

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/00

C08F 4/14 C08F 10/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00812969. X

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188430C

[22] 申请日 2000.9.8 [21] 申请号 00812969. X

[30] 优先权

[32] 1999. 9. 16 [33] US [31] 60/154,263

[32] 1999. 10. 19 [33] US [31] 60/160,357

[32] 2000. 2. 29 [33] US [31] 09/515,790

[86] 国际申请 PCT/US2000/024603 2000.9.8

[87] 国际公布 WO2001/019873 英 2001.3.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.15

[71] 专利权人 得克萨斯石油化学产品公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 小爱德华·C·巴克斯特

吉尔伯特·瓦尔德斯

克里斯托弗·洛比 蒂莫西·劳里

阿门·阿巴扎吉安

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 6 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制备聚烯烃的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备具有预定性能的聚烯烃产品的液相聚合方法。该方法包括如下步骤：提供包括烯烃组分的液体原料及包括 BF_3 和其配位剂的稳定配合物的催化剂组合物。该原料可包括 C_3 至 C_{15} 线性 α 烯烃或 C_4 至 C_{15} 活性非 α 烯烃。将该原料和催化剂组合物引入在环路反应器反应段的残余反应混合物中，该反应区设置在管壳换热器的管侧，再循环速率足以使残余反应混合物、加入的原料和加入的催化剂组合物充分混合。以计算的速率从该反应混合物中除去反应热，由此在该反应混合物在所述反应段中再循环时对其提供基本上恒定的反应温度。该恒定反应温度处于适宜的水平，以使引入所述原料中的烯烃组分在所述催化剂组合物存在下聚合形成所需的聚烯烃产品。从反应段中卸出包括所需聚烯烃产品的产品流。根据本发明，控制原料引入反应段中和产品流自反应段

中卸出，以使在反应段中进行聚合的烯烃组分的停留时间足以生产所需聚烯烃产品。

1. 一种制备具有预定性能的聚烯烃产品的液相聚合方法，所述方法包括：提供包括至少一种烯烃组分的液体原料；提供包括 BF_3 和其配位剂的稳定配合物的催化剂组合物，所述配位剂包含具有伯羟基的脂肪醇或二醇，其中该二醇的每一个羟基都在伯位置上；将所述原料引入在环路反应器反应段的残余反应混合物中；将所述催化剂组合物引入所述反应段的残余反应混合物中；将所述反应段中的残余反应混合物以足以使残余反应混合物、原料和催化剂组合物充分混合的再循环速率再循环，以使在所述反应段中存在再循环的充分混合的反应混合物；将该再循环的充分混合反应混合物保持其充分混合条件，并以计算的速率从该反应混合物中除去反应热，由此在该反应混合物在所述反应段中再循环时对其提供基本上恒定的反应温度，所述基本上恒定的反应温度处于适宜的水平，以使引入所述原料中的烯烃组分在所述催化剂组合物存在下聚合形成所述聚烯烃产品；从所述反应段中排出包括所述聚烯烃产品的产品流；并控制所述原料引入至所述反应段中的速率和所述产品流自反应段中排出的速率，以使在反应段中进行聚合的烯烃组分的停留时间适宜生产所述聚烯烃产品。

2. 如权利要求 1 的方法，其中所述环路反应器反应段包括管壳换热器的管侧。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述反应热通过将冷却液体循环导入并通过所述管壳换热器的壳侧而除去，所述反应热从所述再循环的充分混合的反应混合物中除去。

4. 如权利要求 1 或 3 的方法，其中所述配位剂包括二醇，其中该二醇的每一个羟基都在伯位置上。

5. 如权利要求 4 的方法，其中所述配位剂包括乙二醇。

6. 如权利要求 1 或 3 的方法，其中烯烃组分包含异丁烯并且聚烯烃产物包含聚异丁烯。

7. 如权利要求 6 的方法，其中所述聚异丁烯具有亚乙烯基含量至少 50%。

8. 如权利要求 6 的方法, 其中所述聚异丁烯具有亚乙烯基含量不大于 50%。

9. 如权利要求 1、3 或 6 的方法, 其中烯烃组分为支化化合物, 并且产品包括二、三或四元低聚物。

10. 如权利要求 9 的方法, 其中烯烃组分包括异丁烯, 并且聚烯烃产品包括 C₁₂、C₁₆、C₂₀ 或 C₂₄ 聚异丁烯低聚物。

11. 如权利要求 1 或 3 的方法, 其中烯烃组分包括 C₃ 至 C₁₅ 线性 α 烯烃。

12. 如权利要求 1 或 3 的方法, 其中烯烃组分包括 C₄ 至 C₁₅ 活性非 α 烯烃。

13. 如权利要求 12 的方法, 其中烯烃组分为 2-丁烯。

14. 如权利要求 1、3 或 6 的方法, 其中所述停留时间不长于 4 分钟。

15. 如权利要求 1 或 3 的方法, 其中所述聚烯烃产品为低分子量、高活性的聚异丁烯, 所述反应原料含有异丁烯作为烯烃组分, 将所述充分混合的反应混合物保持其充分混合条件并保持温度至少在 0°C, 所述反应中也一样, 以使其中的异丁烯进行聚合形成所述聚异丁烯; 所述产品流包含低分子量、高活性的聚异丁烯, 并控制所述原料引入所述反应段中和所述产品流自反应段中卸出的速度, 以使在反应段中进行聚合的异丁烯的停留时间不大于 4 分钟。

16. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法, 其中所述停留时间不长于 3 分钟。

17. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法, 其中所述停留时间不长于 2 分钟。

18. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法, 其中所述停留时间不长于 1 分钟。

19. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法, 其中所述停留时间低于 1 分钟。

20. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法, 其中所述反应温度高于 0°C。

21. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述聚烯烃产品的分子量不高于 5000。

22. 如权利要求 21 的方法，其中所述聚烯烃产品的分子量至少为 350。

23. 如权利要求 21 的方法，其中所述聚烯烃产品的分子量至少为 250。

24. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有分子量 600 至 4000。

25. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有分子量 700 至 3000。

26. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有分子量 800 至 2000。

27. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有分子量 950 至 1050。

28. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有分子量 1000。

29. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述聚烯烃产品具有分子量不高于 350。

30. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有亚乙烯基含量至少 70%。

31. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有亚乙烯基含量至少 80%。

32. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述产品流中的所述聚异丁烯具有亚乙烯基含量至少 90%。

33. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述配位剂包括伯醇。

34. 如权利要求 33 的方法，其中所述配位剂包括 C₁-C₈ 伯醇。

35. 如权利要求 34 的方法，其中所述配位剂包括甲醇。

36. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述配合物中 BF₃ 与配位剂的摩尔比为 0.5:1 至 5:1。

37. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比为 0.5:1 至 2:1。

38. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比为 0.5:1 至 1:1。

39. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比为 1:1。

40. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中在所述配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比为 0.75:1。

41. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中将 0.1 至 10 mmol 的 BF_3 引入与所述催化剂组合物的反应混合物中，按引入所述原料中的所述混合物中的每摩尔烯烃组分计。

42. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中将 0.5 至 2 mmol 的 BF_3 引入与所述催化剂组合物的反应混合物中，按引入所述原料中的所述混合物中的每摩尔烯烃组分计。

43. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述聚烯烃产品的多分散度不大于 2.0。

44. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述聚烯烃产品的多分散度不大于 1.65。

45. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述再循环速度与所述反应原料引入速度的比例为 20:1 至 50:1。

46. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述再循环速度与所述反应原料引入速度的比例为 25:1 至 40:1。

47. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述再循环速度与所述反应原料引入速度的比例为 28:1 至 35:1。

48. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述再循环速度与所述反应原料引入速度的比例应使各成份在反应混合物中的浓度基本上保持恒定。

49. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述原料和所述催化剂组合物预混并作为单一流体一起引入反应段中。

50. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中将所述原料和所述

催化剂组合物作为两个流体分别引入反应段中。

51. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中反应器构型、反应混合物的性质和所述再循环速度应在所述反应段中保持湍流。

52. 如权利要求 51 的方法，其中在所述反应段中保持传热系数至少为 50 Btu/min ft² °F。

53. 如权利要求 51 或 52 的方法，其中在所述反应段中保持雷诺数至少为 2000。

54. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述原料包括至少 30 重量%的所述烯烃组分。

55. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中所述原料包括无活性的烃稀释剂。

56. 如权利要求 55 的方法，其中所述原料包括至少 30 重量%的所述烯烃组分，余量为所述稀释剂。

57. 如权利要求 15 的方法，其中所述产品流包含平均分子量为 500 至 5000 和亚乙烯基含量至少为 70%的聚异丁烯，所述催化剂组合物包含 BF₃ 和 C₁ 至 C₈ 伯醇的配合物，其中在所述配合物中所述 BF₃ 与所述醇的比例为 0.5:1 至 2:1；控制引入所述反应段的所述催化剂配合物的速率，以引入 0.1 至 10 mmol 的 BF₃，按所述原料中引入的每摩尔异丁烯计。

58. 如权利要求 15 的方法，其中所述产品流包含平均分子量为 950 至 1050、多分散度 1.3 至 1.5 并且亚乙烯基含量至少为 80%的聚异丁烯，所述原料包含至少 40 重量%异丁烯；所述催化剂组合物包含 BF₃ 和甲醇的配合物，其中在所述配合物中所述 BF₃ 与所述甲醇的比例为 0.5:1 至 1:1；控制引入所述反应段中的催化剂配合物的速率，以引入 0.5 至 2 mmol 的 BF₃，按所述原料中引入的每摩尔异丁烯计；并控制所述原料引入所述反应段中的速率和所述产品流自反应段中卸出的速度，以使在反应段中进行聚合的异丁烯的停留时间为 45 至 90 秒。

59. 如权利要求 44 的方法，其中所述多分散度为 1.3 至 1.5。

60. 如权利要求 6 或 15 的方法，其中所述原料包含异丁烯浓缩

物。

61. 如权利要求 6 或 15 的方法，其中所述原料包含脱氢流出物。

62. 如权利要求 6 或 15 的方法，其中所述原料包含 raff-1 流体。

63. 如权利要求 1、3、6 或 15 的方法，其中催化剂改性剂与所述催化剂组合物分别引入所述残余反应混合物中。

64. 如权利要求 63 的方法，其中所述催化剂改性剂包含实质上与所述配位剂相同的组合物。

65. 如权利要求 63 的方法，其中所述催化剂改性剂包含 C1 至 C8 伯醇。

66. 如权利要求 63 的方法，其中所述催化剂改性剂包含甲醇。

制备聚烯烃的方法

5 相关申请的交叉引用

本申请是共同未决的临时申请 60/154,263(申请日 1999 年 9 月 16 日)、共同未决的临时申请 60/160,357(申请日 1999 年 10 月 19 日)和共同未决的实用新型申请 09/515,790(申请日 2000 年 2 月 29 日)的部分继续, 这些申请公开的
10 公开的全部内容这里作为参考引入。

发明领域

本发明涉及烯烃聚合方法和制备聚烯烃产品的方法。本发明特别涉及使用液相聚合法制备各种聚烯烃的方法。基于后者, 本发明涉及用配位剂稳定的
15 的改性 BF_3 聚合烯烃的新液相法。

背景技术

20 使用 Friedel-Crafts 型催化剂(包括 BF_3)制备聚烯烃的方法通常为已知的工艺。获得产品的聚合度根据采用的各种已知聚合工艺而变化。对于后者, 要理解的是, 聚合产品的分子量与聚合度直接相关, 聚合度可通过调节工艺参数加以调节, 由此生产具有相应的所需分子量的各种产品。

一般而言, 由于烯烃聚合工艺的特性和机理, 因此在聚合工艺结束时聚
25 烯烃产品在各分子中存在一个残留的双键。该残留双键的位置通常是产品的一个重要特性。例如已知其中残留双键在末端(亚乙烯基)位置的聚异丁烯(PIB)分子比其中残留双键在中间(即不在末端位置)的 PIB 分子更活泼。通常可将其中至少 50% 双键处于末端位置的 PIB 产品称为高乙烯基或高活性 PIB。聚烯烃产品具有末端双键的程度也可通过调节工艺参数加以调节。

30 目前烯烃低聚方法通常采用 BF_3 /助催化剂体系(其中 BF_3 与助催化剂配位)。采用此体系的各种原因是本领域熟练技术人员公知的。

例如,正如 US 5,408,018 中解释的,配位 BF_3 催化剂可用于调节和尝试平衡 PIB 的分子量、亚乙烯基含量和多分散度。助催化剂通常为丙醇或高级醇,并且无论所需产品是聚 α -烯烃或聚内烯烃都使用这种助催化剂体系。然而在这类助催化剂配合物中使用具有 β 氢的醇是不适宜的。因为经过一段时间后, BF_3 趋于进攻 β 氢原子。这导致醇分解,如此使催化剂失效。因此,该助催化剂不稳定,通常具有短贮存寿命。

为解决此问题,大多数现有方法使用这样的工艺:通过将醇与气态 BF_3 在现场混合制备助催化剂配合物,然后将该助催化剂配合物立即加入反应器中。此外,在使用这些助催化剂体系进行该方法时,通常使用过量的醇并将气态 BF_3 在下游的多点喷射到反应物料中以重建催化剂活性。这些方法使用间歇反应器或一组串联的连续搅拌罐反应器,以提供气体操作容积并满足活塞流构型的需要。

还知道,可制备至少两种不同等级-规则和高亚乙烯基的 α 烯烃,特别是 PIB。通常,这两种产品等级可通过两种不同的方法制备,但通常且一般使用其中 PIB 浓度可为 40-60 重量%的稀释原料。最近,已注意到,使用具有异丁烯含量 90 重量%或更高的浓原料可生产至少高亚乙烯基的 PIB。通常存在于石油馏份中的非活性烃如异丁烷、正丁烷和/或其它低级链烷也可包括在原料中作为稀释剂。该原料还可含有少量其它不饱和烃如 1-丁烯和 2-丁烯。

规则等级 PIB 可具有分子量 500 至 1,000,000 或更高,通常在低温下(某些时候低达-50 至-70 $^{\circ}\text{C}$)在间歇法中制备。将 AlCl_3 、 RAlCl_2 或 R_2AlCl 用作催化剂。催化剂不从最终 PIB 产品中完全除去。分子量可通过温度控制,因为产品的分子量随温度相反地变化。换言之,较高的温度得到较低的分子量。反应时间通常为数小时。所需的聚合物产品每个分子具有一个双键。一般而言,至少约 90%的双键为内部双键,低于 10%的双键处于末端位置。尽管据信形成末端双键在动力学上是有利的,但长反应时间和催化剂不完全除去的事实都有利于分子重排,这样形成在热力学上更有利的内部双键异构体。规则 PIB 可用作各种粘度改性剂(特别是用于润滑油中),用作增稠剂,用作塑料膜的增粘剂和粘结剂。还可将 PIB 官能化,以生产用于制造洗涤剂及燃料油和润滑油的分散剂。

