



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00808531.5

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1175008C

[22] 申请日 2000.6.6 [21] 申请号 00808531.5

[30] 优先权

[32] 1999.6.11 [33] FR [31] 99/07649

[86] 国际申请 PCT/GB2000/002174 2000.6.6

[87] 国际公布 WO2000/077056 英 2000.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.5

[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 E·阿里瓦特 G·伯纳佐兹

A·皮内德 C·赛特

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

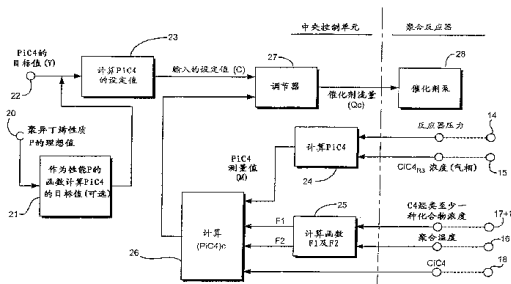
代理人 卢新华 邵红

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 15 页

[54] 发明名称 异丁烯聚合方法

[57] 摘要

本发明涉及一种异丁烯聚合方法，其中使所生产的聚异丁烯性质 P (粘度或者平均分子量) 保持在所希望的恒定值上。通过连续导入包含有单体的 C4 烃类进料混合物和催化剂连续进料至反应器中，连续从反应器排出含聚合物的液体反应相在反应器内来实施连续聚合，该反应器包括与气相平衡的沸腾液体的反应相。该过程包括，通过所生产的聚异丁烯性质 P 与 PiC_4 之间预先建立的经验关系，确定反应器内对应于性质 P 的理想值的气相异丁烯分压 PiC_4 的目标值 V。聚合过程中，检测 PiC_4 ，计算 PiC_4 的校正值 (PiC_4)_c，通过操作导入反应器中的催化剂流量 Q_c 及/或 C4 烃类进料混合物的流量 Q_h ，使该校正值 (PiC_4)_c 保持在目标值 V 附近为常量。



1. 一种在反应器内连续聚合异丁烯过程中，维持聚异丁烯的性质
5 P 在所希望的恒定值的方法，该反应器内包括含有单体和所生成的聚合物，与其上的气相平衡的沸腾液体的反应相，进行该聚合的步骤包括将催化剂和包含有单体的 C4 烃类进料混合物连续进料至该反应器中，并且连续从该反应器抽取出液体反应相，该液体反应相随后连续经过至少一个纯化步骤，分离出所生产的聚异丁烯，该方法其特征在于，
10 所述性质 P 选自于所制备的聚异丁烯粘度及其平均分子量；通过使用反应器内的聚合条件下所生产的聚异丁烯的性质 P 与反应器气相异丁烯分压 P_{iC4} 之间预先所建立的经验关系，确定对应于性质 P 的理想值的 P_{iC4} 目标值 V；以及在聚合过程中，检测异丁烯的分压 P_{iC4} ，及选自于聚合反应温度和 C4 烃类进料混合物的至少一个组分浓度的至少一个参数，从 P_{iC4} 测量值和这些参数中的至少一个的测量值计算异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ ，以使该校正值 $(P_{iC4})_c$ 独立于反应器内的液/气平衡，并且通过操作导入反应器中的催化剂流量 Q_c 及/或 C4 烃类进料混合物的流量 Q_h ，使该校正值 $(P_{iC4})_c$ 保持在目标值 V 附近为常量。

2. 依据权利要求 1 的方法，其特征在于分压 P_{iC4} 被模型化为 C4
20 烃类进料混合物内异丁烯的浓度 C_{iC4} ，以同一烃类混合物内至少一个化合物浓度为变量的函数 F1，以聚合反应温度为变量的函数 F2，异丁烯转化为聚合物的转化率函数的函数，并且还有如下特征：

1) 测量 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} ，函数 F1 内同一烃类混合物中的某种化合物(或数种化合物)的浓度，聚合反应温度和分压
25 P_{iC4} ，

2) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算 F1、F2，

3) 自 F1、F2、 C_{iC4} 和分压 P_{iC4} 测量值，计算得到分压 P_{iC4} 的校正
30 值，即 $(P_{iC4})_c$ ，它独立于 C_{iC4} 的任何变化，独立于函数 F1 内该 C4 烃类进料混合物中所述化合物(或数种化合物)的浓度，或者独立于聚合反应温度，

4) 通过操作进入反应器的催化剂流量 Q_c 及/或进入反应器的 C4 烃类
进料混合物流量 Q_h ，使分压 P_{iC4} 的校正值 $(P_{iC4})_c$ 恒定在 P_{iC4} 的目

标值 V 附近。

3. 依据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，性质 P 选自于所制备的聚异丁烯的运动粘度、比粘度、比浓粘度和特性粘度。

5 4. 依据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，性质 P 选自于所制备的聚异丁烯的数均分子量 M_n 或重均分子量 M_w 或者粘均分子量 M_v 。

5. 依据权利要求 1~4 之中任一项的方法，其特征在于，在助催化剂存在下，使用适于阳离子聚合的催化剂，并且导入反应器内的助催化剂量与催化剂的量的摩尔比值保持恒定值。

10 6. 依据权利要求 5 的方法，其特征在于，要导入反应器内的助催化剂量与催化剂量的摩尔比值为 0.05~20。

7. 依据权利要求 6 的方法，其特征在于，要导入反应器内的助催化剂量与催化剂量的摩尔比值为 1~10。

8. 依据权利要求 1~7 之中任一项的方法，其特征在于，它包括下列步骤：

15 (a) 确定反应器中的气相异丁烯分压与性质 P 之间的经验关系，选择性质 P 的理想值，并且利用该经验关系来计算与性质 P 的理想值相对应的反应器中气相异丁烯分压的目标值 V；

(b) 将 (a) 步计算所得到的目标值 V 显示为校正的异丁烯分压调节器中的设定点；

20 (c) 测量 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} ，函数 F1 内该同一烃类混合物中所述化合物(或数种化合物)的浓度，聚合反应温度和分压 P_{iC4} ；

(d) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算函数 F1、F2；

25 (e) 自 F1、F2、 C_{iC4} 和分压 P_{iC4} 测量值，计算得到分压 P_{iC4} 的校正值，即 $(P_{iC4})_c$ ，它独立于 C_{iC4} 的任何变化，独立于函数 F1 内该 C4 烃类进料混合物中所述化合物(或数种化合物)的浓度，或独立于聚合反应温度；

(f) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 与步骤 (a) 中计算出的目标值 V，并且计算这两值之间的差值 $E = V - (P_{iC4})_c$ ；

30 (g) 作为步骤 (f) 中计算出的差值 E 的函数，调节器通过操作流量 Q_c 及/或流量 Q_h ，使反应器内气相异丁烯分压 P_{iC4} 接近目标值 V。

9. 依据权利要求 1~7 之中任一项的方法，其特征在于，通过交

互改变作为时间函数的该异丁烯分压 P_{iC4} 来达到 P_{iC4} 的目标值 V ，并且该方法包括下列步骤：

- 5 (a) 确定反应器中的气相异丁烯分压与性质 P 之间的经验关系，选择性质 P 的理想值，利用该经验关系来计算与性质 P 的理想值相对应的 P_{iC4} 的目标值 V ；
- (b) 为了达到 (a) 步计算所得到的目标值 V ，通过随时间交互改变该设定点 C ，来计算出待显示为异丁烯的校正分压 $(P_{iC4})_c$ 调节器的设定值 C 的值；
- 10 (c) 测量 C_4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} ，函数 $F1$ 内该同一烃类混合物中所述化合物(或数种化合物)浓度，聚合反应温度和分压 P_{iC4} ；
- (d) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算函数 $F1$ 、 $F2$ ；
- (e) 自 $F1$ 、 $F2$ 、 C_{iC4} 和分压 P_{iC4} 测量值，计算得到分压 P_{iC4} 的校正
- 15 值，即 $(P_{iC4})_c$ ，它独立于 C_{iC4} 的任何变化，独立于函数 $F1$ 内该 C_4 烃类进料混合物中所述化合物(或数种化合物)浓度，或独立于聚合反应温度；
- (f) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 与步骤 (b) 中计算出的调节器的设定值 C ，并且计算这两值之间的差值 $E = C - (P_{iC4})_c$ ；
- (g) 作为步骤 (f) 中计算出的差值 E 的函数，调节器通过操作流量 Q_c 及/或流量 Q_h ，使反应器内气相异丁烯分压 P_{iC4} 接近设定值 C 。

10. 依据权利要求 9 的方法，其特征在于，通过以一定的速率交互改变作为时间的线性函数的异丁烯的校正分压值 $(P_{iC4})_c$ ，来达到异丁烯的校正分压 $(P_{iC4})_c$ 的目标值 V ，所述速率变化范围为 $100 \sim 2000 \text{Pa/h}$ 。

- 25 11. 依据权利要求 10 的方法，其特征在于，所述速率变化范围为 $500 \sim 1500 \text{Pa/h}$ 。

12. 依据权利要求 1-7 之中任一项的方法，其特征在于，反应器内气相异丁烯校正分压 $(P_{iC4})_c$ 调节器只有在该校正分压的测量值超过了目标值的预设范围时才开始工作，并且该方法包括下列步骤：

- 30 (a) 确定反应器中的气相异丁烯分压与性质 P 之间经验关系，选择性质 P 的理想值，利用该经验关系来计算与性质 P 的理想值相对应的反应器中气相异丁烯分压的目标值 V ；

- (b) 将(a)步计算所得到的目标值 V 显示为校正的异丁烯分压调节器的设定值 C ;
- (c) 以目标值 V 为中心, 确定反应器内气相异丁烯的校正分压 $(P_{iC4})_c$ 的范围极限值;
- 5 (d) 测量 C_4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} , 函数 F_1 内该烃类混合物中的化合物(或全部化合物)浓度, 聚合反应温度和分压 P_{iC4} ;
- (e) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算 F_1 、 F_2 ;
- (f) 自 F_1 、 F_2 、 C_{iC4} 和分压 P_{iC4} 测量值, 计算得到分压 P_{iC4} 的校正
- 10 值, 即 $(P_{iC4})_c$, 它独立于 C_{iC4} 的任何变化, 独立于函数 F_1 内该 C_4 烃类进料混合物中所述化合物(或数种化合物)的浓度, 或独立于聚合反应温度;
- (g) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 与步骤(c)中所确定的范围极限值;
- (h) 如果异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 落在步骤(c)中所确定的范围之内, 调节器不起作用, 并且流量 Q_c 及/或 Q_h 不变;
- 15 (i) 如果分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 超出步骤(b)中所确定的范围之外:
- (i) 调节器比较反应器内气相异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 与调节器设定值 C , 并且计算这两值之间的差值 $E = C - (P_{iC4})_c$;
- (ii) 作为差值 E 的函数, 调节器通过操作流量 Q_c 及/或流量 Q_h , 使异丁烯校正分压 $(P_{iC4})_c$ 接近目标值 C 。
- 20 13. 依据权利要求 12 的方法, 其特征在于, 在目标值 V 附近的预设范围不超过 V 值的 $\pm 20\%$ 。
14. 依据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 在目标值 V 附近的预设范围不超过 V 值的 $\pm 10\%$ 。

异丁烯聚合方法

5 本发明涉及一种有可能控制反应器内液相连续法制备的聚异丁烯的粘度或平均分子量的方法。

众所周知，反应器内连续聚合异丁烯，该反应器中包括含有单体的沸腾液体反应相和所生成的聚合物，在液相上方的气相，它尤其包括与液相平衡的单体。具体而言，连续聚合法的实施包括通过单体和催化剂连续进料至反应器中，以及连续从反应器抽取出含聚合物的液相，该液相随后经过一个或一个以上的纯化步骤，分离出所生产的聚异丁烯。

单体常由来源于丁烯及/或丁烷混合物的异丁烯组成。

一般地，聚合反应在阳离子型催化剂和，如果合适的话，助催化剂的催化下连续实施。

15 在连续聚合法中，单体，即异丁烯，通常通过基本上由 C4 烃类馏份来提供；即一类包括异丁烯，其它 C4 烯烃及/或 C3 - C7 的烷烃，特别是 C4 烷烃的混合物。单体供应质量可能随时而变，因此它会不利地影响聚合反应条件，因此损害所得的聚合物。

20 聚异丁烯的应用经常与其流变性质相关。聚异丁烯的一个基本参量是其粘度或其平均分子量。

在连续生产聚异丁烯方法中，聚合物在聚合反应器的平均停留时间可能相当长。而且，从聚合反应器内连续排出的反应混合物进入一步或多步聚合物纯化步骤中。通常另需几个小时，例如 3~12 小时才能得到分离、纯化的终产物，因此在最后一步分析该最终产物已经非常迟了。因而，从聚异丁烯粘度或其平均分子量的分析可测得的偏离，与利用此测得的偏离在聚合反应器中进行校正之间，过去的时间很长。因此此类偏离使生产出来的产品达不到粘度或其平均分子量规格，而且其量不能忽略。

过去，已研究了能部分解决上述难题的一些方法。

30 在法国专利申请 2 625 506 里公开了一种方法，该方法用红外光谱仪测量聚合物的吸收值，通过使用与该吸收值相关联的关系来确定一个或多个聚合物的性质。也公开了使用该方法来进行工艺控制，但

是它没有针对本发明所解决的难题。

美国专利 4,620,049 描述了一种方法，该方法适于控制从聚丁烯反应器输出的产品分子量。该方法具体是包括确定一个把分子量与反应器内的温度和异丁烯浓度同时相关联的公式。通过使用该公式，通过改变反应釜内的温度及/或异丁烯浓度来获得所希望的产品分子量。然而，该方法的原理不包括使异丁烯在反应器气相的分压校正值保持不变，尤其是与聚合温度无关。而且，该方法的公式与反应器内的温度有关，意味着即使反应器的温度有些微变化，就会影响所制备的聚异丁烯产品质量，如聚合物的不饱和端基含量。

要解决的技术问题是找到一种工艺控制方法，使其能校正聚异丁烯的粘度或其平均分子量的波动，进而为了减少不合规格的聚异丁烯量，能更迅速地干预聚合反应条件。

如法国专利申请递交号 9903267 所描述的方法能部分解决该难题，它能使选自粘度或其平均分子量的性质 P 保持为常量，其中首先通过确定反应器气相的异丁烯分压 P_{iC4} 的目标值 V，该值与性质 P 的理想值相对应，接着通过操作导入反应器中的催化剂流量 Q_c 及/或 C4 烃类进料混合物的流量 Q_h ，来使该分压保持在目标值 V 附近为常量。

然而，法国专利申请递交号 9903267 所描述的发明还有改进的空间。事实上，尽管异丁烯分压 P_{iC4} 维持在恒值上，发现性质 P 有时仍具有偏离的倾向。因此，经常需要重新校正该分压，但是这样通常会导致生产出不合规格的产品。

特别由于很难测定反应器中反应液相异丁烯的浓度，因此在该专利申请的方法里使用基于维持分压 P_{iC4} 在恒值上的工艺控制。依据液/气平衡定律，分压 P_{iC4} 可以被认为是反应相内异丁烯浓度的加权对应值。

已经发现，作用于反应混合物的许多参数能改变该液/气平衡并且影响分压 P_{iC4} ，而不会直接影响所生产的聚异丁烯性质 P。

因此，为了校正分压 P_{iC4} ，进而避免上面提及的负效应，通过研究什么是影响该液/气平衡的确定性参数，这是我们要着手进行的改进此方法的任务。通过这种方式校正得到的分压 P_{iC4} 无关于液/气平衡，所以能被可靠地用于控制性质 P。

因此本发明的主题在于一种方法，它涉及使用新参数用于改进工艺控制，尤其在于分压 PiC_4 的模型化，因而使它尤其能改进法国专利申请递交号 9903267 所描述的方法。

