雾。除用于引入液烃雾的管道(4)使新烯烃液体
20 进料管道(3)与喷洒或雾化系统(6)连接之外, 该装置与图 1 中所示的装置相同。此外, 用于引入助催化剂的两条管道(10a)和(10b)通向管道(3)。通过管道(7)排出的一部分液相经过装配有旋塞(13)的管道(12)再循环到反应器的液相以便提供搅拌。催化剂进料管道(8a)和(8b)通向管道(12)并进入反应器的圆筒形部件(2)。

25 图 3 以图形表示一种溶液聚合装置, 借助该装置可以使用一部分从反应器排出并再引入的含有制成的聚合物的液相作为液烃雾。除用于引入液烃雾的管道(4)使排放管道(7)与喷洒或雾化系统(6)连接, 并将一部分通过管道(7)排出的液相经过装配有旋塞(13)的管道(12)再循环到反应器的液相以便提供搅拌以及催化剂进料管道(8)通向管道(12)之外, 该装置
30 与图 1 中所示的装置相同。

图 4 以图形表示一种溶液聚合装置, 借助该装置可以使用经冷却和冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体后得到的并作为液烃雾再循

环的液体，除用于引入液烃雾的管道(4)使可冷凝气体出口管道(9)与喷洒或雾化系统(6)连接，以及该可冷凝气体出口管道装配有用来冷却和冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体的冷却和冷凝系统(11)之外，该装置与图1中所述的装置相同。

- 5 优选进行烯烃、特别是 C_4 烯烃的连续聚合方法，该方法意味着将新烯烃液体进料以及液烃雾和催化剂及任选助催化剂连续地引入反应器中，而将含有制成的聚合物的液相从反应器中连续排放，从反应器中排出的且含有制成的聚合物的一部分液相，可以有利地连续再循环直接进入反应器的液相以提供搅拌，和/或优选进入反应器的蒸气空间作为液烃雾。此外，从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体，在冷却和冷凝后可有利地至少将一部分连续再循环，作为液烃雾进入反应器的蒸气空间。

由此得出结论，本方法特别适用于减少或阻止连续溶液聚合烯烃，特别是 C_4 烯烃时的起泡现象，而且可将液烃雾连续引入反应器的气相。

- 15 在第二个实施方案中，本发明还涉及一种在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相和该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中进行烯烃，例如 C_4 烯烃的聚合方法，其特征在于聚合是在低于该液相的温度下在引入反应器的新烯烃液体进料存在下进行。优选进行连续聚合且将新烯烃液体进料连续引入反应器。

- 20 根据一个特定的方面，本发明还涉及一种使聚烯烃的分子量分布变窄的方法，该聚烯烃是通过在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相和该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中进行的烯烃、特别是 C_4 烯烃的聚合得到的，该方法的特征在于在低于该液相的温度下将新烯烃液体进料引入反应器。优选该聚合方法连续进行且将新烯烃液体进料连续引入反应器。

- 25 根据本发明的一个方面，将温度低于该液相的新烯烃液体进料引入反应器，以避免或阻止液相中的任何起泡现象，因而使溶液聚合可以在稳定条件下进行，并生产出均匀和甚至提高了质量具有窄分子量分布的聚合物。

- 30 在大多数情况下，新烯烃液体进料的温度比该液相的温度低 2-30 $^{\circ}C$ 、优选低 3-15 $^{\circ}C$ 。通常采用热交换器来冷却新烯烃液体进料，使其达到所需的温度。

在上述情况下，聚合温度，也就是该液相的温度通常为 -30 $^{\circ}C$ 至 +50

℃、优选-20℃至+25℃。因此，该温度可以是负的，例如为-30℃至0℃。然而，优选该温度是正的，且有利地高于0℃和低于+50℃、且优选高于0℃和低于+25℃。

如上所述，该新烯烃液体进料含有待聚合的烯烃。在这种情况下，
5 可以利用泵和控制系统将新烯烃，特别是C₄烯烃液体进料引入反应器，而不会导致特别是在输送烯烃到反应器的管道中部分蒸发。

可以将新烯烃液体进料直接引入液相。也可以例如通过将其添加到任一种其他引入反应器的液体中，特别是添加到通过冷却和冷凝从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体得到的并返回到反应器的液体中再引入
10 液相。也可以将新烯烃液体进料引入蒸气空间作为液烃雾。有利的是，也可以将一部分新烯烃液体进料引入液相，而将另一部分引入蒸气空间。可以在反应器的侧面或经由反应器上部将新烯烃液体进料引入蒸气空间。

图5以图形表示一种具有主要包括圆筒形部件(2)的反应器(1)的溶
15 液聚合装置。该反应器装备有通向圆筒形部件(2)的新烯烃液体进料管道(3)。进料管道(3)装配有泵(8)并按泵的输出量装有用来冷却新烯烃液体进料，使其达到所需的温度的热交换器(9)。进料管道(3)也可以装配用来控制新烯烃液体进料温度的装置，该装置在热交换器(9)的出口处包括旋塞(10)和装配有旋塞(12)的管道(11)作为热交换器(9)和旋塞(10)的旁路，以
20 便随意地越过所述热交换器，并精确地控制新烯烃液体进料的温度。该反应器也可以装备有排放含有制成的聚合物的液相的管道(4)、催化剂进料管道(5)以及用于可冷却、冷凝并以液体形式再循环到反应器的可冷凝气体的出口管道(6)。用于引入助催化剂的管道(7)通向新烯烃液体进料管道(3)。