高亚乙烯基 PIB(一种在市场上相当新的产品)其特征不在于具有通常大于

70%、优选大于80%的很大百分比的末端双键。如此提供了比规则 PIB 更活泼的产品，因此也将该产品称为高活性 PIB。术语高活性(HR-PIB)和高亚乙烯基(HV-PIB)是同义的。生产 HV-PIB 的基本方法都包括使用 BF_3 和/或改性 BF_3 催化剂的反应器系统，这样可严格控制反应时间，并且一旦形成
5 所需产品时可将催化剂立刻中和。由于形成末端双键在动力学上是有利的，因此短反应时间有利于高亚乙烯基含量。在发生明显异构化为内部双键之前通常用碱如 NH_4OH 的水溶液将反应淬灭。分子量相当低。具有平均分子量约 950 - 1050 的 HV-PIB 是最常见的产品。转化率(基于异丁烯)保持在 75-85%，因为试图使反应达到更高的转化率将通过异构化降低亚乙烯基含量。
10 先有 US4,152,499(1979 年 5 月 1 日申请)、4,605,808(1986 年 8 月 12 日申请)、5,068,490(1991 年 11 月 26 日申请)、5,286,823(1992 年 6 月 22 日申请)、5,408,018(1995 年 4 月 18 日申请)和 5,962,604(1999 年 10 月 5 日申请)都涉及该主题。

US4,152,499 描述了在作为聚合催化剂的气态 BF_3 覆盖下由异丁烯制
15 备 PIB 的方法。该方法导致生产的 PIB 中 60 至 90 重量%的双键处于末端(亚乙烯基)位置。

US4,605,808 公开了一种制备 PIB 的方法，其中使用由 BF_3 和醇的配合物构成的催化剂。该专利暗示使用这种催化剂配合物能够更有效控制反应参数。为获得其中至少约 70%的双键处于末端位置的 PIB 产品，要求反应
20 接触时间至少 8 分钟。

US 5,191,044 公开了一种 PIB 生产方法，要求仔细预处理 BF_3 /醇配合物以确保反应器中完全无游离的 BF_3 。该配合物必须含过量的醇配位剂以获得其中至少约 70%的双键处于末端位置的产品。列举的仅一个反应时间为 10 分钟，反应在温度低于 0°C 下进行。

25 除了严格控制反应时间外，获得高亚乙烯基量的关键看起来是控制催化剂活性。过去这已通过将 BF_3 与包括仲丁醇和 MTBE 的含氧物质配位进行。一种理论是，这些配合物实际上活性比 BF_3 本身差，不均衡地使异构化反应变慢，如此增大亚乙烯基形成反应(聚合)与异构化反应速率之间的差别。已提出的机理是，认为 BF_3 是非质子化的因此不能使末端双键异构化。
30 这进一步说明水(可优先质子化 BF_3)通常必须从这些反应体系中除去。事实上，描述使用 BF_3 配合物制备 PIB 的先有文献教导低水原料(低于 20 ppm)

是形成高亚乙烯基产品的关键。

HV-PIB 正不断取代用于制备中间体的规则等级 PIB，原因在于其不仅具有较高的活性，而且是在最终产品应用中“无氯”产品的开发要求。重要的 PIB 衍生物是 PIB 胺、PIB 烷基化物和 PIB 马来酸酐加合物。

- 5 PIB 胺可用涉及对后续反应提供一个活性位的不同 PIB 中间体的各种工艺生产。这些中间体可包括例如环氧化物、卤化物、马来酸酐加合物和羰基衍生物。

- 有关 HV-PIB 的高活性是相对于规则 PIB 而言的。就绝对而言，HV-PIB 对于形成其中某些中间体仍然不具有高活性。其它化合物类型(例如聚醚)对于形成胺和胺中间体可具有更大的活性。衍生自聚醚的胺称为聚醚胺(PEA)，
10 为 PIB 胺的竞争产品。

将 HV-PIB 用作酚类化合物的烷基化试剂起因在于用 HV-PIB 可获得较高的反应性和较高的收率。这些极长链的烷基酚是表面活性剂和类似产品的良好疏水物。

- 15 最大体积的 PIB 衍生物是 PIB-马来酸酐反应产品。将 HV-PIB 通过双键与马来酸酐反应，得到具有酸酐官能团的产品。该官能团对形成酰胺和其它羧基衍生物提供反应性。这些产品目前是制造的大多数润滑油洗涤剂 and 分散剂的基础。如上所述，PIB-马来酸酐产品还可用作制造 PIB 胺燃料添加剂的中间体。

- 20 工业上可用作各种目的其它聚烯烃包括其中亚乙烯基含量低于 50% 的常规 PIB，支化单体如异丁烯的低分子量(<350 和可能甚至<250)低聚物，线性 C₃-C₁₅ α-烯烃的低聚物和较高分子量聚合物，和线性 C₄-C₁₅ 非α-烯烃(内双键)的低聚物和较高分子量聚合物。尽管这些物质是烯烃聚合领域熟练技术人员公知的，但是仍然需要进行改进方法效率和/或产品质量并降低运行成本
25 本和/或资本投入的新开发。

本发明概述

- 30 本发明提供一种有效且经济生产聚烯烃产品的新方法。一般而言，本发明提供制备具有预定性能的聚烯烃产品的液相聚合方法。根据本发明原理和概念，该方法包括如下步骤：提供包括至少一种烯烃组分的液体原料

及包括 BF_3 和其配位剂的稳定配合物的催化剂组合物。将该原料和催化剂组合物引入在环路反应器反应段的残余反应混合物中，其中反应段中的残余反应混合物以足以使残余反应混合物、加入的原料和加入的催化剂组合物充分混合的再循环速率再循环，以使在所述反应段中存在再循环的充分混合的反应混合物。将该再循环的充分混合反应混合物保持其充分混合条件，同时以计算的速率从该反应混合物中除去反应热，由此在该反应混合物在所述反应段中再循环时对其提供基本上恒定的反应温度。该恒定反应温度处于适宜的水平，以使引入所述原料中的烯烃组分在所述催化剂组合物存在下聚合形成所需的聚烯烃产品。从反应段中卸出包括所需聚烯烃产品的产品流。根据本发明，控制原料引入反应段中和产品流自反应段中卸出，以使在反应段中进行聚合的烯烃组分的停留时间足以生产所需聚烯烃产品。

根据本发明一个优选的形式，反应段可包括管壳换热器的管侧。放热烯烃聚合反应的热在其产生的同时通过换热器壳侧中的冷却剂循环除去。烯烃组分的停留时间优选不长于约 3 分钟。更优选该停留时间不长于约 2 分钟。进一步更优选该停留时间不长于约 1 分钟。理想地，该停留时间可低于 1 分钟。

根据本发明另一优选形式，配位剂优选应与 BF_3 形成稳定催化剂配合物。这在低聚工艺所需的相当高反应温度下是特别有利的。鉴于此，配位剂可有利地包括醇，优选伯醇，甚至更优选 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 伯醇。在本发明特别优选的形式中，醇在 β 碳上应没有氢原子。在本发明特别优选的形式中，醇可以例如甲醇或新戊醇。

根据本发明另一优选形式，配位剂可包括二醇、优选二醇，其中二醇的每个羟基在伯位置上，进一步更优选其中各羟基处于伯位置的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 伯醇。在本发明的特别优选形式中，二醇可为例如乙二醇。

在符合本发明另一方面的概念和原理下，催化剂配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比为约 0.5:1 至约 5:1。在所述配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比优选为约 0.5:1 至约 2:1。在配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比更优选为约 0.5:1 至约 1:1。在配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比理想地为约 1:1。此外，在配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比可为约 0.75:1。

根据本发明另一方面，该方法可按这样的方式进行：将约 0.1 至约 10

mmol 的 BF_3 引入与所述催化剂组合物的反应混合物中, 按引入所述原料中的所述混合物中的每摩尔烯烃组分计。优选将约 0.5 至约 2 mmol 的 BF_3 引入与所述催化剂组合物的反应混合物中, 按引入所述原料中的所述混合物中的每摩尔烯烃组分计。