本发明涉及一种在反应器内连续聚合异丁烯过程中，维持聚异丁烯的性质 P 在所希望的恒值上的方法，该反应器内包括含有单体和所生成的聚合物的沸腾液体反应相，并且与其上的气相平衡，进行该聚合反应的步骤包括将催化剂和包含有单体的 C4 烃类进料混合物连续进料至反应器中，并且连续从反应器抽取出液体反应相，该液体反应相随后连续经过至少一个纯化步骤，分离出所生产的聚异丁烯，该过程其特征

5 在于，所述性质 P 选自于所制备的聚异丁烯粘度或其平均分子量，其特征

10 在于，通过所生产的聚异丁烯性质 P 与反应器气相异丁烯分压 PiC_4 之间预先建立的经验关系，对应于性质 P 的理想值确定 PiC_4 的目标值 V，并且其特征还在于，在聚合过程中，检测反应器气相异丁烯分压 PiC_4 ，及选自于聚合反应温度和 C4 烃类进料混合物的至少一个组分浓度的至少一个参数，从 PiC_4 测量值和这些参数中至少一个的测量值计算异丁烯分压校正

15 值 $(PiC_4)_c$ ，并且通过操作导入反应器中的催化剂流量 Q_c 及/或导入反应器中的 C4 烃类进料混合物的流量 Q_h ，使该校正值 $(PiC_4)_c$ 保持在目标值 V 附近为常量。

图 1 图示出连续法生产聚异丁烯设备的实例。

20 图 2 通过实例显示控制依据本发明连续法生产的聚异丁烯性质 P 的示意图。

图 3 通过实例显示相对于图 2 所显示的控制有所改进的示意图。

图 4. a, 4. b, 4. c 显示来源于一部分聚异丁烯制造装置数据趋势图，说明该聚异丁烯制造装置使用现有技术的工艺控制方法时，C4 烃类进料混合物中异丁烯浓度的变化对运动粘度的影响。

25

图 5 演示一个模拟图，显示在同一坐标系下，来源于前述系列数据的异丁烯分压的测量值和校正

30 图 6. a, 6. b, 6. c 显示来源于一部分聚异丁烯制造设备数据趋势图，说明该聚异丁烯制造设备使用现有技术的工艺控制方法时，聚合反应温度的变化对运动粘度的影响。

图 7 演示一个模拟图，显示在同一坐标系下，来源于前述系列数据的异丁烯分压的测量值和校正

图 8. a, 8. b, 8. c 显示来源于一部分聚异丁烯制造设备数据趋势图, 说明该聚异丁烯制造设备使用现有技术的工艺控制方法, C4 烃类进料混合物组成的变化对运动粘度的影响。

图 9 演示一个模拟图, 显示在同一坐标系下, 来源于前述系列数据的异丁烯分压的测量值和校正值, 并且显示本发明的优点。

已经令人惊讶地发现, 为了使性质 P 恒定, 有可能对异丁烯分压 P_{iC4} 施以校正, 使得该校正压力独立于 C4 烃类进料混合物的异丁烯浓度 C_{iC4} 的任何变化, 独立于 C4 烃类进料混合物的至少一种化合物的浓度, 或独立于聚合反应温度。所以, 如此校正的异丁烯分压值 $(P_{iC4})_c$, 是本发明里控制连续法生产聚异丁烯的粘度或平均分子量的基本和关键的因数。

C4 烃类进料混合物的至少一种组分的浓度, 一般指该 C4 烃类进料混合物中的至少一种组分的浓度。特别在本发明的实施方案中, 这个表达指液体反应相中或与液体反应相平衡的气相中至少一种组分的浓度。

性质 P 一般是指, 测得的聚异丁烯的粘度或平均分子量, 尤其是指从反应器排出的液体反应相中的聚异丁烯, 并且具体地指经过一个以上的纯化步骤, 分离所产生的聚异丁烯的粘度或平均分子量。

依据本发明之一个方面, 聚合过程中, 能保持在所希望的恒定值的性质 P 可以为聚异丁烯的粘度, 此粘度可以选自于下列粘度, 如运动粘度、动力学粘度、比粘度、比浓粘度和特性粘度。使用如 ASTM D445 的标准化方法, 可以测量运动粘度, 即毛细管内聚合物的流量。使用粘度计也可以测量动力学粘度, 它与运动粘度通过涉及聚合物密度的关系相联系, 该粘度计的原理在于测量在某一温度下的压力降, 并且从哈根-泊肃叶(Hagen-Poiseuille)方程计算该粘度。更具体地, 可以使用由 FLUIDSTEME 公司制造的商品名为 VISCOMATIC®的粘度计来测量。也可在某一给定的温度, 如 30℃的某一溶剂, 如环己烷中测量特性粘度。

也可用红外或近红外光谱仪来检测所制备的聚异丁烯的粘度, 就象法国专利申请号 2 625 506 所公开的那样。

所制备的聚异丁烯的理想恒定粘度值可以对应于下列:

(i) 测于 100℃的运动粘度, 5~50,000 厘斯托克斯(cSt), 优选

10~40,000 厘斯托克斯(cSt), 或者

(ii) 测于 100℃ 的动力学粘度, 4~45,000 厘泊(cP), 优选 8~36,000 厘泊(cP), 或者

(iii) 从 30℃ 聚异丁烯的环己烷溶液的比浓粘度测量值计算而来的特性粘度, 1~25dl/g, 优选 2~20dl/g.

依据本发明之另一个方面, 聚合过程中, 能保持在所希望的恒定值的性质 P 可以为聚异丁烯的平均分子量, “平均分子量”是指聚异丁烯的任一平均分子量, 如数均分子量 M_n , 或重均分子量 M_w , 它通常由凝胶渗透色谱测定, 该方法有时称之为体积排除色谱, 或者另外也可以 10 是粘均分子量 M_v . 也可用红外或近红外光谱仪来检测制备的聚异丁烯的平均分子量, 就象法国专利申请号 2 625 506 所公开的那样.

所制备的聚异丁烯的平均分子量理想恒定值可以对应于下列:

(i) 数均分子量 M_n , 300~6700 道尔顿, 优选 400~6000 道尔顿, 或者

(ii) 重均分子量 M_w , 400~20,000 道尔顿, 优选 600~18,000 道尔顿, 或者

(iii) 粘均分子量 M_v , 380~16,900 dl/g, 优选 500~15,000 dl/g.

本发明中, 聚异丁烯可能为异丁烯的均聚物或, 更普遍地, 异丁烯 20 与至少一种其它的 C4 烯烃的共聚物, 该烯烃的重量百分比小于 30%, 优选小于 25%, 例如 0.1~25 重量%. 一般地讲, 高分子量的聚异丁烯基本上由异丁烯组成. 低粘度的聚异丁烯也许会包括比高分子量的聚异丁烯更高含量的 1-丁烯及/或 2-丁烯共聚单体.

所以, 本发明的方法中, 单体由异丁烯和可选的共聚单体 1-丁烯 25 和顺式及反式 2-丁烯组成. 所述聚合由将包含有单体与至少一种其它的 C4 烯烃及/或至少一种 C3~C7 的(环)烷烃, 尤其是 C4 烷烃的烃类进料混合物连续进料至反应器中连续实施. 这类混合物可以包括 0~40 重量%, 优选 0~30 重量%的 1-丁烯, 0~20 重量%, 优选 0~15 重量%的顺式 2-丁烯, 0~40 重量%, 优选 0~30 重量%的反式 2-丁烯, 0~50 重量%, 优选 0~40 重量%如丁烷或异丁烷等一种或多 30 种 C3~C7 的(环)烷烃, 以及 5~小于 100 重量%, 优选 10~小于 50 重量%的异丁烯. 在本发明的另一个实施方案中, 进入反应器里的 C4

烃类进料混合物可能包括高达 99 重量%，优选高达 99.9 重量%，尤其优选高达 99.99 重量%的异丁烯。

5 C4 烃类进料混合物可以直接导入沸腾液体反应相。它也可以不直接地导入沸腾液体反应相，而是通过加入到其它的任一要加入反应器的液体中而间接地导入沸腾液体反应相，例如，加入到从反应器的顶部逸出又返回至反应器中的可凝聚的气相通过冷却、冷凝而成的液体中。C4 烃类进料混合物也可以通过喷雾液体烃而全部被引入气相，如法国专利申请号 2 749 014 所公开的那样。

10 沸腾的液体反应相通常包含异丁烯，和一种或多种其它 C4 烯烃，和/或一种或多种 C3~C7 的(环)烷烃，所生成的聚合物，催化剂，及如果有的助催化剂。

15 沸腾的液体反应相通常可以用任何已知的方法搅拌，特别用机械搅拌器。也可以通过强迫介质流动的方式来搅拌沸腾的液体反应相，它通常包括在所谓的循环泵帮助下，把部分沸腾的液体反应相排出或重新导入反应器中。

在沸腾的液体反应相上方还有气相，特别是可凝聚的气相。可凝聚的气相从包含该气相的反应器顶部逃逸。一般，尤其是为了除去聚合反应热量，该气相在反应器外部凝聚。冷却、冷凝完该气体，回收冷却液体，可把它再循环至反应器内的气相及/或沸腾的液体反应相中。部分或全部这类 C4 烃类进料混合物可以加入到该冷却液体中。

20 为了实施异丁烯的聚合反应，经常使用适于阳离子烯烃聚合的一类催化剂，通常称其为阳离子型，如果合适的话，可用助催化剂。更具体地，催化剂可以为如三氯化硼等卤化硼化合物，或分子式为 AlR_nX_{n-3} 等有机铝化合物，其中，R 为具有 1~10 个碳原子的烷基基团，X 为氯或溴原子，并且 n 为 0~3 的整数或分数。助催化剂可以为水，盐酸，如叔丁基氯等烷基卤，或者还有如乙醇等醇类，尤其当三氯化硼用作催化剂时。

30 所述聚合反应尤其可如欧洲专利申请 EP-A-0 645 402 所公开的方法那样，使用如叔丁基氯等烷基卤作为助催化剂，与主催化剂乙基二氯化铝一起来实施。

引入反应器的助催化剂用量与主催化剂用量摩尔比最好随时间为恒值，比值为 0.05~20，优选 1~10。

优选主催化剂和助催化剂分别引入到反应器中。其中之一可加入到 C4 烃类进料混合物中。部分或全部助催化剂或主催化剂可以与另一种液体形成的混合物被引入到反应器中，例如，与部分抽出并再循环的沸腾的液体反应相混合，这样可保证搅动反应介质。

- 5 聚合反应可以温度为 $-30 \sim +50^{\circ}\text{C}$ ，优选 $-20 \sim +25^{\circ}\text{C}$ 实施。聚合反应温度可以从液体反应相或与之平衡的气相中测得。优选在液体反应相测定聚合反应温度。反应器内的绝对压力是聚合反应温度的函数，它的范围在 $0.03 \sim 1$ ，优选 $0.05 \sim 0.5\text{MPa}$ 。反应器气相中的异丁烯分压 P_{iC4} 可以为 $1 \times 10^{-4}\text{MPa} \leq P_{iC4} \leq 1\text{MPa}$ ，优选 $3 \times 10^{-4}\text{MPa} \leq P_{iC4}$
10 $\leq 0.5\text{MPa}$ 。

聚合反应温度优选通过操作反应器的冷却流体或位于用来再循环从反应器顶部逃逸出来的气相的管路上的冷凝器的冷却流体来维持恒定。保持聚合反应温度不变可以使得得到具有稳定的不饱和端基浓度的产品产出。

- 15 依据本发明本的方法，也可能包括一个中央控制单元，它能控制多种聚合参数，例如聚合反应温度、总压力和反应器气相内的组分分压、不同的物料在沸腾液体反应相内的浓度、反应器内不同物料的进料速率、从沸腾液体反应相的出料速率、并且还有所生产聚异丁烯的产品品质。这个中央控制单元可以包括计算模块，还有调节器。调节器被定义为这样一类系统，它能把测量值与目标值进行比较，同时利用两值之间的差值，来操作某一物理参量，使该测量值能随时间而变化以接近目标值。因此，调节器的主要输入为物理参量的测量值和该物理参量的设定值之差，该设定值是由操作员直接作为目标值输入到调节器里，要不然作为计算模块的计算结果而显示出来。

- 20 由中央控制单元，尤其由调节器所实施的多种工艺控制操作，可以直接由操作员来完成。

- 依据本发明，异丁烯分压 P_{iC4} 可以是基于反应器气相内的异丁烯质量浓度以及基于反应器内相对或绝对总压的计算结果，尤其是反应器内相对或绝对总压与气相内的异丁烯质量浓度的乘积。异丁烯分压 P_{iC4} 测量值 M 通常被理解为上面所提及的，基于反应器内相对或绝对总压和气相内的异丁烯质量浓度的测量值的计算结果，例如在气相色谱帮助下进行的计算结果。同样地，测量异丁烯分压 P_{iC4} 的操
30

作通常等同于测量上面两个值并进行上述的计算。

反应器的总压一般不保持恒定，而是根据 C4 烃类进料混合物的质量扰动及/或反应器中沸腾液体反应相的高度而变化。

依据本发明，目标值 V 是由与反应器中的气相异丁烯分压 P_{iC4} 对应的希望的性质 P 理想值来确定。为了确定它，利用以前建立的所制备的聚异丁烯性质 P 与反应器中的气相异丁烯分压 P_{iC4} 之间经验关系。实际操作中，在反应器聚合条件下，该经验关系通过一系列预先测量性质 P 和 P_{iC4} 来建立。该经验关系可以表的形式来显示，表中所生产的聚异丁烯粘度或平均分子量每一个值与反应器中的气相异丁烯分压相关联。

本发明试图解决的难题之一，精确地讲来源于下面事实，即该经验关系严重依赖于在聚合反应过程中难于控制的其它参量，例如，聚合反应温度或 C4 烃类进料混合物的质量。

反应器中的气相异丁烯分压的目标值 V ，可以基于所生产的聚异丁烯性质 P 理想值和聚合反应的多种物理参量设置值，例如，催化剂流量、助催化剂流量、1-丁烯浓度、和顺式 2-丁烯浓度及/或反式 2-丁烯浓度等参量，通过使用上面陈述的经验关系来确定。也可以直接把性质 P 的理想值输入到计算模块里，该模块包括上面陈述的一个或多个经验关系构成的模型，并且该模块计算反应器中的气相异丁烯分压的目标值 V 。

本发明一个优选实施方案包括，将分压 P_{iC4} 模型化为 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} (如，质量浓度)、该相同烃类进料混合物里至少一种化合物浓度 (如，质量浓度) 的函数 $F1$ 、聚合反应温度的函数 $F2$ 、异丁烯生成聚合物的转换率函数的函数，并且其中：

- 1) 测量 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} (如，质量浓度)，函数 $F1$ 内该相同烃类混合物中该种化合物 (或数种化合物) 的浓度 (如，质量浓度)，聚合反应温度和分压 P_{iC4} ，
- 2) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算函数 $F1$ 、 $F2$ ，
- 3) 自 $F1$ 、 $F2$ 、 C_{iC4} 和分压 P_{iC4} 测量值，计算得到分压 P_{iC4} 的校正值，即 $(P_{iC4})_c$ ，它独立于 C_{iC4} (如，质量浓度) 的任何变化，独立于函数 $F1$ 内该 C4 烃类进料混合物中该种化合物 (或数种化合物) 的浓度 (如，质量浓度)，独立于聚合反应温度，

4) 通过操作进入反应器的催化剂流量 Q_c 及/或进入反应器的 C4 烃类进料混合物流量 Q_h , 使分压 P_{iC4} 的校正值得 $(P_{iC4})_c$ 恒定在 P_{iC4} 的目标值 V 附近。