25 在第三个实施方案中，本发明涉及烯烃，例如C₄烯烃的聚合方法，该方法在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相和该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中进行，其特征在于聚合是在化学泡沫抑制剂存在下进行。

根据一个特定的方面，本发明还涉及一种使聚烯烃的分子量分布变
30 窄的方法，该聚烯烃是通过在装有包括沸腾液烃聚合介质的液相和该液相上部具有蒸气空间的反应器中，在阳离子型催化剂的存在下于溶液中优选连续进行烯烃、特别是C₄烯烃的聚合得到的，该方法的特征在于当

进行连续聚合时，优选该聚合在引入反应器的化学泡沫抑制剂存在下连续进行。

根据本发明的一个方面，该聚合反应在化学泡沫抑制剂存在下进行。因此，可以避免或阻止液相中的任何起泡现象。而且，这种溶液聚合还可以在稳定条件下进行，并可生产出均匀和甚至提高了质量、特别是具有窄分子量分布的聚烯烃。

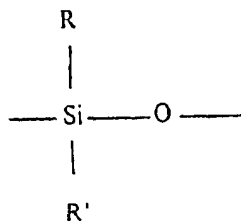
该化学泡沫抑制剂可以是已知像这样的化学泡沫抑制剂。它可以是通过(共)聚合一种或多种环氧化物例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷得到的，且具有例如重均分子量为 800-5,000 的聚氧化亚烷基二醇，也称为聚醚。聚氧化亚烷基二醇可以是聚氧化亚乙基二醇或优选聚氧化亚丙基二醇。采用包括至少两个不同环氧化物嵌段的嵌段聚氧化亚烷基二醇是有利的。这种嵌段聚氧化亚烷基二醇可以包括基于环氧乙烷单元的嵌段和基于环氧丙烷单元的嵌段。具体而言，它可以含有 1-40% 由环氧乙烷衍生的单元和 60-99% 由环氧丙烷衍生的单元。聚氧化亚烷基二醇可以任选氟化了的或全氟化了的。它可以是 B.P.Chemicals Ltd (U.K.)按商品名 Breox[®]或 BASF 按商品名 Pluronic[®]销售的聚氧化亚烷基二醇。

当化学泡沫抑制剂是硅氧烷和更特别是聚硅氧烷时，可以获得最佳结果。

硅氧烷通常确定为表示相当于以下通式的化合物



式中，相同或不同的 R 和 R' 表示，例如 C₁-C₁₂，特别是 C₁-C₆ 的烷基；例如 C₆-C₁₀ 的芳基；或例如 C₇-C₁₄ 的芳烷基。聚硅氧烷通常确定为表示具有相当于以下通式的单体单元的聚合物



式中，R 和 R' 的定义同上。优选采用聚硅氧烷例如二苯基聚硅氧烷或二甲基聚硅氧烷。非常有利的是，硅氧烷特别是聚硅氧烷在 25°C 下可以具

有动力粘度为 5-1,000,000 厘沲(cSt)、优选 5,000-7,000,000 cSt、更优选 6,000-30,000 cSt。

作为实例，可以采用 General Electric Silicone(U.S.A.)生产的特别是按商品名"Viscasil"[®]、"SF 96"[®]或"SF 97"[®]销售的聚硅氧烷。也可以采用
5 Wacker 生产的特别是按商品名"SRE"[®]或 Union Carbide(U.S.A.)按商品名"SAG"[®]销售的聚硅氧烷。

反应器的液相中化学泡沫抑制剂的浓度相对于该液相可以为百万分之(ppm)0.01-100(重量)、优选百万分之 0.1-10(重量)。

可以按原样或以溶液的形式使用化学泡沫抑制剂。该溶液可以是浓
10 度为 2-50%(重量)的液烃。该液体可以是液烃或含有例如 3-25 个碳原子的液烃的混合物。该液烃可以是至少一种活性烃例如一种或多种烯烃，例如丁烯或异丁烯。该烃也可以是至少一种惰性烃例如可以具有 3-12、优选 4-6 个碳原子的直链、支链或环状烷烃，例如丁烷、戊烷、己烷或环己烷。该液烃可以是至少一种轻聚合物，特别是低聚物，或轻聚合物的
15 的混合物，例如丁烯或异丁烯，它们可能是从聚合反应本身产生的，任选通过蒸馏将其分离后，且具有数均分子量 M_n 为 100-300。该液烃可以特别是引入反应器的新烯烃液体进料或特别是当将一部分液相从反应器中排出并再引入反应器以便提供液相的足够搅拌时，本身包括液烃聚合介质的液相，不然就是通过冷却和冷凝经由反应器的蒸气空间逸
20 散的可冷凝气体得到的并返回到反应器的液体。

在连续聚合过程中优选将化学泡沫抑制剂连续引入反应器。其引入可以在反应器的一个或多个部位上进行。可以利用通向反应器侧面的管道或通过聚合反应器的底部，不然就通过其上部将其直接引入。可以间接地将化学泡沫抑制剂引入反应器的进料管道，特别是引入新烯烃液体
25 进料管道。