- 5 本发明的另一优选特征涉及反应混合物以第一体积流速连续再循环, 并将原料和催化剂组合物以合并的第二体积流速连续引入。第一体积流速与第二体积流速的比例合适地为约 20:1 至约 50:1。第一体积流速与第二体积流速的比例优选可为约 25:1 至约 40:1。第一体积流速与第二体积流速的比例理想地为约 28:1 至约 35:1。对于本发明后一方面, 第一体积流速与第二体积流速的比例应使各成份在反应混合物中的浓度基本上保持恒定并且应建立基本上等温条件并在所述反应混合物中保持该条件。
- 10

- 在符合本发明的原理和概念下, 可将原料和催化剂组合物预混并作为单一流体以所述第二体积流速一起引入反应段中。此外, 可将原料和所述催化剂组合物作为两个流体分别引入反应段中, 该两个流体的流速相加至多为所述第二体积流速。
- 15

- 在进一步符合本发明的原理和概念下, 反应器构型、反应混合物的性能和第一体积流速应在所述反应段中保持湍流。鉴于此, 在本发明的理想形式中, 在所述反应段中保持雷诺数至少约 2000。在更进一步符合本发明的原理和概念下, 反应器为管壳换热器的管侧。鉴于此, 在本发明的理想形式中, 在反应段中保持 U 至少约 $50 \text{ Btu/min ft}^2 ^\circ\text{F}$ 。
- 20

根据本发明, 原料优选可包括至少约 30 重量%的所述烯烃组分。此外, 原料可包括无活性的烃稀释剂。对于后者, 该原料包括至少约 30 重量%的所述烯烃组分, 余量为无活性的烃稀释剂。

- 本发明的聚合方法可为阳离子法。此外, 本发明的聚合方法可为共价法
- 25 本发明的一个重要特征是聚烯烃产品具有分子量至少约 350 但不超过约 5000。此外, 本发明方法的聚烯烃产品具有分子量不大于约 350 并且有可能不大于约 250。根据本发明的一个重要方面, 进行聚合的烯烃组分可包括异丁烯, 和聚烯烃产品可包括 PIB。根据本发明此方面, PIB 具有亚乙烯基含量至少约 50%。此外, PIB 可具有亚乙烯基含量不大于约 50%。

- 30 根据本发明另一重要方面, 烯烃组分可为支化化合物和产品可包括一、二、三或四元低聚物。用于本发明方法的烯烃组分可包括异丁烯, 和聚烯

烃产品可包括 C_{12} 、 C_{16} 、 C_{20} 或 C_{24} PIB 低聚物。此外，烯烃组分可包括 C_3 至 C_{15} 线性 α 烯烃或 C_4 至 C_{15} 活性非 α 烯烃如 2-丁烯。

本发明进一步提供一种有效且经济生产 HV-PIB 的新方法。一般而言，本发明提供一种 HV-PIB 生产方法，其中聚合反应在比过去可能想到的更
5 高温度和更短反应时间下进行。本发明特别提供制备低分子量的高活性聚异丁烯的液相聚合方法。一般而言，该方法可涉及阳离子聚合。然而在某些条件下，聚合反应可为共价反应，特别是当将醚用作配位剂时后者可为现实的。根据本发明的本实施方案，该方法包括：提供包括异丁烯的原料及包括 BF_3 和其配位剂的催化剂组合物。将该原料和催化剂组合物分别或
10 以单一混合流体形式引入在反应段的残余反应混合物中，将残余反应混合物、原料和催化剂组合物充分混合，以使在所述反应段中存在充分混合的反应混合物。将该反应混合物在所述反应段中保持其充分混合条件并保持在温度高于至少约 $0^\circ C$ 下，以使该反应混合物中的异丁烯进行聚合反应形成聚异丁烯。然后将包括低分子量高活性聚异丁烯的产品流从反应段中卸出。
15 控制原料引入反应段中和产品流自反应段中卸出，以使在反应段中进行聚合的异丁烯的停留时间不超过约 4 分钟。根据本发明，可以进行反应，这样停留时间不超过约 3 分钟、不超过约 2 分钟，不超过约 1 分钟，更理想甚至低于 1 分钟。

根据本发明的概念和原理，该方法按这样的方式进行，即如此生产的
20 聚异丁烯具有分子量约 250 至约 5000，约 600 至约 4000，约 700 至约 3000，约 800 至约 2000，理想地约 950 至约 1050。根据本发明，可按这样的方式控制方法，即可实现特殊的分子量，例如分子量约 1000。

本发明的一个主要目的是提供一种可控制的方法，以充分确保生产具有亚乙烯基含量至少约 70% 的聚异丁烯产品。PIB 产品更优选可具有亚乙
25 烯基含量至少约 80%。通过使用本发明还可实现至少约 90% 的亚乙烯基含量。

用于与 BF_3 催化剂的配合物的配位剂可有利地为醇，优选可为伯醇。配位剂更优选可包括 C_1 - C_8 伯醇，理想地可为甲醇。

为达到本发明所需的结果，配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比可为约 0.5:1
30 至约 5:1。在配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比优选可为约 0.5:1 至约 2:1。在配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比更优选可为约 0.5:1 至约 1:1。在配合物中

BF_3 与配位剂的摩尔比理想地为约 1:1。

根据本发明的原理和概念，优选可将约 0.1 至约 10 mmol 的 BF_3 引入与
所述催化剂组合物的反应混合物中，按引入所述原料中的所述混合物中的
每摩尔异丁烯组分计。更优选将约 0.5 至约 2 mmol 的 BF_3 引入与所述催
5 化剂组合物的反应混合物中，按引入所述原料中的所述混合物中的每摩尔
异丁烯组分计。

本发明提供这样一种方法，即使所述聚异丁烯的多分散度可为不超过
约 2.0，合适地可为不超过约 1.65。该多分散度理想地可为约 1.3 至约 1.5。

根据本发明一个优选方面，反应段可包括一个环路反应器，其中反应
10 混合物以第一体积流速连续再循环，并将所述原料和所述催化剂组合物以
合并的第二体积流速连续引入。所述第一体积流速与所述第二体积流速的
比例可合适地为约 20:1 至约 50:1，优选可为约 25:1 至约 40:1，理想地可为
约 28:1 至约 35:1。为获得本发明的有利结果，所述第一体积流速与所述第
二体积流速的比例应使各成份在反应混合物中的浓度基本上保持恒定和/或
15 应建立基本上等温条件并在所述反应混合物中保持该条件。

可将原料和催化剂组合物预混并作为单一流体以所述第二体积流速一
起引入反应段中。此外，可将原料和所述催化剂组合物作为两个流体分别
引入反应段中，该两个流体的流速相加至多为所述第二体积流速。

为获得本发明的所需结果，反应器构型、反应混合物的性能和第一体
20 积流速应在所述反应段中保持湍流。特别地，该体系可为这样一种体系：
在所述反应段中达到并保持雷诺数至少约 2000。该体系还可为这样的体系：
在反应段中达到并保持 U 至少约 50 Btu/min ft² °F。总之，反应器可优选为
管壳换热器。

进一步根据本发明的概念和原理，原料通常可包括至少约 30 重量 %
25 的异丁烯，余量为无活性的烃稀释剂。

更具体地，本发明可提供制备具有平均分子量约 500 至约 5000 和亚乙
烯基含量至少 70 % 的聚异丁烯的液相聚合方法。该方法可包括：提供包括
异丁烯的原料及由 BF_3 和 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 伯醇的配合物构成的单独的催化剂组合物。
在所述配合物中 BF_3 与醇的摩尔比合适地可为约 0.5:1 至约 2:1。可将该原
30 料和催化剂组合物分别或以单一混合流体形式一起引入在反应段的残余反
应混合物中，并可将残余反应混合物、原料和催化剂组合物充分混合，以