依据本发明, 异丁烯分压 P_{iC4} 可以被模型化为 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} (如, 质量浓度)、该烃类进料混合物里至少一种化合物的浓度 (如, 质量浓度) 的函数 F_1 、聚合反应温度的函数 F_2 、异丁烯生成聚合物的转换率函数的函数。根据液/汽平衡定律, 异丁烯分压 P_{iC4} 可以由反应器内液相异丁烯质量浓度 $C_{iC4_{R2}}$ 与液/汽平衡常数 k_H 的乘积计算出来。

10 反应器内液相异丁烯质量浓度 $C_{iC4_{R2}}$ 基本上依赖于异丁烯生成聚合物的转换率 $Conv$, 它是单位时间里由聚合反应所消耗的异丁烯质量与同等的单位时间内由 C4 烃类进料混合物引入反应器内的异丁烯质量之比值。依据反应器内的物料平衡, 写出下式:

$$15 \quad (1) \quad Conv = 1 - \frac{R3 * C_{iC4_{R3}} + R2 * C_{iC4_{R2}}}{Qh * C_{iC4}}$$

其中:

Q_h : C4 烃类进料混合物的质量流速。

R_2 : 所用聚异丁烯的质量流速。

20 R_3 : 反应器内汽相的质量流速, 冷却冷凝后再循环。

C_{iC4} : C4 烃类进料混合物内异丁烯的质量浓度。

$C_{iC4_{R2}}$: 反应器液相内异丁烯的质量浓度。

$C_{iC4_{R3}}$: 反应器汽相内异丁烯的质量浓度, 冷凝后再循环。

$Conv$: 异丁烯生成聚合物的转化率。

25 从上式, 推导出下式:

$$(2) \quad C_{iC4_{R3}} = \frac{(1 - Conv) * Qh * C_{iC4} + R3 * C_{iC4_{R3}}}{R2}$$

假设上式中最后一项可以忽略, 那么有:

$$30 \quad (3) \quad C_{iC4_{R3}} = \frac{(1 - Conv) * Qh * C_{iC4}}{R2}$$

因为质量浓度 $CiC4_{R2}$ 难于检测，转化率 $Conv'$ 则依下式，参照反应器内的汽相定义：

$$(4) \quad Conv' = 1 - \frac{R3 * CiC4_{R3}}{Qh * CiC4}$$

5

假设转化率 $Conv$ 与相对于反应器汽相的转化率 $Conv'$ 成正比，写出下式：

$Conv = a * Conv'$ ，其中 a 为常数。

因此，推导出反应器液相内异丁烯的质量浓度 $CiC4_{R2}$ ：

10

$$(6) \quad CiC4_{R2} = \frac{Qh}{R2} * (1 - a * conv') * CiC4$$

液/汽平衡常数 k_H 基本上依赖于 C4 烃类进料混合物的组成和聚合反应温度(压力等于平衡压力)。为液/汽平衡常数 k_H 而选择的模型为，常数 k_H 为 C4 烃类进料混合物里至少一种化合物浓度(如，质量浓度)的函数 $F1$ 与聚合反应温度的函数 $F2$ 之间的乘积。写出下式：

15

$$(7) \quad k_H = k_{H0} * F1 * F2, \text{ 其中 } k_{H0} \text{ 为常数。}$$

使用公式(6)和(7)，得到分压 $PiC4$ 的模型 $(PiC4)_m$ ，它是 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 $CiC4$ (如，质量浓度)、该相同 C4 烃类进料混合物里至少一种化合物浓度(如，质量浓度)的函数 $F1$ 、聚合反应温度函数 $F2$ 、异丁烯生成聚合物的转换率函数的函数：

20

$$(8) \quad (PiC4)_m = k_{H0} * \frac{Qh}{R2} * CiC4 * F1 * F2 * (1 - a * conv')$$

函数 $F1$ 的化合物选自于如异丁烯、1-丁烯、顺式 2-丁烯和反式 2-丁烯等烯烃，以及至少一种 C3~C7 的烷烃和/或(环)烷烃，特别是如丁烷以及/或异丁烷之类的 C4 烷烃。函数 $F1$ 可以表达为 C4 烃类进料混合物的化合物浓度(如，质量浓度)，以其平均浓度为中心的线性函数加和形式。因此 $F1$ 可以被写成：

30

$$(9) \quad F1 = 1 + \sum ki * (Ci - Ci_{av})$$

其中, C_i 为化合物 i 的质量浓度

$k_i, C_{i,v}$ 为常数

只要 C4 烃类进料混合物组成变化很小, 这个近似是成立的。

聚合反应温度的函数 F_2 可以为下面形式:

5

$$(10) \quad F_2 = 1 + A * T^B$$

其中, T 为聚合反应温度

A, B 为常数

10

依据本发明之一方面, 可以测出 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} (如, 质量浓度), 函数 F_1 里的该相同烃类混合物中的该种化合物 (或数种化合物) 的浓度 (如, 质量浓度), 聚合反应温度以及分压 P_{iC4} 。可以利用如气相色谱等设备测量异丁烯和函数 F_1 里的该种化合物浓度 (如, 质量浓度)。聚合反应温度可以用任何已知的方法来测得。

15

函数 F_1 和 F_2 建立于相同的 C4 烃类进料混合物里该种化合物 (或数种化合物) 的浓度 (如, 质量浓度), 和建立于聚合反应温度的基础之上。通过计算模块可以重复该操作。

20

依据本发明, 可以从 F_1, F_2, C_{iC4} 以及分压的测量值 P_{iC4} 来计算 P_{iC4} 的校正分压, 即 $(P_{iC4})_c$, 以使该校正分压值 $(P_{iC4})_c$ 独立于异丁烯浓度 C_{iC4} (如, 质量浓度), 函数 F_1 里的 C4 烃类进料混合物里的这种化合物 (或数种化合物) 的浓度 (如, 质量浓度), 或聚合反应温度的任何变化。

校正分压 $(P_{iC4})_c$ 可由以下方法获得:

25

i) 通过设定公式 (8) 中反应器内异丁烯气相分压的模型表达式 $(P_{iC4})_m$ 等于分压的测量值 P_{iC4} 来获得, 即:

$$(11) \quad (P_{iC4})_m = P_{iC4}$$

ii) 设定校正分压 $(P_{iC4})_c$ 是与影响液/汽平衡的各种参量无关的函数, 即项

30

$$\frac{Qh}{R_2} * (1 - a * conv')$$

$$(12) \quad (P_{iC4})_c = \frac{Qh}{R_2} * (1 - a * conv')$$

iii) 并且依据公式(8)、(11)、(12), 用如下形式重写校正分压 $(PiC4)_c$:

$$(13) \quad (PiC4)_c = \frac{PiC4}{k_{H0} * CiC4 * F1 * F2}$$

5

通过计算模块可以周期性地计算校正分压 $(PiC4)_c$ 。由于在模型化异丁烯分压 $PiC4$ 时使用了一些假定, 为了防止性质 P 大的偏离, 经常调节此表达式比较明智。为此, 引入了两个常数 K1 和 K2, 在适当的时间间隔重新计算这两个常数。因此, 校正分压 $(PiC4)_c$ 形式可

10 写为:

$$(14) \quad (PiC4)_c = K1 * \frac{PiC4 - K2}{k_{H0} * CiC4 * F1 * F2}$$

依据本发明之一个方面, 通过操作进入反应器的催化剂流量 Q_c , 使分压 $PiC4$ 的校正分压 $(PiC4)_c$ 恒定在目标值 V 附近。将校正分压 $(PiC4)_c$ 的计算值与目标值 V 相比较, 计算这两值之间的差值 $E = V - (PiC4)_c$ 。作为差值 E 的函数, 可以操作催化剂流量 Q_c 使得反应器内的气相异丁烯分压向目标值 V 靠近。如果差值 E 为负值或小于预先设定范围的以零为中心的负值极限, 增加催化剂流量 Q_c 。如果差值 E 为正值或大于该范围的正值极限, 减少催化剂流量 Q_c 。如果差值 E 为零或满足预先设定范围, 催化剂流量 Q_c 不变。这类工艺控制可以利用调节器来较好地实现。

15

20

依据本发明之另一个方面, 通过操作进入反应器的 C4 烃类进料混合物流速 Q_h , 使分压 $PiC4$ 的校正分压 $(PiC4)_c$ 恒定在目标值 V 附近。这种情形下, 施加于流速 Q_h 上的操作也是根据差值 E 来进行, 只不过与上述的控制催化剂流量 Q_c 的操作完全相反: 因此, 不象上面那样增加它的流量, 而是减少它, 反过来也如此。

25

本发明的方法特别地包括使反应器气相异丁烯分压的模型化。然而, 在此概念基础上, 可以提出本发明申请专利的工艺控制的其它变化形式。

30

例如, 可以提出一个方法, 其中, 就如本发明所定义的那样, 从

影响液/汽平衡的参量计算得到 P_{iC4} 的模型化值, 这样给出一个分压 P_{iC4} 的希望值, 这个值是作为通过如下方法, 将 P_{iC4} 维持在其周围的调节器设定点的输入值, 所述方法是操作进入反应器的催化剂流量 Q_c 及/或进入反应器的 C4 烃类进料混合物流量 Q_h 。

- 5 本方法的一个简化形式是, 可以把目标值显示为调节器中异丁烯的校正分压 $(P_{iC4})_c$ 的设定值 C 。此情形下, 该方法包括下列步骤:
- (a) 确定反应器中的气相异丁烯分压与性质 P 与之间经验关系, 选择性质 P 的理想值, 利用该经验关系来计算与性质 P 的理想值相对应的反应器中的气相异丁烯分压目标值 V ;
- 10 (b) 将 (a) 中计算所得到的目标值 V 显示为异丁烯的校正分压调节器中的设定值;
- (c) 测量 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC4} (如, 质量浓度), 函数 $F1$ 内该烃类混合物中的化合物浓度 (如, 质量浓度), 聚合反应温度和分压 P_{iC4} ;
- 15 (d) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算函数 $F1$ 、 $F2$;
- (e) 自 $F1$ 、 $F2$ 、 C_{iC4} 和分压 P_{iC4} 测量值, 计算得到分压 P_{iC4} 的校正值, 即 $(P_{iC4})_c$, 它独立于 C_{iC4} 的任何变化, 独立于函数 $F1$ 内该 C4 烃类进料混合物中的化合物浓度 (如, 质量浓度), 或独立于聚合反应温度;
- 20 (f) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 与步骤 (a) 中计算出的目标值, 并且计算这两值之间的差值 $E = V - (P_{iC4})_c$;
- (g) 作为步骤 (f) 中计算出的差值的函数, 调节器通过操作流量 Q_c 及/或流量 Q_h , 使反应器内气相异丁烯分压 P_{iC4} 接近目标值 V 。特别地, 如果调节器操作流量 Q_c , 或者, 差值 E 为负值或小于预先设定范围的以零为中心的负值极限, 此时增加催化剂流量 Q_c ; 或者如果差值 E 为正值或大于该范围的正值极限, 此时减少催化剂流量 Q_c ; 或者如果差值 E 为零或落在预先设定的范围内, 则催化剂流量 Q_c 保持不变。
- 25 而且, 如果调节器操作流量 Q_h , 那么调节器依据差值 E 来操作流量 Q_h , 只不过与它控制催化剂流量 Q_c 的操作方向正好相反: 因此, 不是象上面那样增加它的流量, 而是减少它, 反过来也如此。
- 30

本方法的一个精巧的形式包括将一种计算结果显示为异丁烯的校正分压值调节器的设定值 C , 该结果作为一种时间的函数的交互变

化, 趋向目标值 V 。例如, 设定值 C 趋向目标值 V 随时间的交互变化可以是以预定的速率随时间的线性变化, 预定的速率变化范围为 $100 \sim 2000 \text{ Pa/h}$, 优选 $300 \sim 1500 \text{ Pa/h}$ 。此情形下, 该方法包括下列步骤:

5 (a) 确定反应器中的气相异丁烯分压与性质 P 与之间经验关系, 选择性质 P 的理想值, 利用该经验关系来计算与性质 P 的理想值相对应的反应器中的气相异丁烯分压目标值 V ;

(b) 为了达到步骤 (a) 计算得到的目标值 V , 待显示为异丁烯的校正分压值调节器的设定值 C 的值, 是通过将该设定值以预定的速率作为时间函数的交互改变, 例如, 随时间的线性变化计算出来的, 预定的速率变化范围可以为 $100 \sim 2000 \text{ Pa/h}$, 优选 $300 \sim 1500 \text{ Pa/h}$;

(c) 测量 C_4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC_4} (如, 质量浓度), 函数 F_1 内该烃类混合物中的化合物浓度 (如, 质量浓度), 聚合反应温度和分压 P_{iC_4} ;

(d) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算 F_1 、 F_2 ;

15 (e) 自 F_1 、 F_2 、 C_{iC_4} 和分压 P_{iC_4} 测量值, 计算得到分压 P_{iC_4} 的校正值, 即 $(P_{iC_4})_c$, 它独立于 C_{iC_4} 的任何变化, 独立于函数 F_1 内该 C_4 烃类进料混合物中的化合物浓度 (如, 质量浓度), 或独立于聚合反应温度;

(f) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(P_{iC_4})_c$ 与步骤 (b) 中计算出的调节器设定值 C , 并且计算这两值之间的差值 $E = C - (P_{iC_4})_c$;

(g) 作为步骤 (f) 中计算出的差值的函数, 调节器通过操作流量 Q_c 及/或流量 Q_h , 使反应器内气相异丁烯分压 P_{iC_4} 接近目标值 C 。特别是, 如果调节器操作流量 Q_c , 若差值 E 为负值或小于预先设定范围的以零为中心的负值极限, 此时增加催化剂流量 Q_c ; 若差值 E 为正值或大于该范围的正值极限, 减少催化剂流量 Q_c ; 或者若差值 E 为零或满足预先设定范围, 催化剂流量 Q_c 不变。此外, 如果调节器操作流量 Q_h , 那么调节器依据差值 E 来操作流量 Q_h , 只不过与它控制催化剂流量 Q_c 的操作方向完全相反: 因此, 不象上面那样增加它的流量, 而是减少它, 反过来也如此。

30 本方法的一个更精巧的形式也可以包括限制异丁烯的校正分压 $(P_{iC_4})_c$ 调节器的操作, 这样使只有当该异丁烯的分压测量值超出事先预定的目标值 V 范围时, 调节器才起作用。此范围可以是不超过

目标值 V 的 $\pm 20\%$ ，优选不超过目标值 V 的 $\pm 10\%$ 。此情形下，该方法包括下列步骤：

- (a) 确定反应器中的气相异丁烯分压与性质 P 与之间经验关系，选择性质 P 的理想值，利用该经验关系来计算与性质 P 的理想值相对应的反应器中的气相异丁烯分压目标值 V ；
- (b) 将步骤 (a) 计算得到的目标值 V 显示为异丁烯的校正分压调节器的设定值 C ；
- (c) 以目标值 V 为中心，确定反应器气相的异丁烯分压范围极限值，该极限值不超过目标值 V 的 $\pm 20\%$ ，优选不超过目标值 V 的 $\pm 10\%$ ；
- 10 (d) 测量 C_4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 C_{iC_4} (如，质量浓度)，函数 F_1 内该烃类混合物中的化合物浓度 (如，质量浓度)，聚合反应温度和分压 P_{iC_4} ；
- (e) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算 F_1 、 F_2 ；
- (f) 自 F_1 、 F_2 、 C_{iC_4} 和分压 P_{iC_4} 测量值，计算得到分压 P_{iC_4} 的校正
15 正值，即 $(P_{iC_4})_c$ ，它独立于 C_{iC_4} 的任何变化，独立于函数 F_1 内该 C_4 烃类进料混合物中的化合物浓度 (如，质量浓度)，或者独立于聚合反应温度；
- (g) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(P_{iC_4})_c$ 与步骤 (c) 中所确定的范围极限值；
- 20 (h) 如果分压校正值 $(P_{iC_4})_c$ 落在步骤 (c) 中所确定的范围之内，调节器不起作用，则流量 Q_c 及/或 Q_h 保持不变；
- (i) 如果分压校正值 $(P_{iC_4})_c$ 落在步骤 (c) 中所确定的范围之外：
 - (i) 调节器比较反应器气相中异丁烯分压校正值 $(P_{iC_4})_c$ 与调节器设定值 C ，并且计算这两值之间的差值 $E = C - (P_{iC_4})_c$ ；
 - 25 (ii) 作为差值 E 的函数，调节器通过操作流量 Q_c 及/或流量 Q_h ，使反应器内气相异丁烯分压 P_{iC_4} 接近设定值 C 。特别是，如果调节器操作流量 Q_c ，要么差值 E 为负值或小于预先设定范围的以零为中心的负值极限，此时增加催化剂流量 Q_c ；要么如果差值 E 为正值或大于该范围的正值极限，减少催化剂流量 Q_c ；要么如果差值 E 为零或满足预先
30 设定范围，催化剂流量 Q_c 不变。此外，如果调节器操作流量 Q_h ，那么调节器依据差值 E 来操作流量 Q_h ，只不过与它控制催化剂流量 Q_c 的操作方向完全相反：因此，不象上面那样增加它的流量，而是减