可以将化学泡沫抑制剂引入反应器而直接进入液相和/或例如通过喷洒进入所述液相上部的蒸气空间。

可以在优选低于液相的温度下引入化学泡沫抑制剂，特别是为了避免用来形成化学泡沫抑制剂溶液的液体过早蒸发。因此，可以在低于反
30 应器的液相温度下，于 2-30℃、优选 3-15℃下引入。在某些情况下，也可以在高于液相的温度下引入，但是，如上所述，必须在避免蒸发的条件下进行。

可以采取化学泡沫抑制剂与催化剂和/或助催化剂的混合物形式引入反应器。

连续地进行聚合是有利的。在这种情况下，可将新烯烃液体进料、化学泡沫抑制剂和催化剂以及任选助催化剂连续引入反应器。此外，将含有制成的聚合物的液相连续地从反应器中排出，可以将该液相的一部分连续地返回到反应器以保持液相中的搅拌，且可以将化学泡沫抑制剂优选连续地添加到连续返回到反应器的这一部分中。类似地，可以将至少一部分从反应器的蒸气空间逸散的可冷凝气体脱离反应器，在冷却和冷凝成液体形式后优选将其连续地返回到反应器。化学泡沫抑制剂和任选新烯烃液体进料可以优选连续地添加到返回反应器的这种液体中。优选聚合在搅拌下进行，例如采用机械搅拌或例如利用泵通过强制循环一部分从反应器中排出并再引入的液相而产生的搅拌，也可以将化学泡沫抑制剂添加到这种强制循环的液体中。

图 6 以图形表示一种包括主要由圆筒形部件(2)构成的反应器(1)的烯烃的溶液聚合装置。反应器(1)装备有通向圆筒形部件(2)的新烯烃液体进料管道(3)。新烯烃液体进料管道(3)装备有助催化剂进料管道(4)和化学泡沫抑制剂进料管道(5)。该反应器还装备有用于排放包括聚合物的液相的管道(6)、催化剂进料管道(7)以及用于可以冷却、冷凝并以液体形式再循环到反应器的可冷凝气体的出口管道(8)。

20 测定聚丁烯或聚异丁烯分子量分布幅度的方法

在本发明中，聚丁烯或聚异丁烯分子量分布的幅度，根据采用装备有折光仪检测器的 Waters® G.P.C.装置得到的曲线测得的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比计算。该装置包括 Waters 717 Plus®自动注入系统、Waters 610®泵和一套 10,000、1,000,500 和 100 孔隙度、25 厘米长、串联安装的 4 Waters Ultrastyrigel®柱。操作条件如下：

- 溶剂：四氢呋喃(T.H.F)
- 流率：每分钟 1 毫升
- 温度：35°C
- 待分析样品的浓度：4% (重量)
- 注入体积：40 微升
- 采用选择作为待分析的聚丁烯或聚异丁烯函数的 BP Chemicals S.N.C.(France)销售的聚丁烯校准。在多数情况下所用标准的数

均分子量 M_n 为 500-5,500 道尔顿。

以下实施例对本发明作详细说明。

实施例 1

采用图 2 中以图形表示的连续溶液聚合装置，该装置包括由圆筒形
5 部件(2)构成的反应器(1)。喷雾系统(6)包括 Bete Fog Nozzle Inc(USA)销
售的 6"SC10N"®喷嘴，其端部是具有直径为 9.9 毫米且竖直地朝向反
应器下部的细喷雾锐孔。该喷雾系统位于隔开反应器的蒸气空间和液相的
液相表面上部 2 米处。

通过管道(3)连续地向该反应器供应新烯烃，采用的新烯烃液体进料
10 含有 29% (重量)1-丁烯、8% (重量)顺式 2-丁烯、11% (重量)反式 2-丁烯、
44% (重量)异丁烯和 8% (重量)丁烷。通过管道(3)的新烯烃液体进料总流
率为 38 立方米/小时。

随着阀门(5)打开，将包括一部分新烯烃液体进料的液烃雾通过管道
(4)按 10 立方米/小时的流率以平均直径为 1,000 微米的微滴形式连续地
15 引入反应器的蒸气空间，而将新烯烃液体进料的其余部分按 28 立方米/
小时的流率连续地直接引入反应器的液相。

反应器的温度为 +10°C，反应器中的总绝对压力为 0.15 Mpa。催化
剂体系包括作为助催化剂的叔丁基氯和作为催化剂的乙基二氯铝，其摩
尔比分别为 4.1:1。利用管道(10a)按 8 千克/小时的流率将助催化剂连续
20 地引入新烯烃液体进料管道(3)，并利用管道(8a)将催化剂引入再循环管
道(12)。

在上述条件下，经连续排放液相和蒸馏轻聚合物后，得到稳定状态
的聚异丁烯(10 吨/小时)，其分子量 M_n 为 1,000 道尔顿，分子量分布幅度
为 1.65 且氯含量为 25 ppm。此外，在反应器中未观察到任何起泡现象。
25 该聚合在非常稳定的条件下进行，且所生产出的聚合物质量相当均匀。

实施例 2(对比)