使在所述反应段中存在充分混合的反应混合物。可优选控制催化剂配合物引入反应混合物中，以使引入约 0.1 至约 10 mmol 的 BF_3 ，按与原料一起引入的每摩尔异丁烯计。优选应保持反应段中反应混合物的充分混合条件并使其温度保持在约 0°C 下或更高，以使该反应混合物中的异丁烯进行聚合形成聚异丁烯。然后将包括聚异丁烯的产品流从反应段中卸出。原料引入反应段中和产品流自反应段中卸出应使在反应段中进行聚合的异丁烯的停留时间不超过约 4 分钟。

进一步更合适的是，本发明可提供制备具有平均分子量约 950 至约 1050、多分散度约 1.3 至约 1.5 和亚乙烯基含量至少约 80% 的聚异丁烯的液相聚合方法。根据本发明的这一优选方面，该方法包括：提供由至少约 40 重量% 异丁烯构成的原料和由 BF_3 配合物和甲醇构成的另一催化剂组合物，其中在所述配合物中 BF_3 与甲醇的摩尔比为约 0.5:1 至约 1:1。可将该原料和催化剂组合物分别或一起引入在反应段的残余反应混合物中。将残余反应混合物、原料和催化剂组合物通过在所述反应段中的湍流充分混合，以使在反应段中存在充分混合的反应混合物。可优选将催化剂配合物以这样的速率引入反应混合物中，即引入约 0.5 至约 2 mmol 的 BF_3 ，按原料中引入的每摩尔异丁烯计。优选应保持反应段中反应混合物的充分混合条件并使其温度保持在约 0°C 下或更高，以使其中的异丁烯进行聚合形成聚异丁烯。然后将包括聚异丁烯的产品流从反应段中卸出。根据本发明，控制原料引入反应段中和产品流自反应段中卸出以使在反应段中进行聚合的异丁烯的停留时间为约 45 至约 90 秒。

附图的简要描述

图 1 为说明可用于实施本发明改进方法的为多通路管壳换热器形式的反应器的示意图，和

图 2 为说明可用于实施本发明改进方法的单通路管壳换热器形式的另一反应器的示意图。

优选实施方案的详细描述

根据本发明的一个非常重要的方面,提供一种有效且经济生产 PIB 的改进液相方法。根据本发明的这一优选实施方案,将含异丁烯的原料流在反应段中与促进聚合反应的催化剂接触。在反应段中设置合适的反应条件。在适宜的停留时间后,将含 PIB 的产品流从反应段中卸出。如上所述,进行反应的很多工艺是已知的;然而,从工业上考虑,总是需要改进方法的效率和经济性。如上所述,本发明提供可容易控制和调节的 PIB 生产方法,以有效并经济地提供相当低分子量的高活性 PIB 产品。

本发明改进方法的特点是:采用可合适地与适当改变催化剂性能的配位剂配合的 BF_3 催化剂。很多其它潜在的可用催化剂是相关技术领域熟练技术人员已知的。特别地,很多可用催化剂描述于上面参考的先有专利中。催化剂(特别是 BF_3 催化剂)的配位剂可为含一个孤电子对的任一化合物,如醇、酯或胺。然而,对于本发明,配位剂优选可为醇,合适地为伯醇,优选 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 伯醇,理想地为甲醇。

在催化剂组合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比通常可为约 0.5:1 至约 5:1,合适地为约 0.5:1 至约 2:1,优选为约 0.5:1 至约 1:1。该催化剂组合物理想地可简单为 BF_3 与甲醇的 1:1 配合物。在本发明的一些优选实施方案中,在所述配合物中 BF_3 与配位剂的摩尔比可为约 0.75:1。

反应段中的温度可通常并优选大于 0°C ,反应器停留时间可通常并优选低于 4 分钟,在 PIB 产品中的所需亚乙烯基(末端不饱和度)含量可优选并通常大于约 70%。考虑到这些参数,可以操作方法以达到以前意想不到的效率和经济性。根据本发明,可按需要调节催化剂浓度和 BF_3 /配位剂之比,以在反应温度大于 0°C 和反应器停留时间低于 4 分钟下获得所需的 70% 亚乙烯基含量。一般而言,为生产 PIB,加入反应段中的 BF_3 催化剂的量应为约 0.1 至约 10 mmol,按每摩尔加入反应段中的异丁烯计。优选可将 BF_3 催化剂以约 0.5 至约 2 mmol 按每摩尔加入反应段中的异丁烯计的速率加入。

该方法本身包括导致含异丁烯的反应剂流体与催化剂配合物充分混合和/或在反应期间除去热的步骤。该充分混合可合适地通过湍流实现。湍流还强化除热。这些条件分别或一起允许本发明设置的较高操作温度(例如 $>0^\circ\text{C}$)和较短的反应器停留时间(例如 <4 分钟)。这些重要参数可通过使催化反应在管壳换热器中以导致湍流的流速进行的方式实现。

很多潜在的有价值反应器是本发明普通技术人员已知的。然而,对于

本发明的一个优选实施方案，该反应器可为如图 1 所示的标号 10 表示的四通路管壳换热器。该反应器例如可具有壁厚 0.022 英寸的 80 3/8-英寸的管，由此提供 0.331 英寸内管直径。该反应器可为三英尺长，并可具有内折流和提供每一通路具有 20 个管的 4 通路的隔板。该构造在热交换器和反应器技术中是公知的，相信没有必要进行进一步介绍。

5 在操作中，根据生产高活性 PIB 的优选工艺，含异丁烯的原料通过管路 15 进入反应器系统中，管路 15 与反应器 10 的底部头 11 相邻。管路 15 将原料导入在循环泵 25 的吸入管线 20 中。催化剂配合物通过位于与反应器 10 的底部头 11 相邻的管线 30 注入反应器循环系统中。这里，应注意，根据本
10 发明的原理和概念，最好将催化剂配合物分别注入反应器中，在此情况下需要分开的催化剂泵。

可将催化剂改性剂通过管线 16 加入原料中，然后该原料进入反应器系统。改性剂的目的是促进控制 PIB 产品的亚乙烯基含量。该催化剂改性剂可为含一个孤电子对的任何化合物，如醇、酯或胺。然而，对此要指出的是，
15 若改性剂的量太大，该改性剂实际上会破坏催化剂。含改性剂的原料在循环泵 25 的吸入管线 20 处进入反应器系统中。催化剂配合物组合物在自泵 25 并与第一通路相邻的下游位置处通过管线 30 进入反应器系统中(如图 1 所示)。该催化剂配合物优选为具有 BF_3 与甲醇 1:1 摩尔比的甲醇/ BF_3 配合物。通过管线 16 加入的改性剂的量可为 0 至 1 mol，按每摩尔作为配合物通过管线
20 30 加入的 BF_3 计。

在本发明的一个实施方案中，所述催化剂改性剂包含实质上与所述配位剂相同的组合物。

循环泵 25 推动反应混合物通过管线 35、控制阀 40 和管线 45 进入反应器 10 的底部头 11。流量计 46 可位于管线 45 中(如图所示)。该反应混合物
25 向上流经通路 50，向下流经通路 51，向上流经通路 52 和向下流经 53。如上所述，各通路 50、51、52 和 53 优选可包括 20 个分离的管。为清楚起见，图 1 中仅图示出各通路中相应的单个管。这些管用标号 50a、51a、52a 和 53a 标记。然而，如上所述，各通路优选由多个，例如 20 个这些单个管组成。

这里注意到，该反应混合物应优选通过反应器的管 50a、51a、52a 和 53a
30 以足以获得湍流的流速循环，由此实现催化剂配合物与反应剂之间的充分混合和足以提供合适冷却的传热系数。鉴于此，流速、反应混合物性能、反应条件和反应构型应合适，以在管中产生雷诺数(Re)约 2000 至约 3000，

和传热系数(U)约 50 至约 150 Btu/min ft² °F。当典型反应混合物通过具有内径 0.331 英寸的管的线性流速为约 6 至 9 英尺/秒时, 通常获得这些参数。