少它，反过来也如此。

本方法另一个更精巧的形式能结合上面两段陈述的改进之处。此情形下，该方法包括下列步骤：

- 5 (a) 确定反应器中的气相异丁烯分压与性质 P 与之间经验关系，选择性质 P 的理想值，利用该经验关系来计算与性质 P 的理想值相对应的反应器中的气相异丁烯分压目标值 V；
- (b) 以目标值 V 为中心，确定异丁烯的校正分压 $(PiC4)_c$ 的范围极限值；
- 10 (c) 测量 C4 烃类进料混合物里的异丁烯浓度 $CiC4$ (如，质量浓度)，函数 F1 内该烃类混合物中的化合物浓度 (如，质量浓度)，聚合反应温度和分压 $PiC4$ ；
- (d) 从前一步骤的第二道、第三道测量值计算 F1、F2；
- (e) 自 F1、F2、 $CiC4$ 和分压 $PiC4$ 测量值，计算得到分压 $PiC4$ 的校正
- 15 正值，即 $(PiC4)_c$ ，它独立于 $CiC4$ 的任何变化，独立于函数 F1 内该 C4 烃类进料混合物中的化合物浓度 (如，质量浓度)，或独立于聚合反应温度；
- (f) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(PiC4)_c$ 与步骤 (b) 中所确定的范围极限值；
- (g) 如果异丁烯分压校正值 $(PiC4)_c$ 落在步骤 (b) 中所确定的范围之内，
- 20 调节器不起作用，因而流量 Q_c 及/或 Q_h 保持不变；
- (h) 如果分压校正值 $(PiC4)_c$ 落在步骤 (b) 中所确定的范围之外：
 - (i) 为了达到步骤 (a) 计算得到的目标值 V，被显示为反应器内异丁烯的校正分压值调节器的设定值 C 的值，是由如下方式计算出来，即，使所述设定点 C 最好根据随时间的线性变化，并按上述的预定速率交互改变；
 - 25 (ii) 调节器比较异丁烯分压校正值 $(PiC4)_c$ 与调节器设定值 C，并且计算这两值之间的差值 $E = C - (PiC4)_c$ ；
 - (iii) 作为差值 E 的函数，调节器通过操作流量 Q_c 及/或流量 Q_h ，使异丁烯分压 $PiC4$ 接近目标值 C。特别是，如果调节器操作流量 Q_c ，若差值 E 为负值或小于预先设定范围的以零为中心的负值极限，此时
 - 30 增加催化剂流量 Q_c ；或者若差值 E 为正值或大于该范围的正值极限，减少催化剂流量 Q_c ；或者若差值 E 为零或满足预先设定范围，催化剂

流量 Q_c 不变。此外，如果调节器操作流量 Q_h ，那么调节器依据差值 E 来操作流量 Q_h ，只不过与它控制催化剂流量 Q_c 的操作方向完全相反：因此，不象上面那样增加它的流量，而是减少它，反过来也如此。

本方法上述形式的一个变例在于调节器同时操作流量 Q_c 和 Q_h 。

- 5 如上所述，比较异丁烯分压校正值 $(P_iC_4)_c$ 的计算值与调节器设定值 C ，并且计算这两值之间的差值 $E = C - (P_iC_4)_c$ 。作为差值 E 的函数，调节器通过同时操作流量 Q_c 和流量 Q_h ，使反应器内气相异丁烯分压 P_iC_4 接近目标值 C ：如果差值 E 为负值或小于预先设定范围的以零为中心的负值极限，此时减少流量 Q_h ，同时增加催化剂流量 Q_c ；或者
- 10 如果差值 E 为正值或大于该范围的正值极限，此时增加流量 Q_h ，减少催化剂流量 Q_c ；或者如果差值 E 为零或满足预先设定范围，催化剂流量 Q_c 不变。

- 依据本发明优选的实施方案之一，发现只对引入的催化剂流量 Q_c 进行操作，从而使校正分压 $(P_iC_4)_c$ 保持在目标值 V 附近为常数更为
- 15 有利。

本发明的优点之一是，它能提高聚合反应的稳定性，并且能降低多分散性，即降低所制备的聚异丁烯分子量分布宽度，而且不管是聚合反应温度存在一些波动，或者 C_4 烃类进料混合物的质量波动，它都能实现此目标。

- 20 本发明的另一个优点是，能通过另一个工艺控制来保持聚合温度恒定，而与依据本发明使所生产的聚异丁烯的粘度或平均分子量维持在理想值所用的工艺控制无关。因此，通过维持与聚合物的粘度或平均分子量无关的聚合反应温度在恒定值，就可使得到的聚合物具有稳定的质量以及恒定的不饱和端基含量。

- 25 图 1 概略地显示通过在包含圆柱型部件 (2) 的反应器 (1) 内连续聚合异丁烯来生产聚异丁烯的方法。该反应器内包括含有沸腾液体反应相 (3) 和与该液相平衡的气相 (4)。该反应器装备有含单体的 C_4 烃类进料混合物 (5) 的进料管，和催化剂进料管 (6)，以及可选的助催化剂进料管 (7)，这些进料管浸入至包含有沸腾液体反应相 (3) 的圆柱型部件 (2) 中。反应器的底部装备有抽出沸腾液体反应相的出料管道 (8)，
- 30 通过它把沸腾液体反应相导入至纯化设备 (9) 里，该设备包括，例如，至少一个经过管道 (10) 分离所生产聚合物的蒸馏柱。包含有气相 (4)

的反应器上部装备有再循环气相的管路(11)，其上备有冷却、凝集反应器(1)中逃逸出的气相的冷凝器(12)，该冷凝器(12)是通过循环于管道(13)的冷却流体来工作的，得到的冷却液体再回归至反应器(1)中去。在包含有气相的反应器上部，装备有用于测量反应器总压力的压力计(14)，测量反应器温度的温度计(16)，测量气相中异丁烯浓度(例如，质量浓度)如气相色谱仪等分析设备(15)。在 C4 烃类进料混合物的进料管(5)上，如气相色谱仪等分析设备(17)和(18)用于测量异丁烯浓度(例如，质量浓度)以及测量函数 F1 中待测量的至少一种其它化合物的浓度。这五个测量仪器连接到一个中央控制单元(19)，它的部件如调节器和计算模块等图示于图 2 中。

图 2 以举例方式显示了本发明方法的工艺控制略图。对于本发明所描述的要素，该图在一侧显示了聚合反应器的仪器和设备，在另一侧显示本工艺控制的功能示意图，这些功能能被集成于中央控制单元中。

依据图 2，计算模块(21)有可能通过使用预先建立的反应器中的气相异丁烯分压与所生产出的聚异丁烯性质 P 与之间经验关系，基于聚异丁烯性质 P 的理想值(20)，计算出反应器中的气相异丁烯分压 P_{iC4} 的目标值 V。然而，目标值 V(22)可以通过计算出来，并且操作员可以直接输入到计算模块(23)中。该模块(23)有可能基于目标值 V，通过随时间交互地改变该设定值 C，计算反应器中的气相异丁烯分压 P_{iC4} 的设定值 C。计算模块(25)有可能从分析设备(17)和(18)测量得到的函数 F1 中的化合物的浓度(例如，质量浓度)，和从温度计测量得到的聚合反应温度 T，计算函数 F1 和函数 F2 的值。基于气压计(14)测量得的反应器中相对或绝对总压，和基于如气相色谱仪等分析设备(15)测得的中的异丁烯在气相中的浓度(例如，质量浓度)，另一个计算模块(24)用于计算反应器气相异丁烯的分压 P_{iC4} 。从函数 F1 和 F2 的计算值，从分析设备(18)测得的中的异丁烯的浓度(例如，质量浓度)测量值，和从异丁烯的分压的测量值 M，计算模块(26)能够计算异丁烯的分压的校正值 $(P_{iC4})_c$ 。因此计算模块(26)产生输入到调节器(27)中的校正值 $(P_{iC4})_c$ 。该调节器(27)：

(i) 比较异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 与由计算模块(23)计算出的设定值 C，并且计算这两值之间的差值 $E = C - (P_{iC4})_c$ ；

(ii) 作为差值 E 的函数, 调节器 (25) 通过操作例如由泵配送的催化剂流量 Q_c , 使校正分压 $(P_{iC4})_c$ 接近目标值 C : 如果差值 E 为负值或小于预先设定范围的以零为中心的负值极限, 此时增加催化剂流量 Q_c ; 或者如果差值 E 为正值或大于该范围的正值极限, 减少催化剂流量 Q_c ; 或者如果差值 E 为零或满足预先设定范围, 催化剂流量 Q_c 不变。

本发明的一个优选的变例简略地显示于图 3 中, 其中, 所用的要素标示记号与图 2 相同。而且, 催化剂和助催化剂同时使用, 它们按所希望的摩尔比, 并且维持该比值引入至反应器中。因此, 除了图 2 所示的要素外, 该示意图还包括了一个计算模块 (31), 该模块有可能基于调节器 (27) 所计算的催化剂流量值 Q_c , 计算出待引入至反应器的助催化剂理想流量值 V_1 , 以维持待引入的助催化剂和催化剂量的理想摩尔比值 (30) 为恒定值, 这个值已由操作员输入到计算模块 (31) 中。调节器 (33):

(i) 比较引入至反应器的助催化剂流量测量值 M_1 (32) 与由计算模块 (31) 计算出的助催化剂流量值 V_1 , 并且计算这两值之间的差值 $E_1 = V_1 - M_1$;

(ii) 作为差值 E_1 的函数, 调节器 (33) 通过操作由泵 (34) 配送的进入反应器的助催化剂流量, 以使助催化剂流量接近计算模块 (31) 计算出的理想值 V_1 。

图 4. a, 4. b, 4. c 代表来源于一部分聚异丁烯制造设备数据的趋势, 显示当使用现有技术的工艺控制方法时, C4 烃类进料混合物异丁烯浓度的变化对运动粘度的影响。图 4. a, 4. b, 4. c 里代表的趋势分别对应于 C4 烃类进料混合物内异丁烯浓度、测于反应器气相的异丁烯的分压 P_{iC4} 以及运动粘度在 6 天周期内随时间的变化关系。

图 5 代表一个模拟图, 显示在同一坐标系下, 异丁烯分压的测量值和异丁烯分压的校正值, 分别为 $(P_{iC4})_{mes}$ 和 $(P_{iC4})_c$, 并且显示本发明的优点。

图 6. a, 6. b, 6. c 代表来源于一部分聚异丁烯制造设备数据的趋势, 显示当使用现有技术的工艺控制方法时, 聚合反应温度的变化对运动粘度的影响。图 6. a, 6. b, 6. c 代表的趋势分别对应于聚合反应温度、测于反应器气相的异丁烯的分压 P_{iC4} 以及运动粘度在 7 天周

期内随时间的变化关系。

图 7 代表一个模拟图，显示在同一坐标系下，异丁烯分压的测量值和异丁烯分压的校正值，分别为 $(PiC4)_{mes}$ 和 $(PiC4)_c$ ，并且显示本发明的优点。

5 图 8. a, 8. b, 8. c 代表来源于一部分聚异丁烯制造设备数据的趋势，显示当使用现有技术的工艺控制方法时，C4 烃类进料混合物组成的变化对运动粘度的影响。图 8. a, 8. b, 8. c 代表的趋势分别对应于 C4 烃类进料混合物组成、测于反应器气相的异丁烯的分压 $PiC4$ 以及运动粘度在 2 天内随时间的变化关系。

10 图 9 代表一个模拟图，显示在同一坐标系下，异丁烯分压的测量值和异丁烯分压的校正值，分别为 $(PiC4)_{mes}$ 和 $(PiC4)_c$ ，并且显示本发明的优点。

在这里的文字和图表描述中，下列符号应该理解如下：

$PiC4$: 反应器气相内异丁烯分压。

15 $(PiC4)_c$: 反应器气相内异丁烯校正分压。

$(PiC4)_m$: 反应器气相内异丁烯模型化分压。

Q_c : 催化剂的质量流量。

Q_h : C4 烃类进料混合物的质量流量。

R_2 : 所制备的聚异丁烯的质量流量。

20 R_3 : 反应器汽相经冷却冷凝后再循环的质量流量。

$CiC4$: C4 烃类进料混合物内异丁烯的质量浓度。

$CiC4_{r2}$: 反应器内液相异丁烯的质量浓度。

$CiC4_{r3}$: 反应器内汽相经冷却冷凝后再循环异丁烯的质量浓度。

$Conv$: 异丁烯生成聚合物的转化率。

25 $Conv'$: 相对于该气相的转化率。

F_1 : C4 烃类进料混合物内至少一种化合物质量浓度的函数。

F_2 : 聚合反应温度的函数。

a, A, B : 常数

K_1, K_2, k_{n0} : 常数

30 k_i : 常数

C_i : C4 烃类进料混合物内的化合物 i 的质量浓度

$C_{i,av}$: 常数

T: 聚合反应温度

下面的实例基于来源于聚异丁烯制造设备三个分立的部分数据趋势，该聚异丁烯制造设备使用现有技术的工艺控制方法，其中，异丁烯的分压保持恒定。

- 5 在这三个系列中，叔丁基氯作为助催化剂，乙基二氯化铝用作催化剂。每个系列的起始期间，C4 烃类进料混合物的总流量大约为 15 吨/小时，聚合反应温度大约为 10℃ (除比较例 5 和 6 外)，反应器通过导管(5)连续进料 C4 烃类进料混合物，该混合物包含有大约 8.5 重量%1-丁烯，12.7 重量%顺式 2-丁烯，22.3 重量%反式 2-丁烯，45.7 重量%异丁烯和 10.8 重量%丁烷混合物(除比较例 3 和 4 外)。

比较例 1

- 这个实例基于来源于聚异丁烯制造设备部分数据系列，该聚异丁烯制造设备使用现有技术的工艺控制方法，其中，异丁烯的分压保持恒定。催化剂和助催化剂以一定的速率通过进料管连续地导入，其中，
15 每吨 C4 烃类进料混合物，催化剂和助催化剂加料量分别为 0.57 摩尔和 2.95 摩尔/吨。运动粘度的目标值大约为 600Cst。图 4. c 显示 PIB 的平均粘度从 600Cst 漂移至 450Cst，该漂移起源于引入反应器的 C4 烃类进料混合物异丁烯浓度的增加，如图 4. a 所示。该变化发生在 1999 年 4 月 2 日和 1999 年 4 月 4 日，在此期间，尽管保持异丁烯的平均分压为大约 1000Pa 的恒定值，如图 4. b 所示。为了使其粘度值回归至目标值 600Cst，1999 年 4 月 4 日~1999 年 4 月 7 日，把异丁烯的分压从 1000Pa 增加至 1300Pa，如图 4. b 所示。从这个实例可以很清楚地看出，基于保持异丁烯分压的工艺控制过程不能完全令人满意。