除关闭阀门(5)，因而所有的新烯烃液体进料均按 38 立方米/小时的
流率直接引入反应器的液相之外，操作完全按实施例 1 的进行。

在上述条件下，聚合在相对不稳定的状况下进行，特别是排放聚合
30 物的管道(7)中有泵(图 2 中未示出)注油损耗的问题。排放液相和蒸馏轻
聚合物后，得到分子量分布幅度为 1.85 且氯含量大于 25 ppm 的聚异丁
烯(10 吨/小时)。此外，观察到液相中有大量起泡现象，这清楚地表明，

由于泡沫的存在占据了反应器的全部容积，因而从反应器上部到下部的相对密度为 0.1-0.5。

实施例 3

采用图 5 中以图形表示的溶液聚合装置，该装置包括由圆筒形部件
5 (2)构成的反应器(1)。

通过管道(3)连续地向该反应器供应新烯烃，采用的新烯烃液体进料含有 29% (重量)1-丁烯、8% (重量)顺式 2-丁烯、11% (重量)反式 2-丁烯、44% (重量)异丁烯和 8% (重量)丁烷。

特别是利用热交换器(9)将新烯烃液体进料连续地冷却到+5℃。新烯
10 烃液体进料的流率为 38 立方米/小时。

聚合反应的温度，即液相的温度为+10℃。反应器中的总绝对压力为 0.15 Mpa。

催化剂体系包括作为助催化剂的叔丁基氯和作为催化剂的乙基二氯
15 铝，其摩尔比分别为 4.1:1。利用管道(7)按 8 千克/小时的流率将助催化
剂引入新烯烃液体进料管道(3)。通过管道(5)将催化剂引入反应器。

在上述条件下，经连续排放液相和蒸馏轻聚合物后，得到分子量 M_n
为 1,000，分子量分布幅度为 1.7 且氯含量为 25 ppm 的聚异丁烯
(10 吨/小时)。此外，在反应器中观察到极少的起泡现象。

实施例 4(对比)

20 除未将新烯烃液体进料冷却之外，操作完全按实施例 3 的进行。在
室温(+20℃)下，将新烯烃液体进料引入反应器。

聚合因而在相对不稳定的状况下进行，特别是排放聚合物的管道(4)
中有泵(图 5 中未示出)注油损耗的问题。

排放液相和蒸馏轻聚合物后，得到分子量分布幅度为 1.85 且氯含量
25 大于 25 ppm 的聚异丁烯(10 吨/小时)。此外，观察到液相中有大量起泡
现象，这清楚地表明，由于泡沫的存在占据了反应器的全部容积，因而
从反应器上部到下部的相对密度为 0.1-0.5。

实施例 5

采用例如图 6 中以图形表示的由圆筒形部件(2)构成的溶液聚合反应
30 器。

通过管道(3)向该反应器供应新烯烃液体进料，该进料含有 29% (重
量)1-丁烯、8% (重量)顺式 2-丁烯、11% (重量)反式 2-丁烯、44% (重量)

异丁烯和 8% (重量) 丁烷。新烯烃液体进料的流率为 38 立方米/小时。

将 25°C 下动力粘度为 12,500 cSt 的化学泡沫抑制剂 "Viscasil 12 M"[®] 通过管道(5) 按 110 克/小时的流率引入反应器。

- 5 反应的温度为 +10°C，反应器中的总绝对压力为 0.15 Mpa。催化体系包括作为助催化剂的叔丁基氯和作为催化剂的乙基二氯铝，其摩尔比分别为 4.1:1。通过管道(4)按 8 千克/小时的流率将助催化剂引入反应器，并通过管道(7)引入催化剂。