循环反应混合物通过吸入管线 20 离开反应器 10。体系中的再循环速率优选足够高, 这样反应器实质上为连续搅拌罐反应器(CSTR)。在相同的情况下和一般而言, 反应混合物的再循环速率优选应使反应器中保持基本上稳定状态条件。对于后者, 应指出无论体系处于不稳定或稳定状态, 当再循环速率足够高时设计方程式可降至 CSTR 的那些。该反应器可为某些时候称为环路反应器的任一类型。对于这一体系(仅为一种优选的体系), 由于存在本领域熟练技术人员显而易见的很多其它排列, 反应剂混合物在反应器中的流速可以不依赖于原料引入和产品除去速率而调节和优化, 由此实现催化剂配合物与反应剂的彻底混合和适合的温度控制。

产品流出管线 55 可优选设置于顶部头 12, 设置点大约接近第三和第四个通路之间的过渡段。此类设置可合适地避免任何可能的未反应异丁烯的损失。此外, 设置流出管线 55 应适于在开启期间促进气体从反应器中渗出。冷却剂可合适地以除去反应热和在反应器中保持所需温度的速率在反应器壳侧上循环。

通过管线 55 流出该体系的产品应立刻用能够破坏催化剂的物质, 如氢氧化铵淬灭。因此, 可将双键自末端位置移动的聚合物分子的任何潜在重排最小化。可将该高亚乙烯基的异丁烯产品转移至精制系统(未示出), 在该系统中可除去催化剂盐并将异丁烯产品从未反应的异丁烯和其它不合适的污染物如稀释剂等中分离出来。后面的这些物质可回收或转移到使用已知方法的其它用途中。

对于上述再循环体系, 原料引入反应混合物的速率和产品卸出速率各自独立于循环速率。正如本领域熟练技术人员显而易见的, 通过反应器的通路数以及反应器的尺寸和构型是选择的简单要素。原料和产品卸出流体速率可优选按这样的方式选取, 即反应混合物在反应器中的停留时间为 4 分钟或更短, 合适地为 3 分钟或更短, 优选 2 分钟或更短, 进一步更优选 1 分钟或更短, 和理想地低于 1 分钟。从工业操作上考虑, 流速应为这样的流速, 即反应混合物在反应器中的停留时间为约 45 至约 90 秒。如上所述, 将停留时间定义为反应系统总体积除以体积流速。

按如上所述控制再循环流速, 即通过再循环泵 25 引导的反应混合物

在系统中的流速，以达到合适的湍流和/或传热特征。该再循环流速通常为系统本身和其它所需方法条件的函数，对于上述系统，再循环流速与原料进入流速的比例(循环比例)应保持约 20:1 至约 50:1，更合适地为约 25:1 至约 40:1，和理想地为约 28:1 至约 35:1。特别地，除了造成湍流和提供合适的传热效率外，反应混合物的再循环速率应足以使其中的组分的速率基本上保持恒定和/或使循环反应混合物内的温度梯度降至最低。由此在反应器中建立并保持基本上等温条件。

如上所述，当所需产品为高活性 PIB 时，循环比通常可为约 20:1 至约 50:1。较高的循环比增加混合程度并且反应器接近导致更窄聚合物分布的等温操作。较低循环比降低反应器中的混合量，结果，在此温度范围内存在更大的分散性。当循环比接近零时，反应器的设计方程降至活塞流反应器模型的那些。另一方面，当循环比接近无限大时，模型化方程降至 CSTR 的那些。当达到 CSTR 条件时，温度和组成都保持稳定，离开反应器的产品流的组成与再循环入反应器中的反应混合物的组成相同。

当然，在反应器中已建立稳定状态或接近稳定状态操作后，当原料进入系统中时，相同体积的产品从反应器环路顶部排出。在 CSTR 条件下，产品流卸出点与反应器的几何形状无关。然而，对于本发明这一特殊实施方案，选用第三个通路的顶部，以便可在开启时方便地清除反应器中的所有空气或不能冷凝的物质。此外，优选卸料点尽可能远离原料刚好引入系统中的点，以确保反应器内的条件已达到稳定态操作并因此尽可能稳定。

当高活性 PIB 为所需产品时，通过管线 15 进入系统中的原料可为任何含异丁烯的流体，例如但不限于异丁烯浓缩物、脱氢流出物或典型的 raff-1 流体。这些物质分别描述于下表 1、2 和 3 中。

表 1- 异丁烯浓缩物

组分	重量 %
C ₃ 组分	0.00
异丁烷	6.41
正丁烷	1.68
1-丁烯	1.30
异丁烯	89.19

反-2-丁烯	0.83
顺-2-丁烯	0.38
1,3-丁二烯	0.21

表 2- 脱氢流出物

组分	重量 %
C ₃ 组分	0.38
异丁烷	43.07
正丁烷	1.29
1-丁烯	0.81
异丁烯	52.58
反-2-丁烯	0.98
顺-2-丁烯	0.69
1,3-丁二烯	0.20

表 3- Raff-1

组分	重量 %
C ₃ 组分	0.57
异丁烷	4.42
正丁烷	16.15
1-丁烯	37.22
异丁烯	30.01
反-2-丁烯	8.38
顺-2-丁烯	2.27
1,3-丁二烯	0.37
MTBE	0.61

5

从工业和经济上考虑，原料的异丁烯含量通常应为至少约 30 重量%，余量包括一种或多种无活性烃，优选链烷、稀释剂。

所需的产品为相对低分子量的高活性聚异丁烯。因此，通过管线 55 离开反应器的聚异丁烯应具有低于约 10,000 的平均分子量。一般而言，生产

的异丁烯应具有平均分子量约 500 至约 5000，合适地约 600 至约 4000，优选约 700 至约 3000，更优选约 800 至约 2000，理想地约 950 至约 1050。通过小心控制方法的各种参数，可以生产其中分子量与某些所需数一致，如 1000 的产品。

5 PIB 的多分散度也是重要的。术语多分散度是指给定聚合物产品中的分子量分布，通常定义为最高分子量分子的分子量与最低分子量分子的分子量的比例。多分散度可通过小心保持反应混合物中的恒定单体浓度和等温条件控制。一般而言，多分散度合适地尽可能低，以消除产品中不希望的相对低或高分子量聚异丁烯的含量并由此改进后者的质量。按照本发
10 明的概念和原理，已发现将产品的多分散度控制在不超过约 2.0 下。优选通过使用本发明，可获得不超过约 1.65 的多分散度。进一步更合适的是，可将多分散度控制在约 1.3 至约 1.5 的范围内。

 通过使用本发明获得的聚异丁烯产品通常应具有至少约 70% 的末端(亚乙烯基)不饱和度含量。换言之，聚合产品中残留的至少约 70% 的双键优选
15 应处于末端位置。理想地亚乙烯基含量应不低于约 80% 或甚至更高。然而，亚乙烯基含量与转化率间接相关。换言之，转化率越高，亚乙烯基含量越低。此外，亚乙烯基含量以相同方式与分子量直接相关。相应地，在各方法中，需要在分子量、转化率和亚乙烯基含量之间平衡。

20 实施例 1

 使用本发明的原理和概念，将例如图 1 中说明的反应器用于生产低分子量高活性聚异丁烯。原料基本上与表 1 中给出的相同，在反应器壳侧上循环的冷却剂为 35 重量% 甲醇和 65 重量% 水的混合物。入口冷却剂温度为 32 °F。使用 1:1BF₃/甲醇配合物催化剂。所有相关反应器数据和尺寸在下
25 表 4 中给出。