实施例 2

- 25 这个实例基于使用与比较例 1 同样的趋势的模拟情形。异丁烯分压依据本发明进行校正，该校正了的异丁烯分压趋势和异丁烯分压测量值 P_{iC4} (未校正)趋势被划在同一坐标系的趋势图上，如图 5 所示。从 P_{iC4} 测量值，聚合反应温度以及 C4 烃类进料混合物内的正丁烷、异丁烷、异丁烯、1-丁烯、顺式 2-丁烯、反式 2-丁烯等的浓度，计算
30 得到异丁烯分压校正值 $(P_{iC4})_c$ 。与 P_{iC4} 的测量值相比较，校正值 $(P_{iC4})_c$ 受 C4 烃类进料混合物内异丁烯浓度变化的影响程度大为降低。在 1999 年 4 月 2 日(此时的粘度值大约为 600Cst)至 1999 年 4 月

6日(漂移至大约450Cst后,此时的粘度值回归至大约为600Cst)之间, PiC_4 的测量值漂移幅度为+30%。它证实了基于保持异丁烯分压的工艺控制过程不能完全令人满意。作为比较,校正值(PiC_4)_c 漂移幅度仅为-10%。因此,基于保持异丁烯校正分压为恒定值的工艺控制过程给方法的稳定性带来更多的好处。

比较例3

就象比较例1,这个实例基于来源于聚异丁烯制造设备部分数据趋势,该聚异丁烯制造设备使用现有技术的保持异丁烯的分压恒定的相同工艺控制方法。催化剂和助催化剂以一定的速率通过进料管连续地导入,其中,每吨C4烃类进料混合物,催化剂和助催化剂加料量分别为0.63摩尔和3.18摩尔。运动粘度的目标值大约为250Cst。图6.c显示出两个时间段(1999年6月16日和1999年6月21日),PIB的平均粘度能保持在目标值250Cst附近。在此之间,粘度非常难于控制,因此在1999年6月18日,聚合反应温度从11℃降至10℃,如图6.a所示。为了使其粘度值回归至目标值250Cst,把异丁烯的分压从480Pa(1999年6月16日)降至350Pa(1999年6月21日),如图6.b所示。从这个实例可以很清楚地看出,基于保持异丁烯分压的工艺控制过程不能完全令人满意。

实施例4

这个实例基于使用与比较例3同样的趋势的模拟情形。异丁烯分压依据本发明进行校正,该校正了的异丁烯分压趋势和异丁烯分压测量值 PiC_4 (未校正)趋势被划在同一坐标系的趋势图上,如图7所示。用如实例2同样的方法计算异丁烯分压校正值(PiC_4)_c。与 PiC_4 的测量值相比较,校正值(PiC_4)_c 受聚合反应温度变化的影响程度大为降低。在1999年4月16日(此时的粘度值大约为250Cst)至1999年4月21日(经过许多天的漂移后,此时的粘度值回归至大约为250Cst)之间, PiC_4 的测量值漂移幅度为-25%。它再一次证实了基于保持异丁烯分压的工艺控制过程不能完全令人满意。作为比较,校正值(PiC_4)_c 几乎不怎么漂移。因此,基于保持异丁烯校正分压为恒定值的工艺控制过程给方法的稳定性带来更多的好处。

比较例5

就象比较例1和3,这个实例基于来源于聚异丁烯制造设备的数

据的趋势，该聚异丁烯制造设备使用现有技术的异丁烯的分压保持恒定的相同工艺控制方法。催化剂和助催化剂以一定的速率通过进料管连续地导入，其中，每吨 C4 烃类进料混合物，催化剂和助催化剂加料量分别为 0.46 摩尔和 2.4 摩尔。运动粘度的目标值大约为 2800Cst。

5 图 8. c 显示出两个时间段(1999 年 7 月 5 日 5:00 和 1999 年 7 月 6 日 19:00)，此时 PIB 的平均粘度能保持在目标值 2800Cst 附近。在此之间，粘度非常难于控制，因此如图 8. a 所显示的那样，大约在 1999 年 7 月 6 日 1:00，C4 烃类进料混合物的组成显著改变。为了使其粘度值回归至目标值 2800Cst，把异丁烯的分压从 2400Pa(1999 年 6 月 16

10 日)降至 1400Pa(1999 年 6 月 21 日)，如图 8. b 所示。从这个实例可以很清楚地看出，基于保持异丁烯分压的工艺控制过程不能完全令人满意。

实施例 6

这个实例基于使用与比较例 5 同样趋势的模拟情形。异丁烯分压

15 依据本发明进行校正，该校正了的异丁烯分压趋势和异丁烯分压测量值 $PiC4$ (未校正)趋势被画在同一坐标系的趋势图上，如图 9 所示。用如实例 4 同样的方法计算异丁烯分压校正值 $(PiC4)_c$ 。与 $PiC4$ 的测量值相比较，校正值 $(PiC4)_c$ 受聚合反应温度变化的影响程度大为降低。在 1999 年 7 月 5 日 5:00(此时的粘度值大约为 2800Cst)至 1999

20 年 7 月 6 日 19:00(经过许多天的漂移后，此时的粘度值回归至大约为 2800Cst)之间， $PiC4$ 的测量值漂移幅度为 -30%。它再一次证实了基于保持异丁烯分压的工艺控制过程不能完全令人满意。作为比较，校正值 $(PiC4)_c$ 几乎不怎么漂移。因此，基于保持异丁烯校正分压为恒定值的工艺控制过程给本方法的稳定性带来更多的好处。