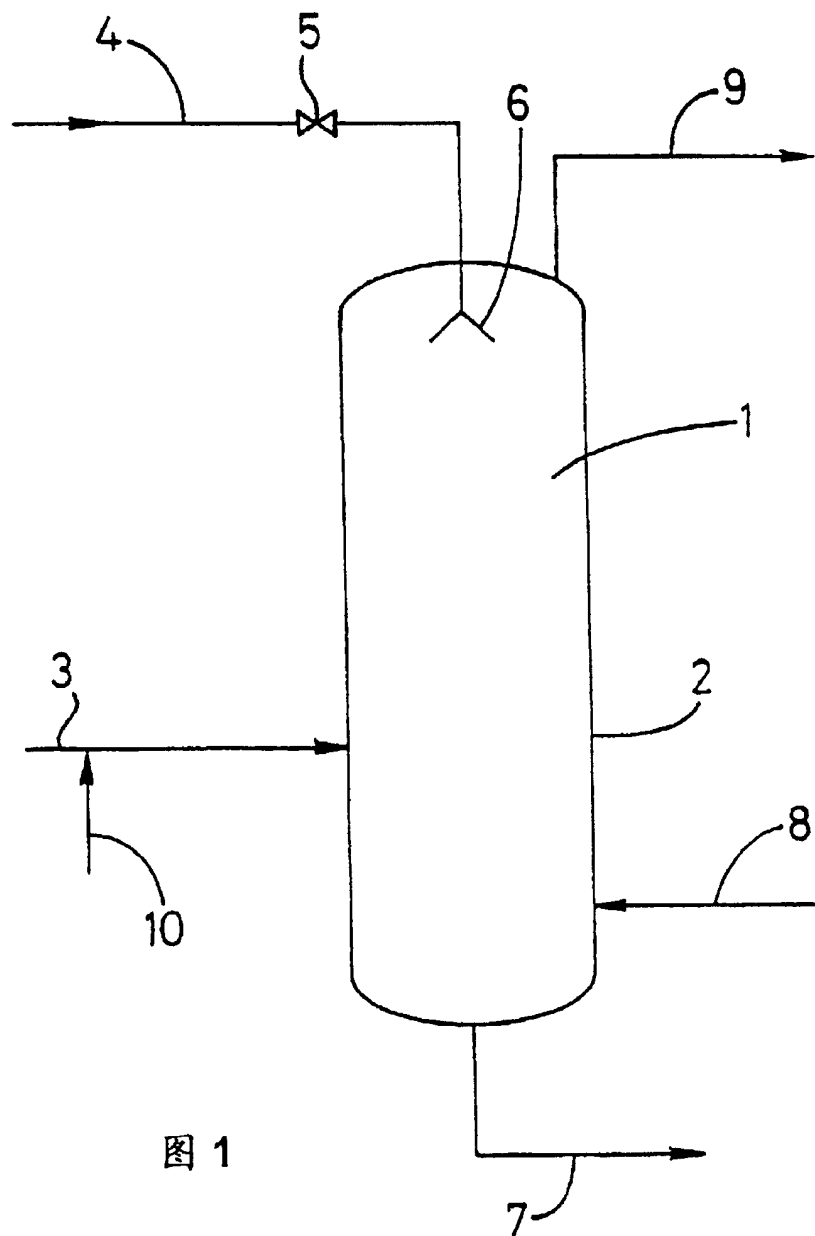
- 10 在上述条件下，经蒸馏后，得到分子量 M_n 为 1,000，分子量分布幅度为 1.65 且氯含量为 25 ppm 的聚异丁烯(10 吨/小时)。此外，未观察到任何起泡现象，因而聚合在稳定条件下进行。

实施例 6(对比)

除未引入化学泡沫抑制剂之外，操作完全按实施例 5 的进行。

在上述条件下，聚合在不稳定的状况下进行，特别是排放聚合物的管道(6)中有泵(图 6 中未示出)注油损耗的问题。

- 15 经蒸馏后，得到分子量分布幅度为 1.85 且氯含量大于 25 ppm 的聚丁烯(10 吨/小时)。此外，观察到液相中有大量起泡现象，反映出，由于泡沫的存在占据了反应器的全部容积，因而从反应器上部到下部的相对密度为 0.1-0.5。