表 4

原料流速	1.7 gpm
再循环流速	50 gpm
原料密度	5lb/gal
转化率	63 重量%

异丁烯在原料中的浓度	92 重量 %
$\Delta H_{\text{反应}}$	398 Btu/lb
μ 反应混合物	4.5 cP = 0.0030 lb/ft sec
C_p 反应混合物	0.46 Btu/lb °F
反应有效密度	44.9 lb/ft ³
导热率	0.075 Btu/hr ft °F
反应器再循环系统的总体积	390.2 in ³
停留时间	59.6 sec
管内的线性速度	9.3 ft/sec
雷诺数	3180
管的表面积	23.6 ft ²
生成的热	1961 Btu/min
ΔT_{lm}	37.3 °F
热流	83.2 Btu/min ft ²
U	133.7 Btu/min ft ² °F
冷却剂的 C_p	0.86 Btu/lb °F
冷却器的密度	7.70 lb/gal
冷却器的流速	39.3 gpm
ΔT 冷却剂	8.0 °F
除去的热	2074 Btu/min

如此获得的产品的组成在下表 5 中给出。

表 5 - 粗聚异丁烯产品

组分	重量 %
C ₃ 组分	0.00
异丁烷	6.41
正丁烷	1.68
1-丁烯	1.30
异丁烯	89.19
反-2-丁烯	0.83

顺-2-丁烯	0.38
1,3-丁二烯	0.21
聚异丁烯	56.19

同样注意到，本发明的一个主要目的是提供通过反应器的流速和其它参数，以使反应混合物在反应期间通常处于恒定的湍流状态。湍流导致整个方法的两倍增长。首先，湍流导致反应器中的内含物充分混合以提高反应的动能。第二，湍流导致管侧传热系数增强，由此改进反应热的除去。5 这些结果可通过在管壳换热器的管侧上进行反应和在壳侧上循环冷却剂获得。

上面的描述涉及允许 PIB 聚合反应在比目前的方法更高的温度和更短停留时间下进行的方法。根据本发明的这一实施方案，可使用稳定的 BF_3 10 催化剂体系(BF_3 /甲醇)。此外，有利地使用包括进行同时除热的换热器的一种改进的湍流环路反应器构型。该湍流使两相反应系统充分混合。

除了高活性 PIB 外，本发明提供一种由烯烃前体制备低聚物和较高分子量聚合物的改进方法。通常，本发明方法可用于生产常规 PIB、支化烯烃(优选异丁烯)的低分子量低聚物，线性 $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ α 烯烃的低聚物和较高分子量聚合物，及 $\text{C}_4\text{-C}_{15}$ 活性非 α 烯烃的低聚物和较高分子量聚合物。根据本 15 发明的这一方面，特别是当所需产品为相当低分子量(<350 和可能甚至<250)的低聚物时，该催化剂配合物甚至在生产低聚烯烃产品所需的相当高反应温度下也合适地稳定。

生产烯烃单体组分的相当低分子量低聚物的方法的例子在下面给出。20 在这些实施例中，有利地使用图 2 中说明的环路反应器。如图 2 中说明的，反应器 100 可由通过换热器壳 104 围绕的一个管 102 组成。在所有其它基本方面，再循环系统优选可与图 1 的反应器 10 的相关描述相同，不同的是设置再循环管线 106，以使来自反应器管 102 的顶部的再循环残余混合物回到泵吸入管线 20 中。出口管线 55 与所示的再循环管线 106 直接相连。

25

实施例 2

将含 2.19 重量%异丁烷、61.5 重量%正丁烷、0.64 重量%1-丁烯、28.18 重量%反-2-丁烯和 7.49 重量%顺-2-丁烯(35.66 重量%2-丁烯)的流体通过

- 原料管线 55 以速率 156 ml/min (93.6 g/min) 引入图 2 的环路反应器系统中。将含 BF_3 /甲醇配合物(1mol BF_3 与 1 mol 甲醇)的催化剂配合物以速率 8 ml/min (10.4 g/min)加入反应器中。将反应温度保持在 90 °F 的恒定温度下。所有相关反应器数据和尺寸在下表 6 中给出。反应器流出物通过管线 55 在
- 5 反应器环路顶部流出并加入萆析器中(未示), 优选在该萆析器中将催化剂从有机层中分离出来。然后将一部分催化剂再循环回反应器中, 以降低所需的新催化剂的量。将从萆析器顶出来的产品与 NH_4OH 混合, 以淬灭有机相中所有残留的催化剂并送回第二个萆析器中。将该产品用水洗涤两次以上并萆析以除去最终的痕量催化剂。该低聚物产品的组成在表 7 中给出。

10

表 6

HC 流速	0.0412 gpm
泵周围的流速	1.5 gpm
HC 密度	5 lb/gal
% 转化率	51 重量 %
% 异丁烯在原料中的浓度	36.55 重量 %
ΔH_{rxn}	318 Btu/lb
μ	0.6 cP = 0.0040 lb/ft -s
C_p	0.46 Btu/lb °F
反应器 OD	0.375 in
反应器壁厚度	0.035 in
反应器 ID	0.305 in
反应器长度	10.5 ft
反应器体积	9.2 in ³
管#	1
通路#	1
停留时间	58.02 sec
线性速度	6.59 ft/sec
表面积	1.03 ft ²
生成的热	12.2 Btu/min
ΔT_{lm}	3.0 °F

热流	11.8 Btu/min ft ²
U	237.0 Btu/min ft ² °F
Re	15531

表 7

C ₈	7.9 重量 %
C ₁₂	29.8 重量 %
C ₁₆	35.9 重量 %
C ₂₀	16.1 重量 %
C ₂₀₊	10.3 重量 %

实施例 3

- 5 将含 94.0 重量 % 1-癸烯和 6.0 重量 % C₁₀-异构体的流体以速率 10 ml/min (7.4 g/min) 引入图 2 的环路反应器中。将含 BF₃/甲醇配合物(1mol BF₃ 与 1 mol 甲醇)的催化剂配合物以速率 1 ml/min (1.3 g/min)加入反应器中。将反应保持在 70 °F 的恒定温度下。所有相关反应器数据和尺寸在表 8 中给出。反应器设置和下游催化剂除去步骤与实施例 2 的相同。该产品流含约 59.8
- 10 重量 % 的 C₂₀ 低聚物和约 40.2 重量 % 的 C₃₀ 低聚物。

表 8

HC 流速	0.00264 gpm
泵周围的流速	1.5 gpm
HC 密度	6.2 lb/gal
% 转化率	90 重量 %
% 1-癸烯在原料中的浓度	94 重量 %
ΔH_{rxn}	318 Btu/lb
μ	1.2 cP = 0.0040 lb/ft -s
C _p	0.50 Btu/lb °F
反应器 OD	0.375 in
反应器壁厚度	0.035 in
反应器 ID	0.305 in

反应器长度	10.5 ft
反应器体积	9.2 in ³
管#	1
通路#	1
停留时间	905.13 sec
线性速度	6.59 ft/sec
表面积	1.03 ft ²
生成的热	4.4 Btu/min
ΔT_{lm}	1.2 °F
热流	4.3 Btu/min ft ²
U	213.2 Btu/min ft ² °F
Re	9604.4

从上面的实施例可以看出，本发明提供一种制备具有预定性能的聚烯烃产品的方法。根据本发明，该方法有利地使用 BF_3 与其配位剂的稳定配合物。反应段中的残余反应混合物以足以使反应混合物充分混合的再循环速率再循环。该速率应为这样的速率，即以计算的速率从该反应混合物中除去反应热，由此在该反应混合物在所述反应段中再循环时对其提供基本上恒定的反应温度。控制原料引入反应段中和产品流自反应段中卸出，以使在反应段中进行聚合的烯烃组分的停留时间适合生产所需聚烯烃产品。

尽管上面的正文和实施例集中于其中原料中包括单一单体的方法上，但烯烃聚合领域熟练技术人员显而易见的是，根据本发明原理和概念，为生产可用的共聚物产品，原料可同时包括两种或多种单体。