25

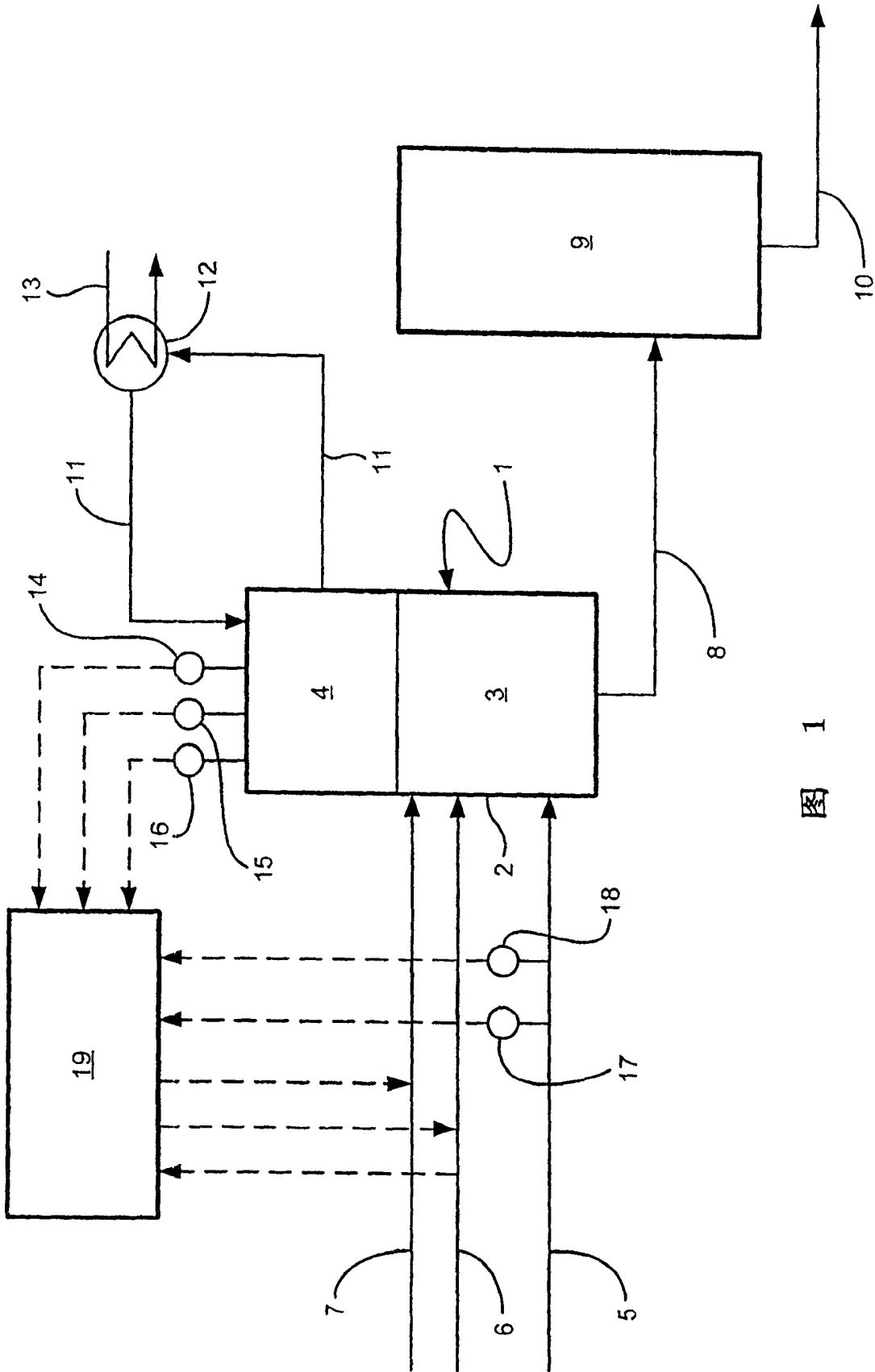


图 1

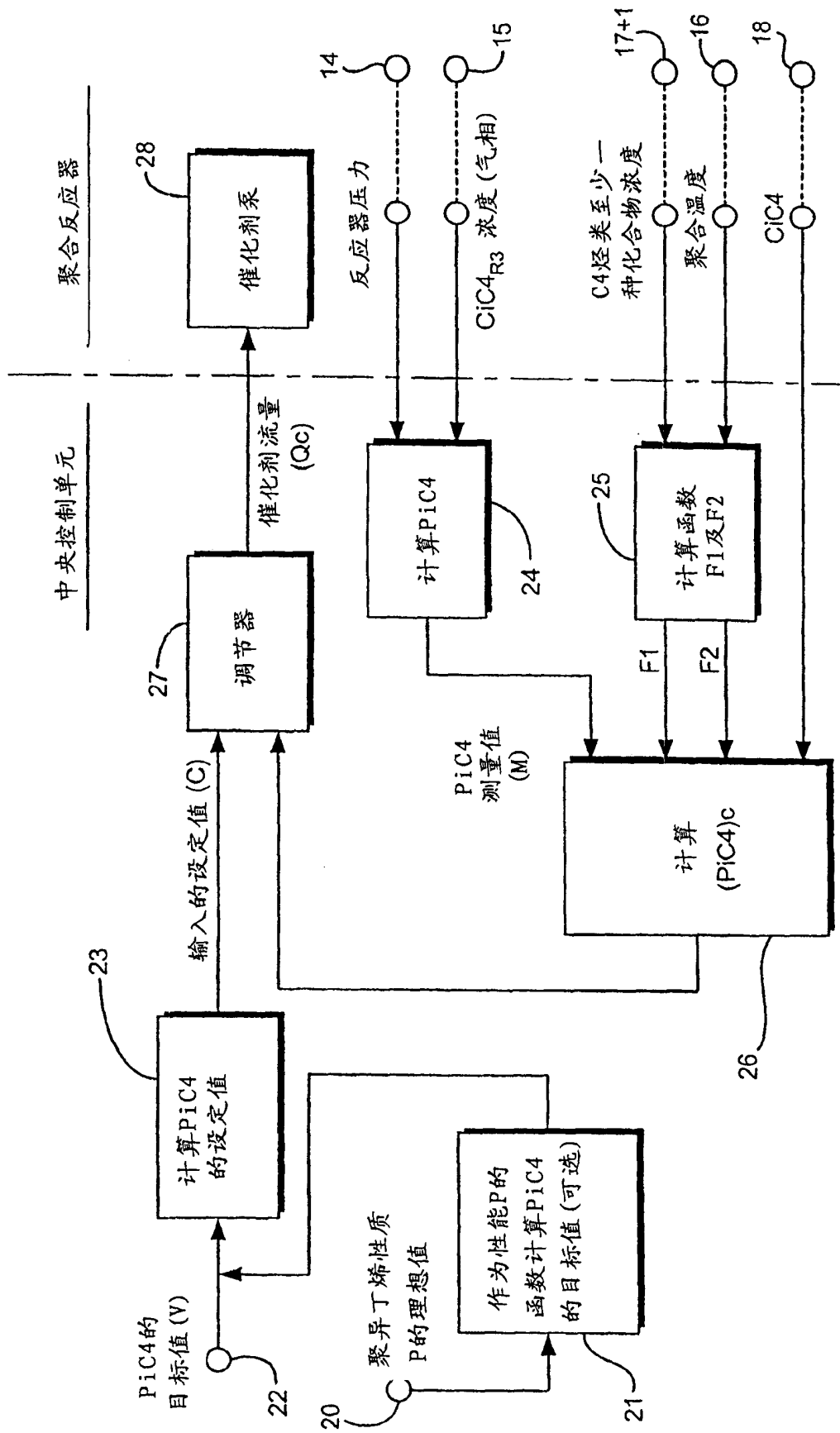


图 2

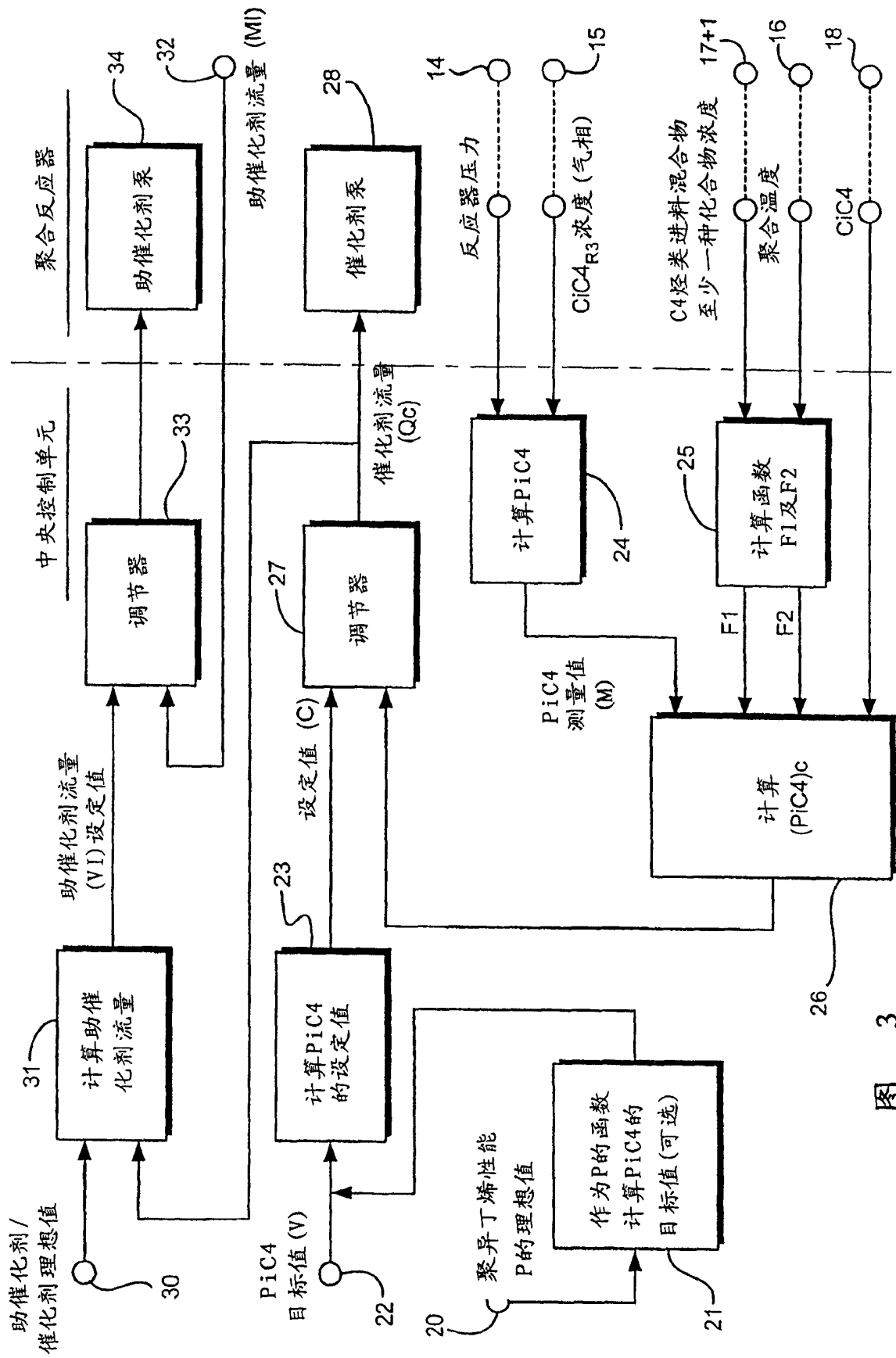


图 3

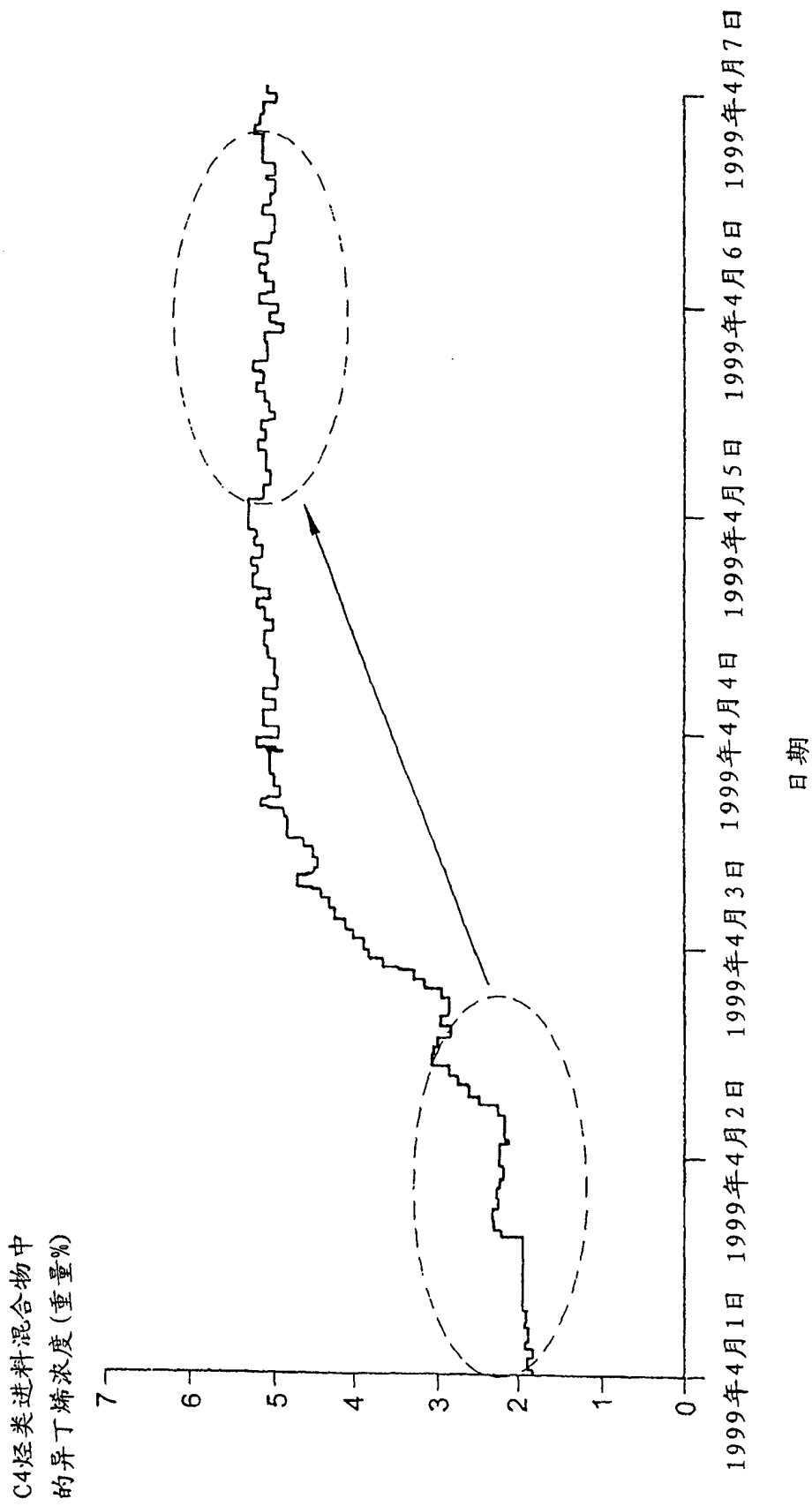


图 4a

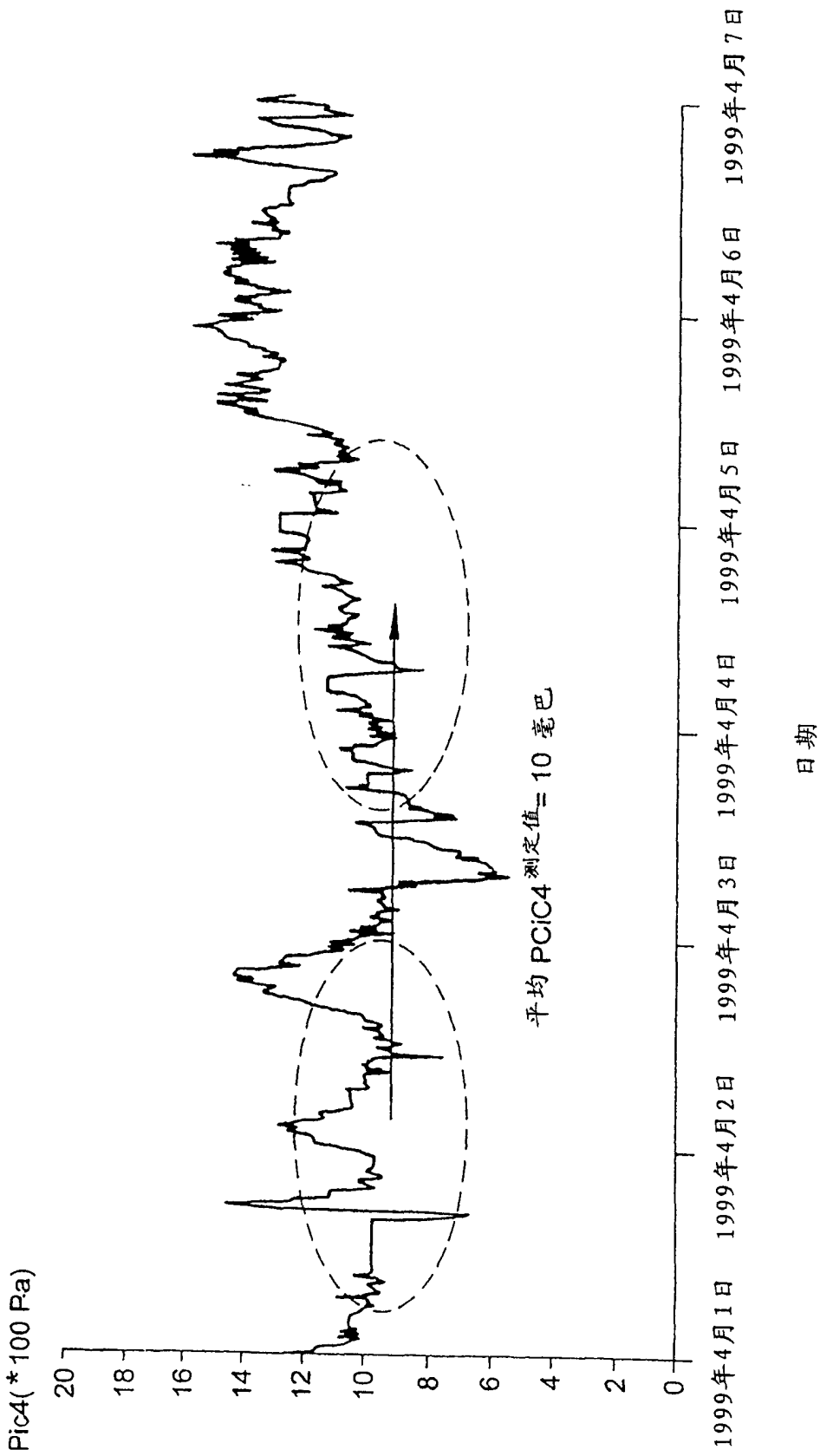


图 4b