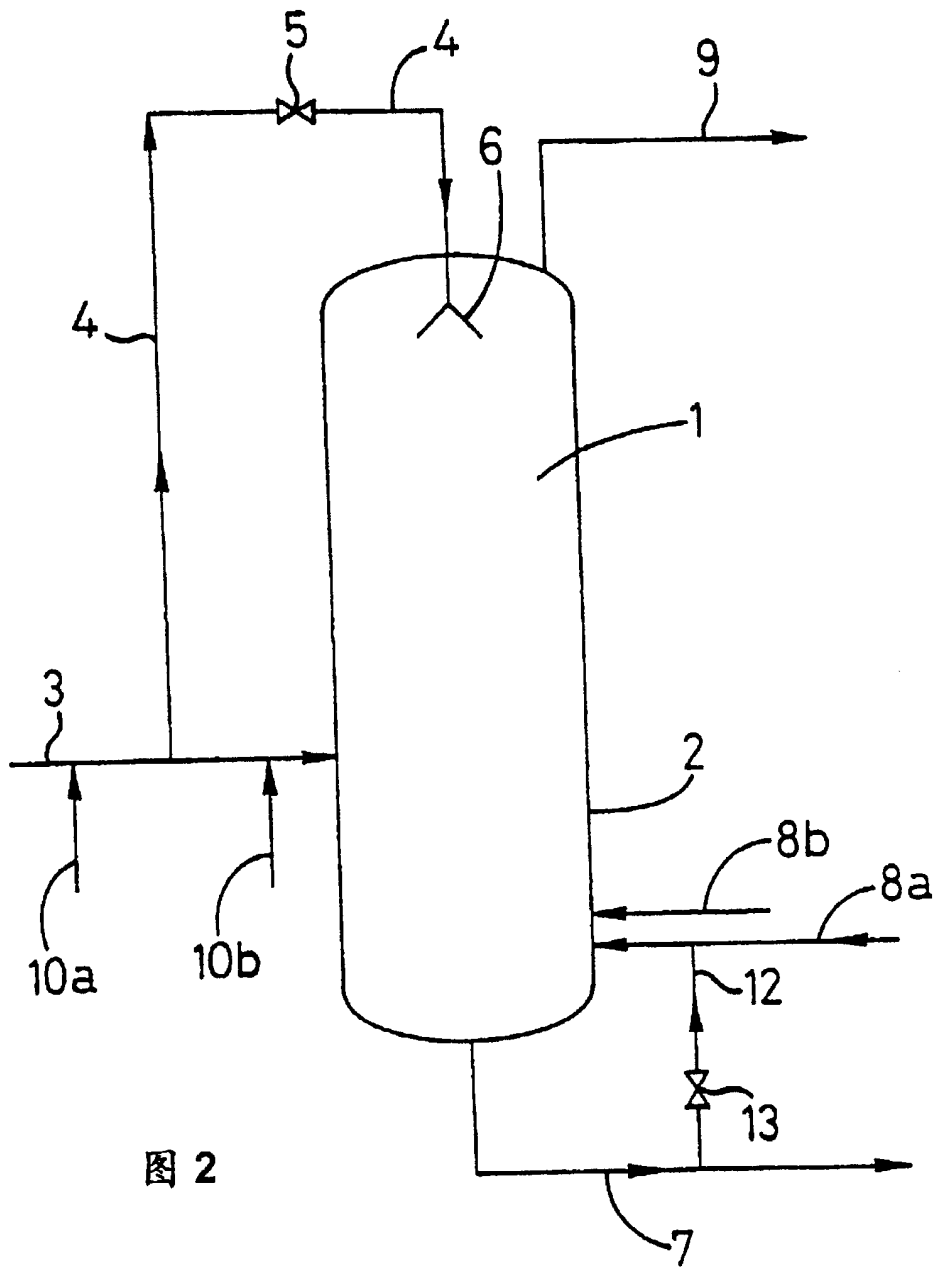


图 2

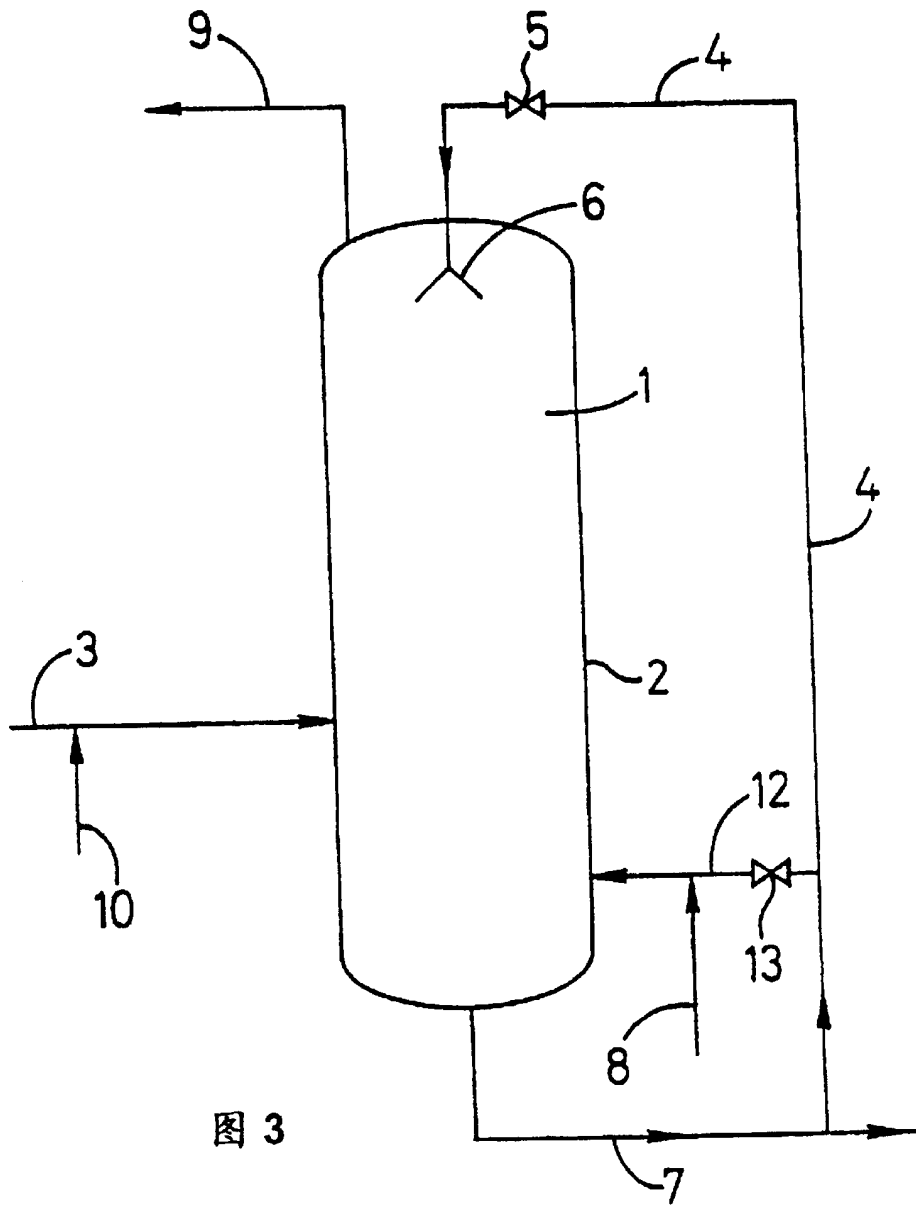