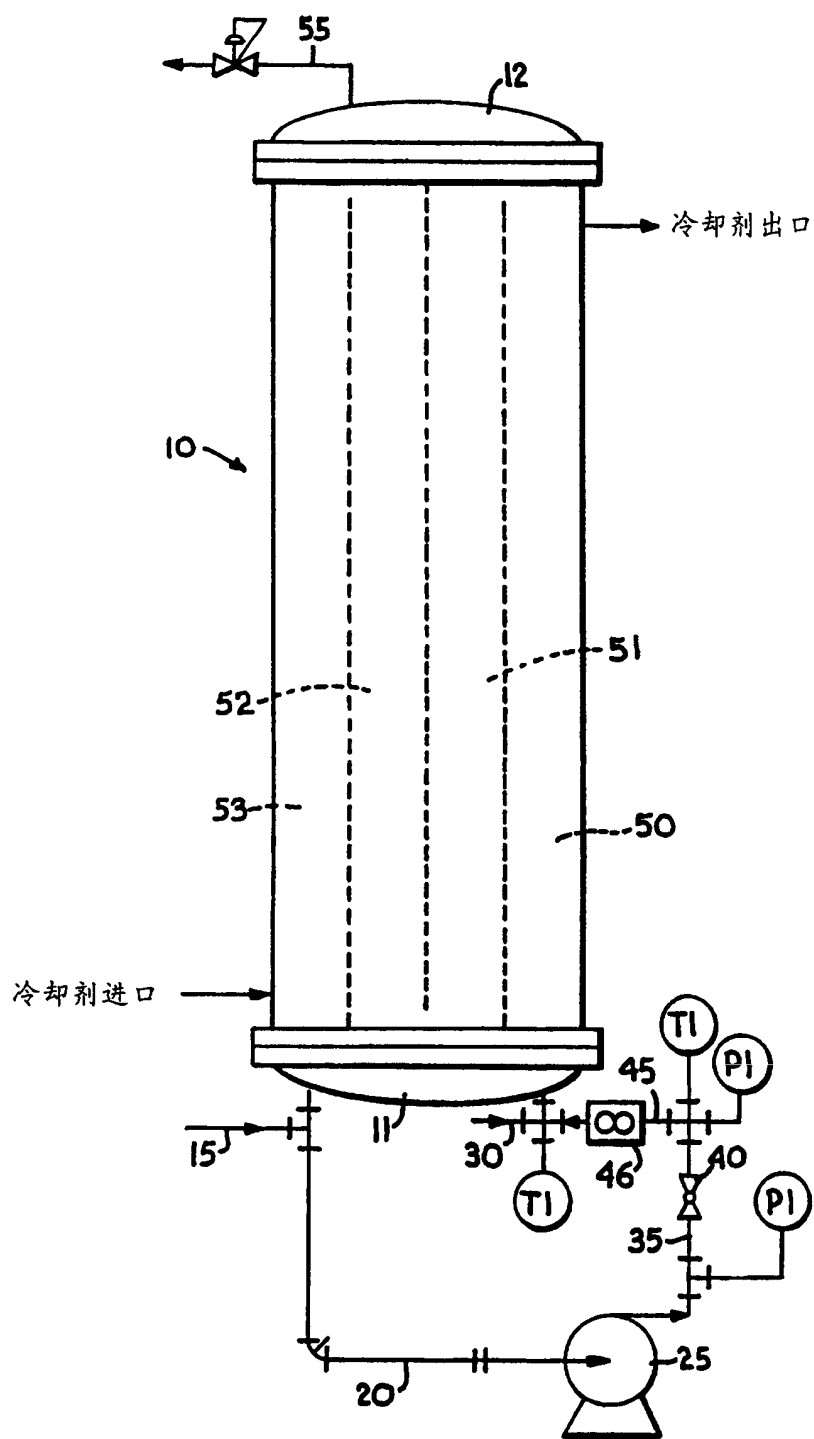


图 1

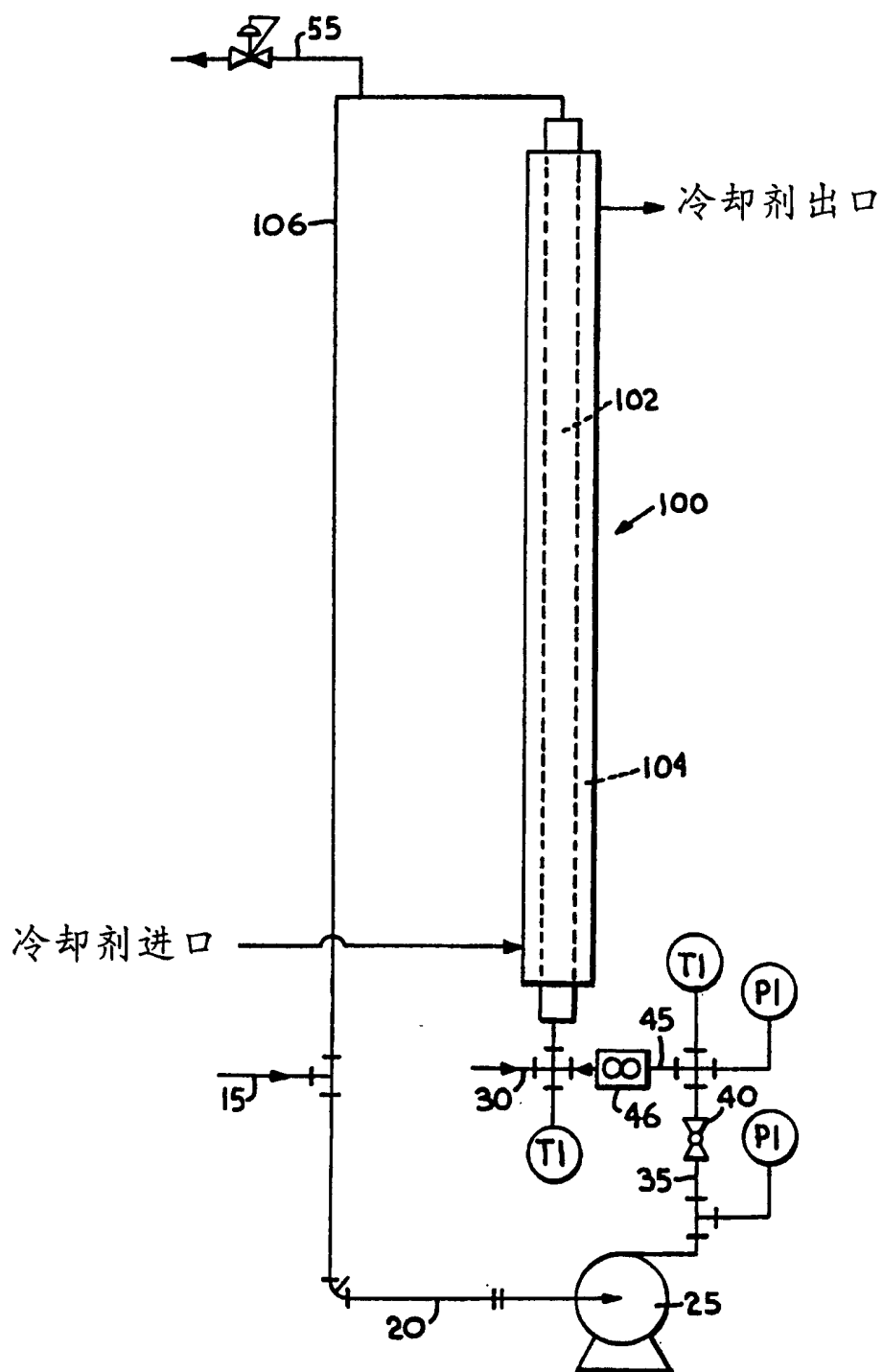


图 2