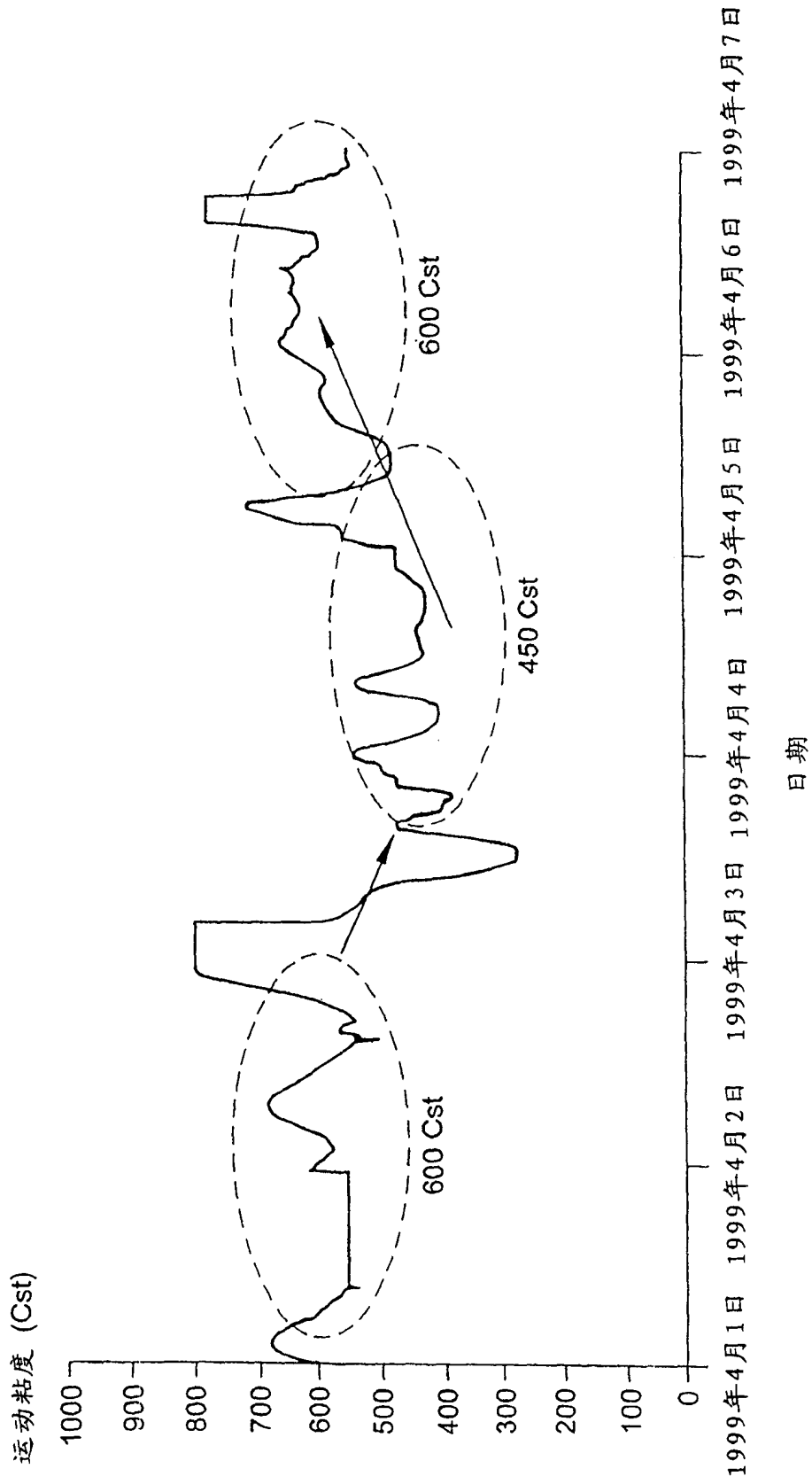


图 4C

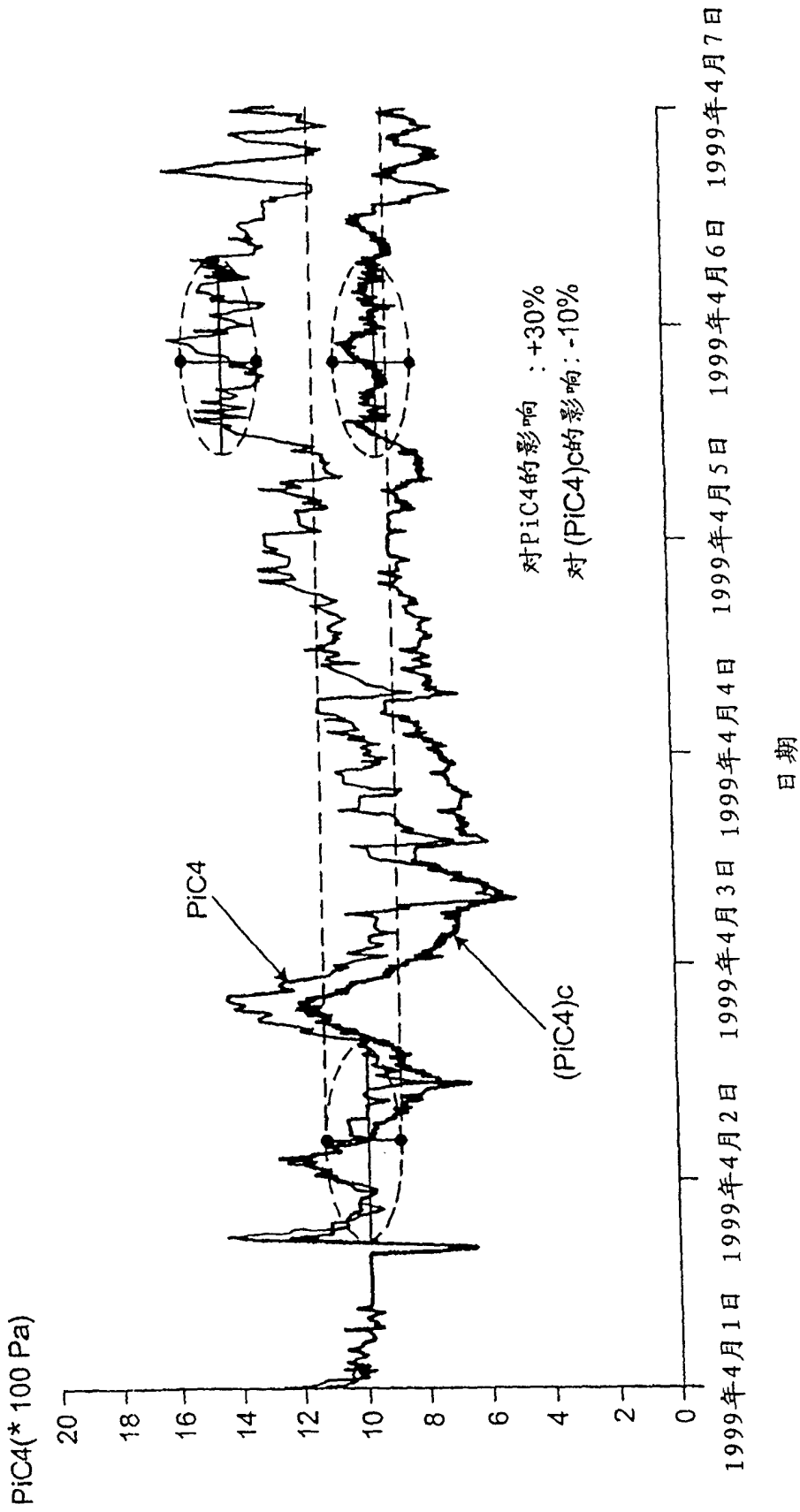


图 5

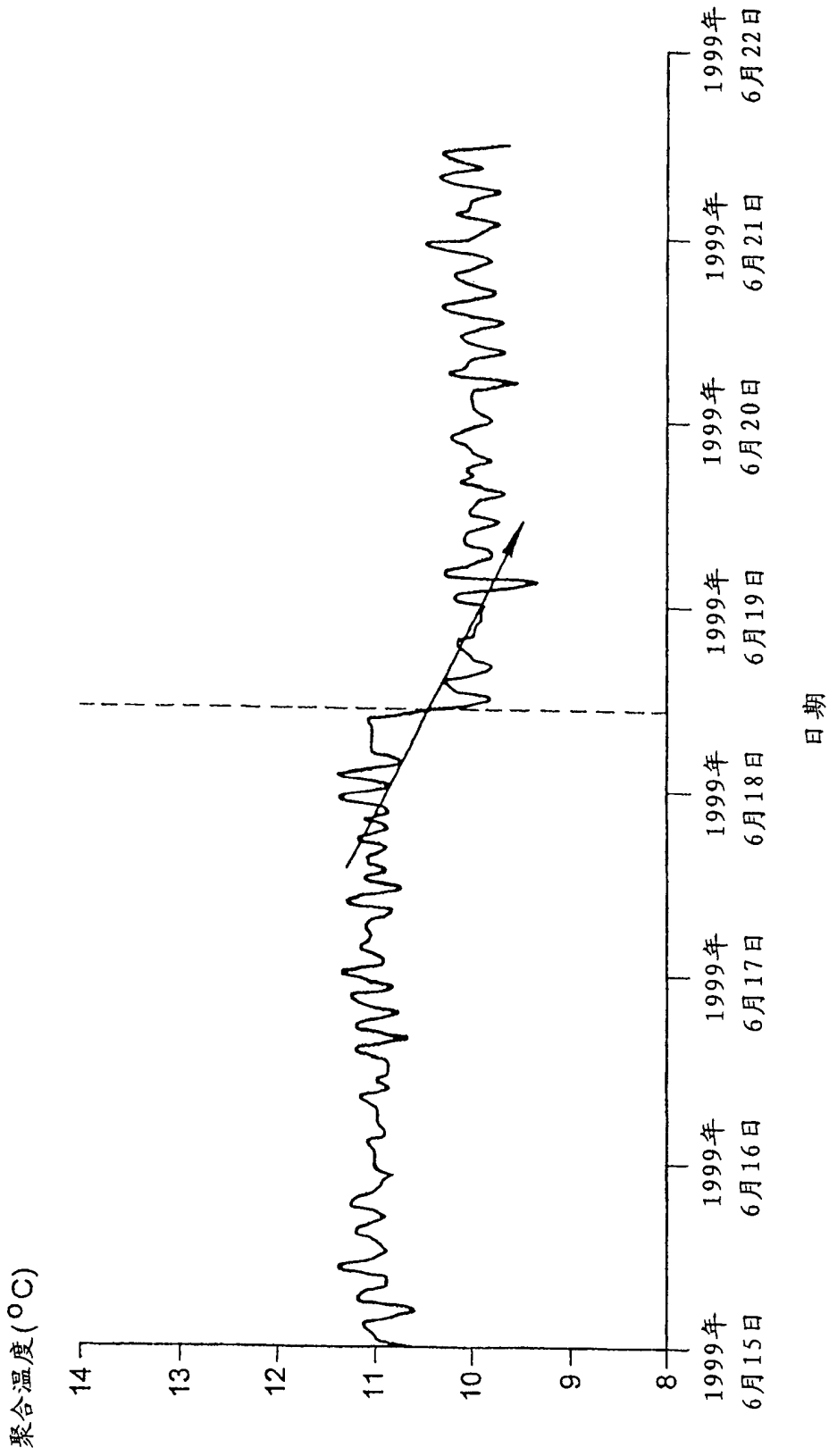


图 6a

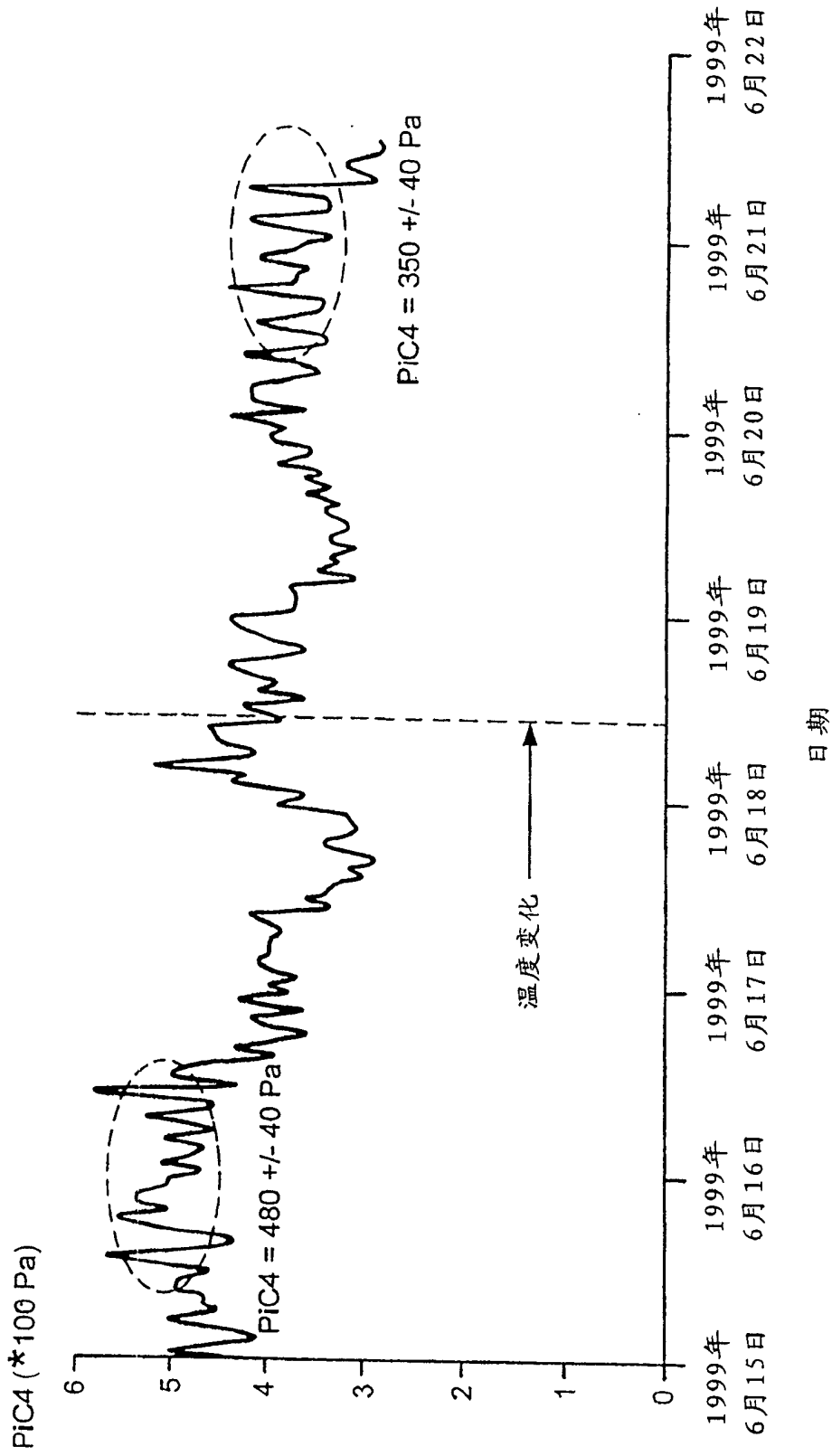


图 6b

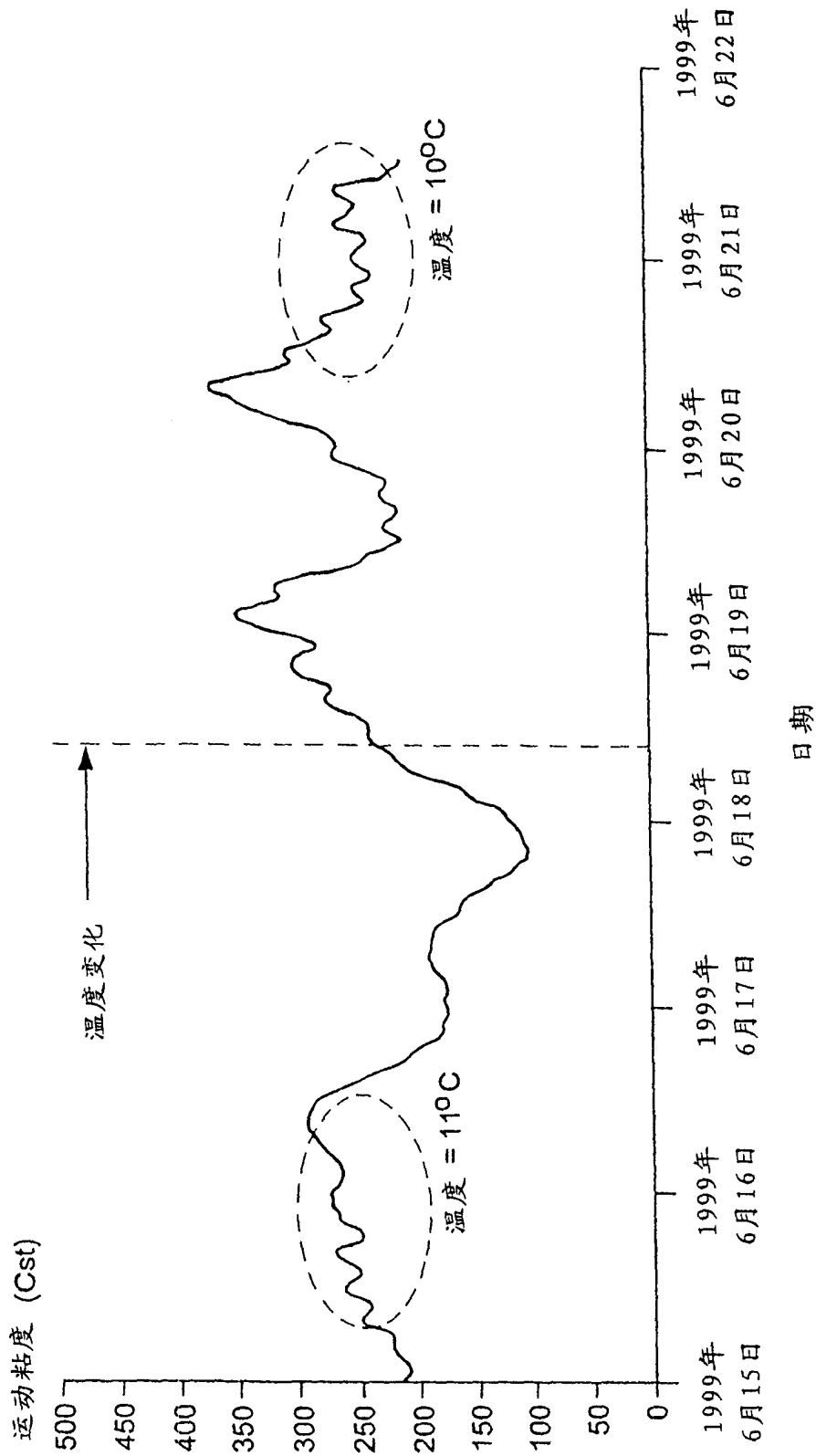


图 6c

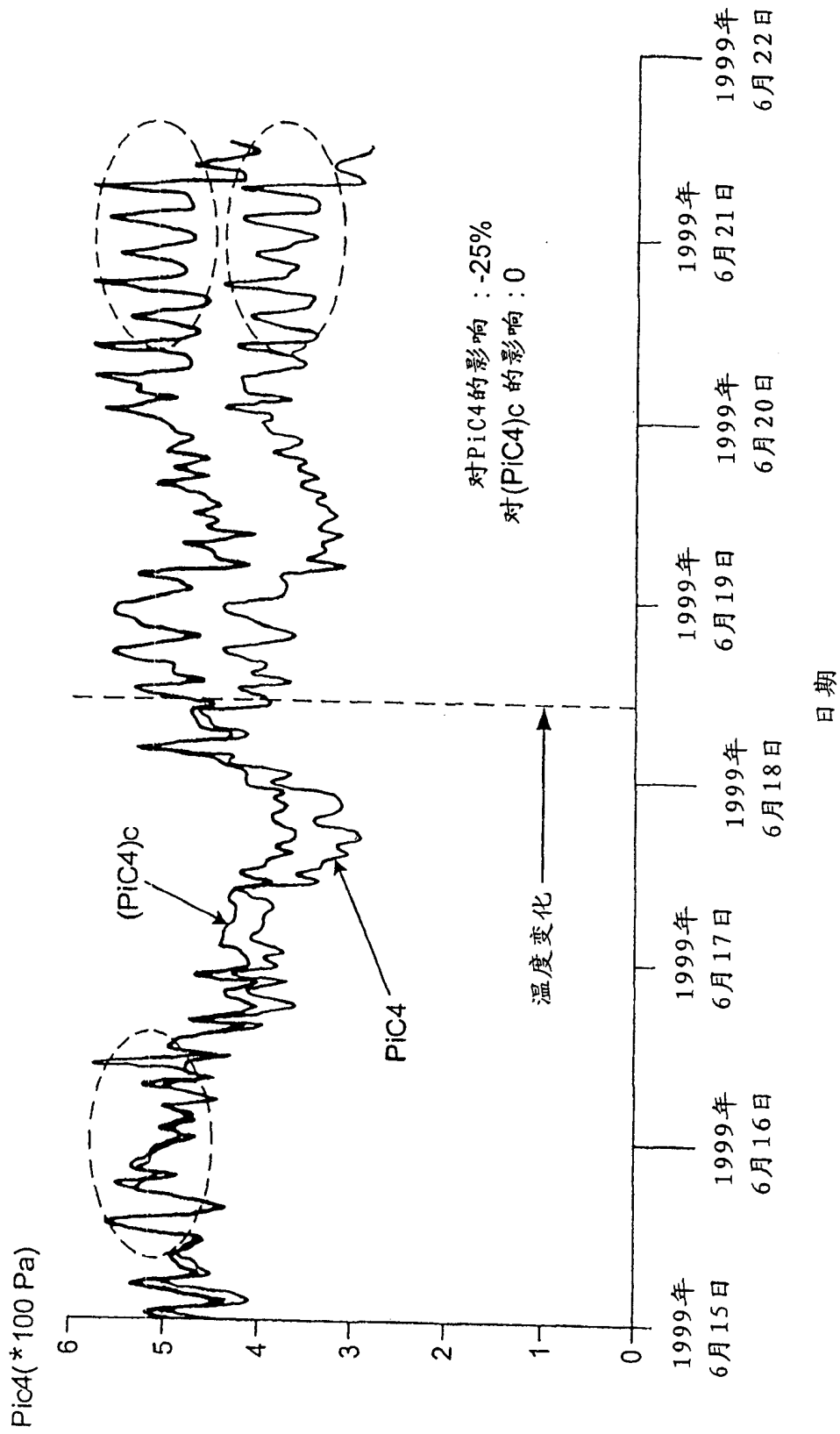