图 3

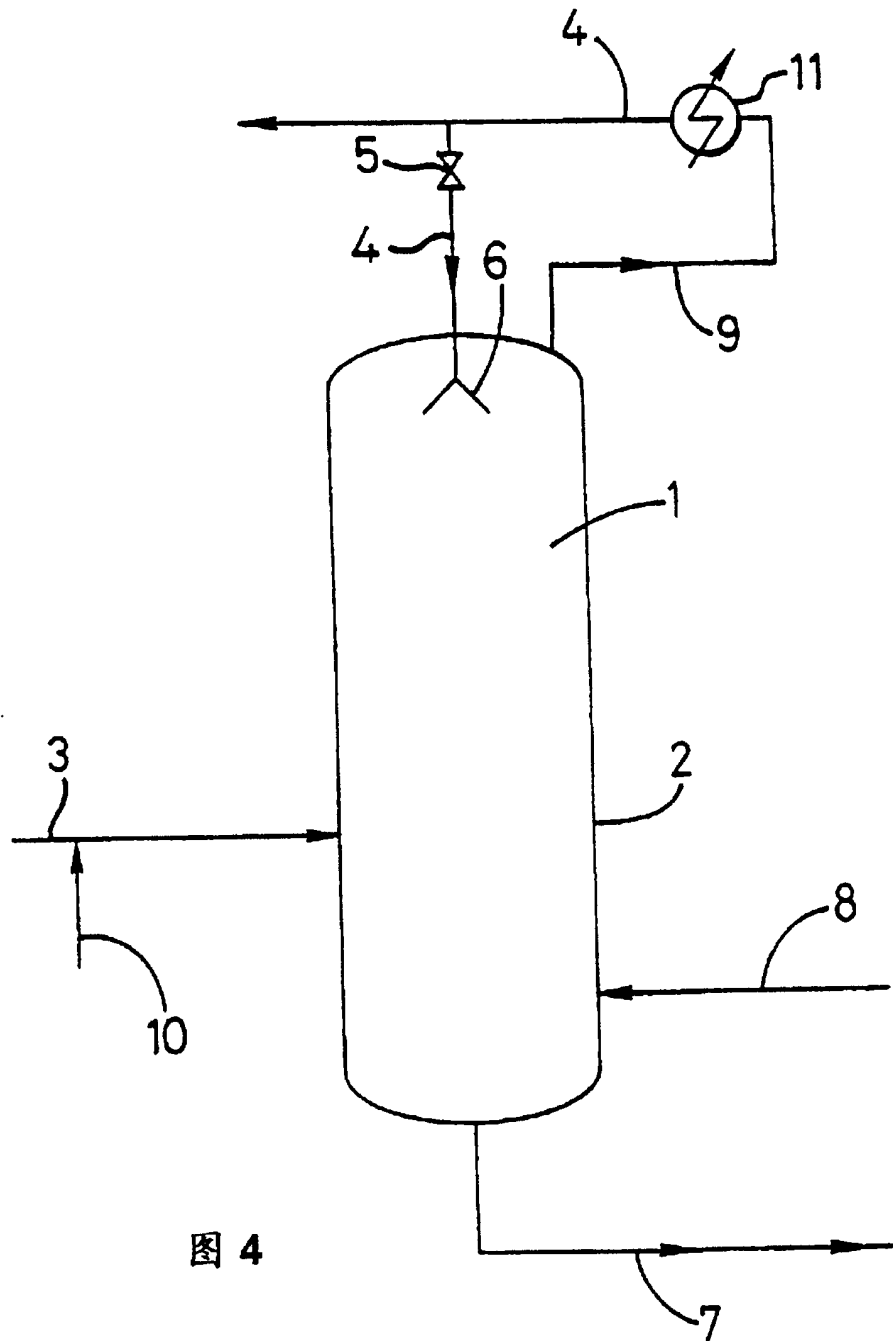


图 4

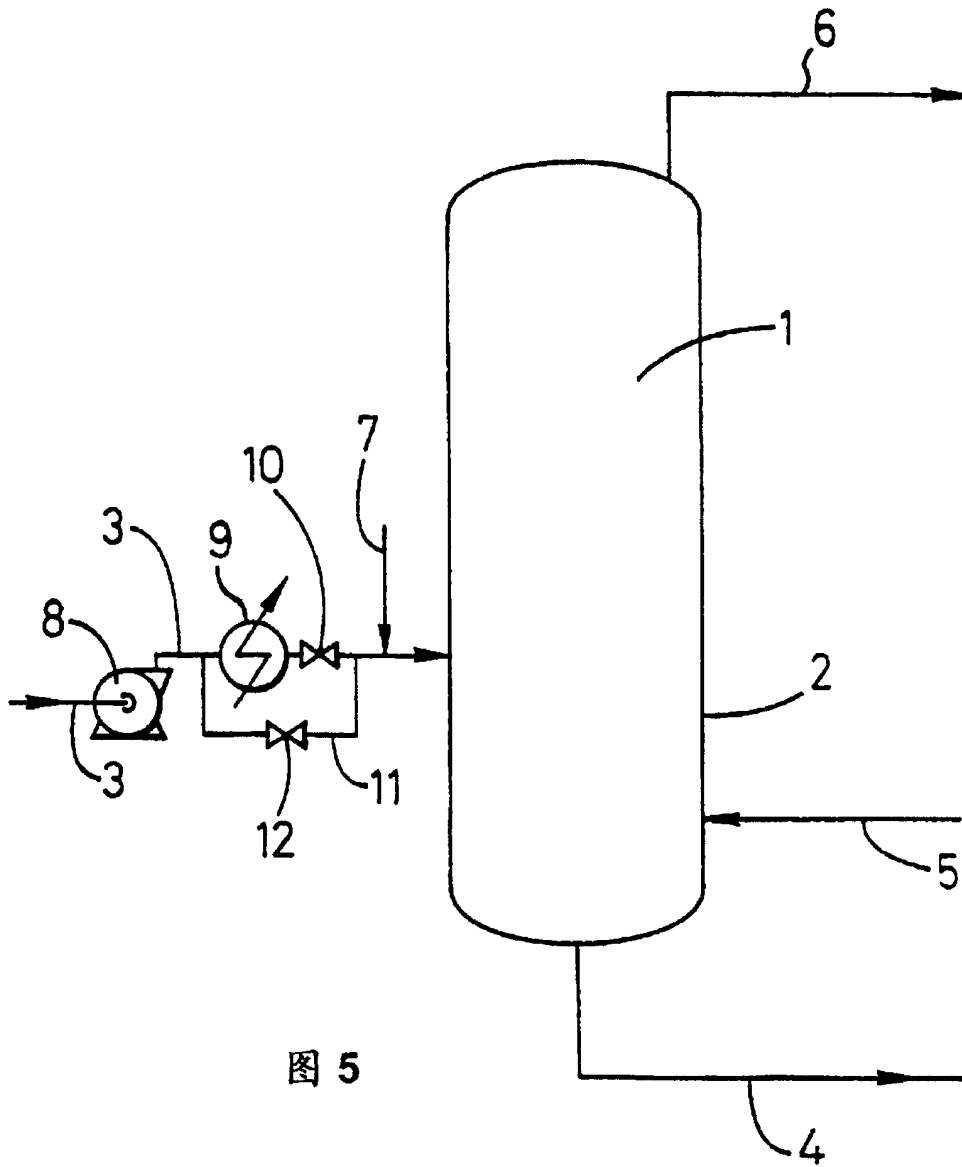


图 5

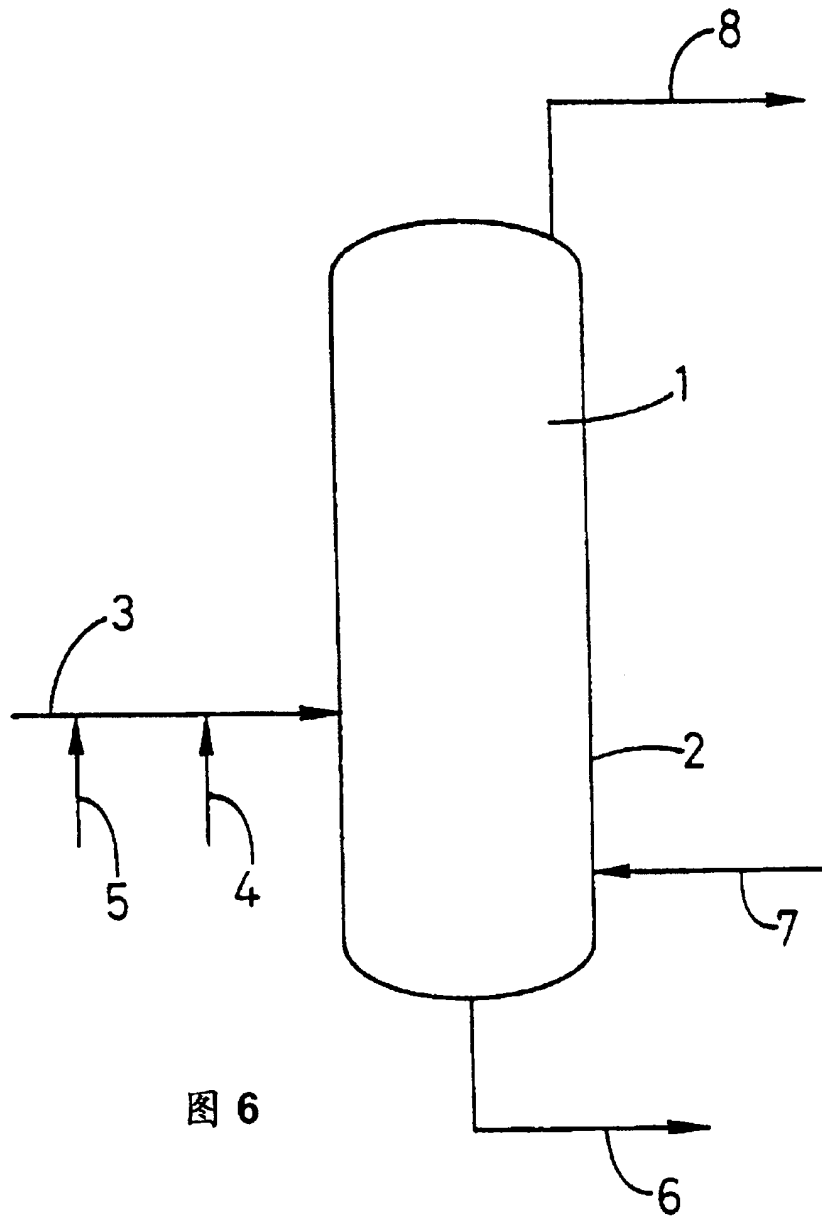


图 6