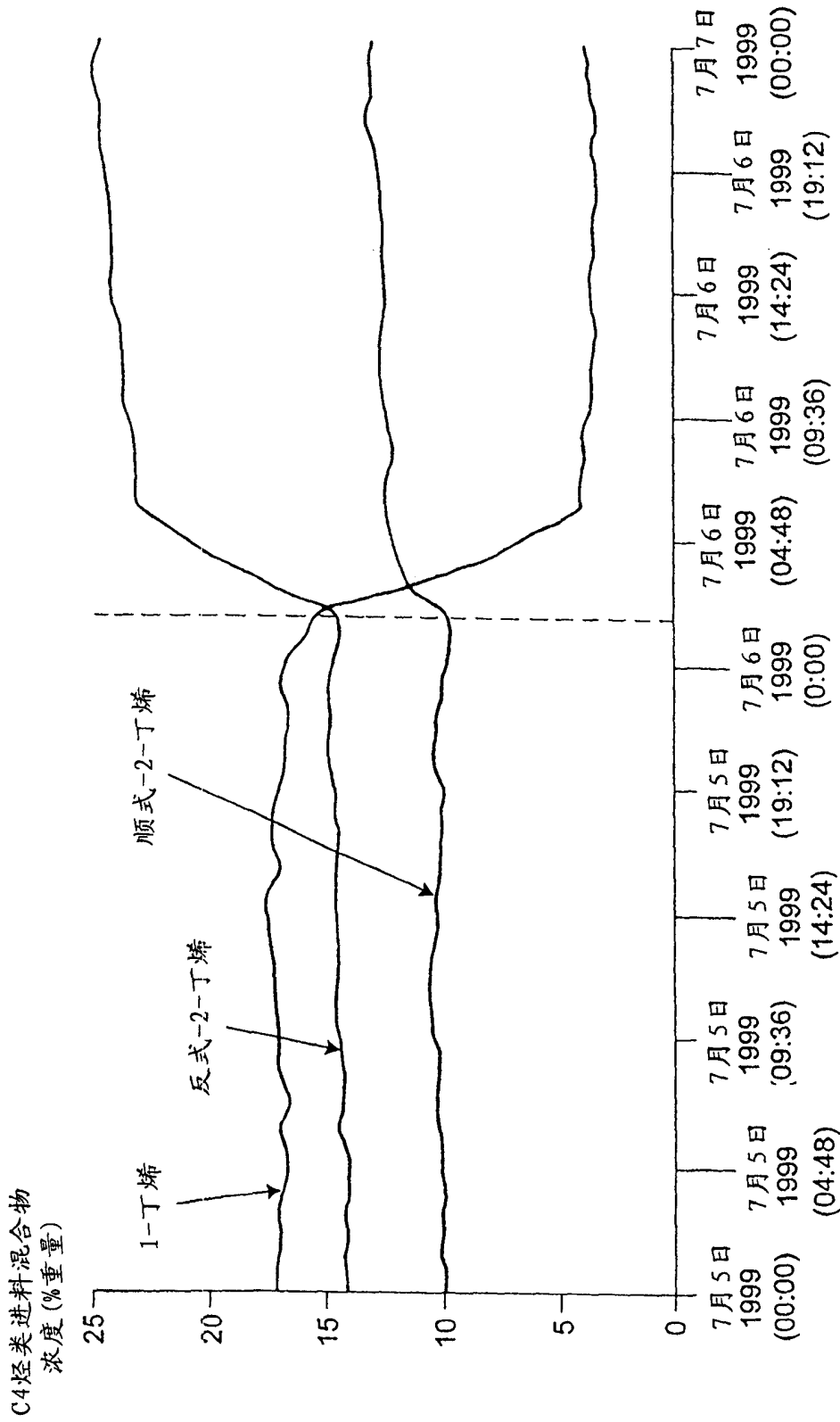
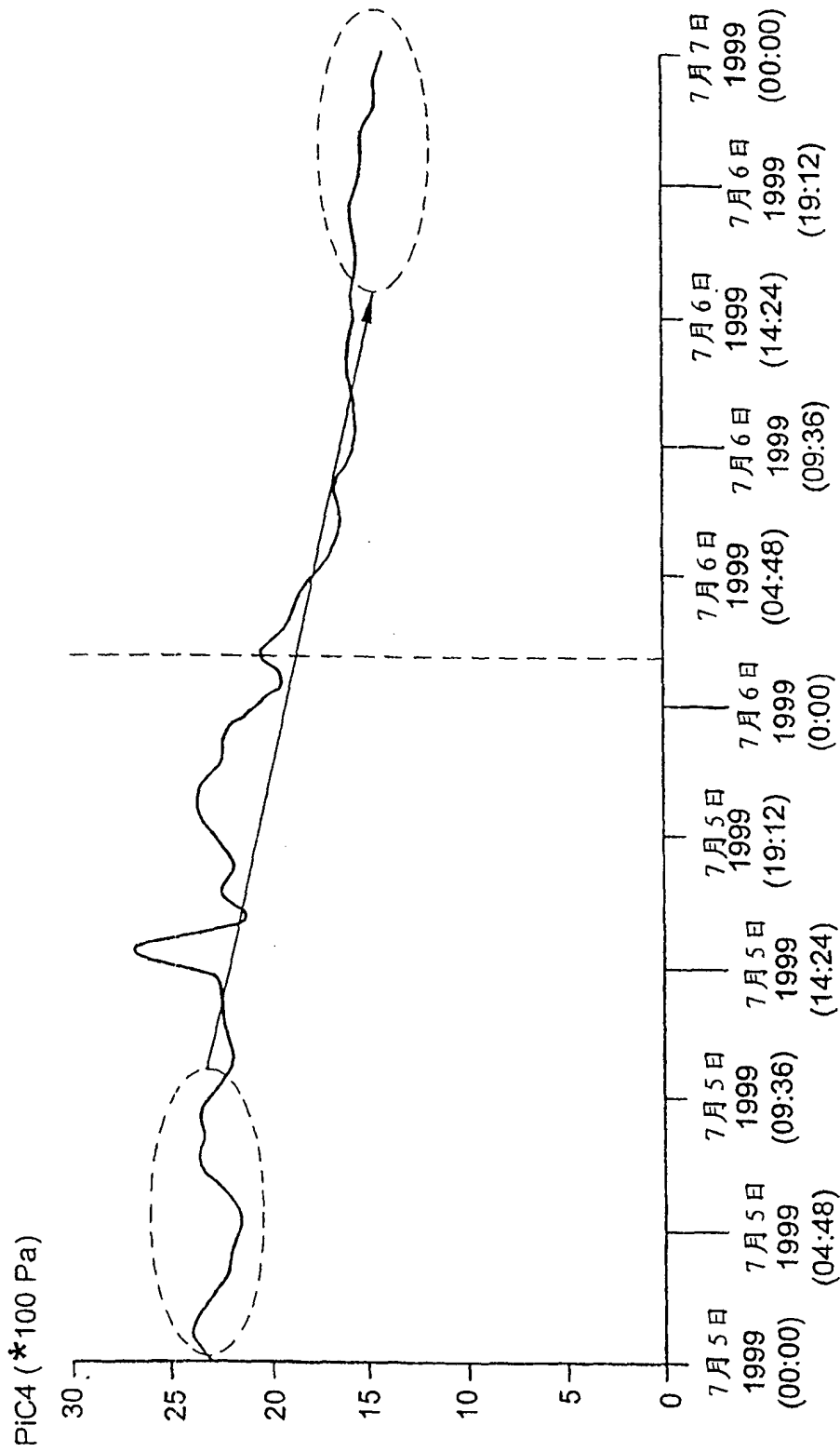


图 7



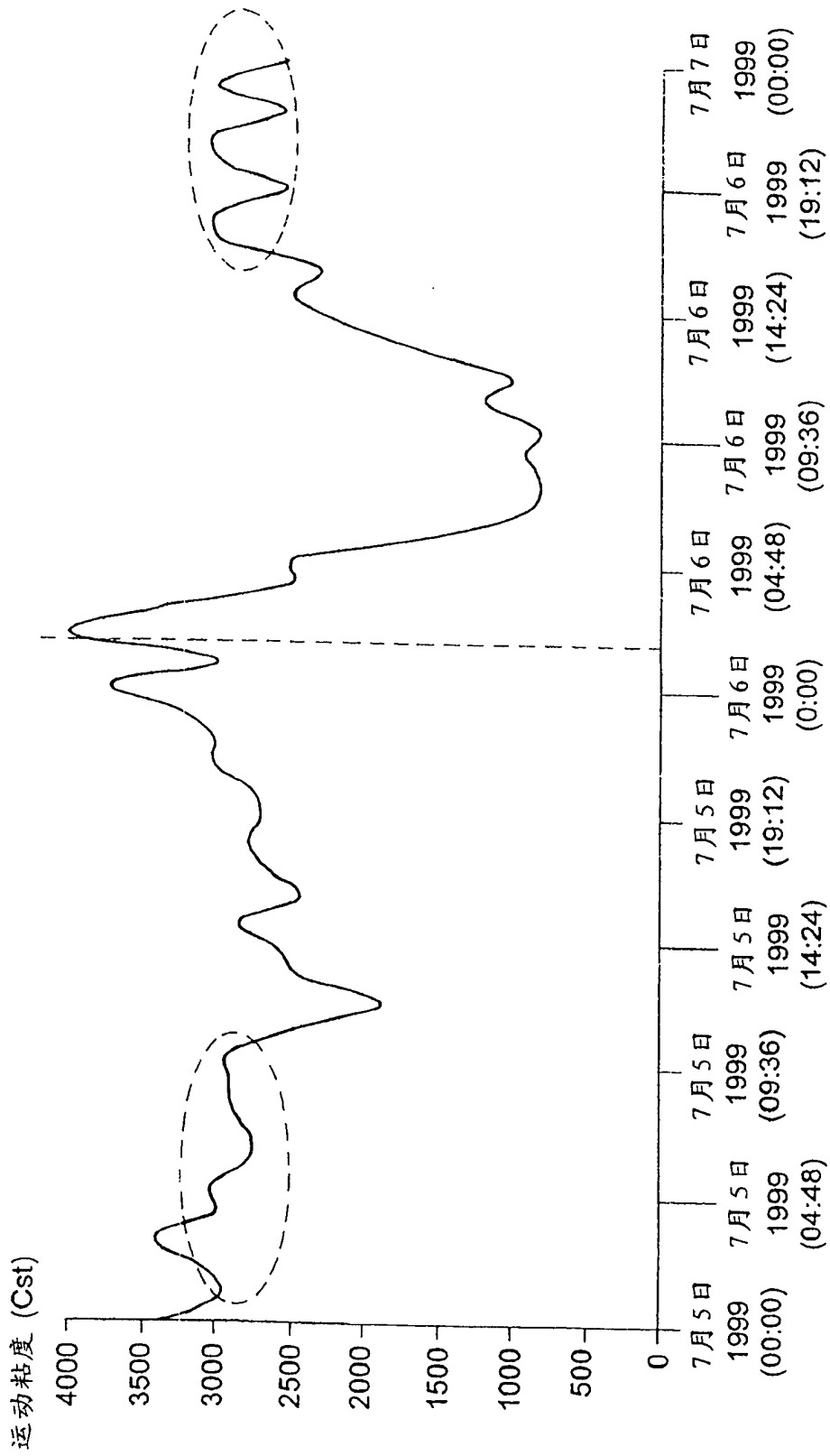
时间段(日期和时间)

图 8a



时间段 (日期和时间)

图 8b



时间段(日期和时间)

图 8C

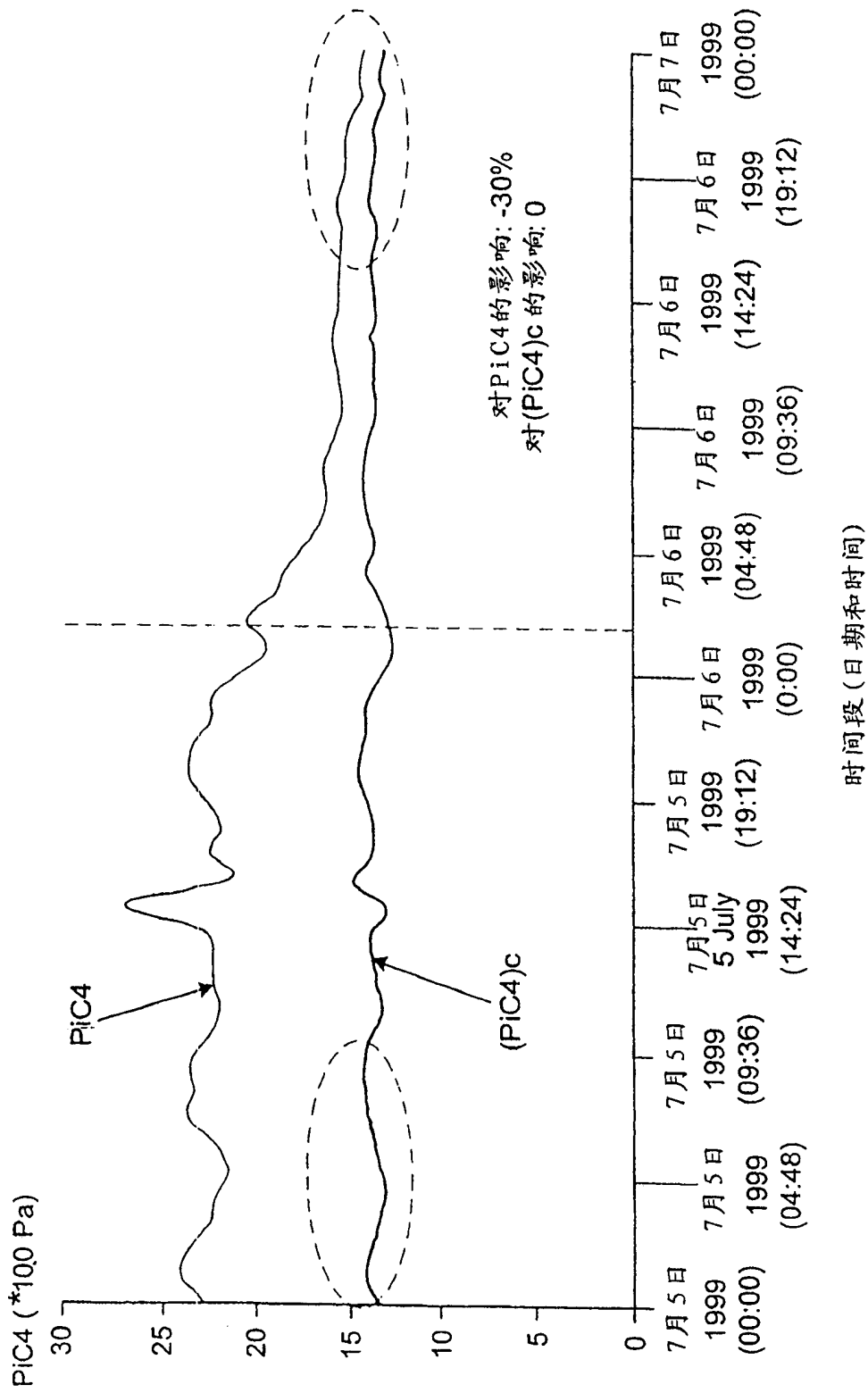


图 9