



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92104083.0

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C08G 67/02

[43] 公开日 1992年12月16日

[22] 申请日 92.5.27

[30] 优先权

[32] 91.5.29 [33] EP [31] 91201318.2

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 P·D·布耶辛格

I·林德霍特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 任宗华

说明书页数: 14 附图页数: 1

[54] 发明名称 一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的线形聚合物的制备方法

[57] 摘要

制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的线形交替聚合物的方法, 该方法采用使单体在一种稀释剂中于高温和压力下同一种催化剂相接触, 催化剂溶解于稀释剂中, 而生成的聚合物则形成悬浮液, 接触发生在由至少一个反应器和至少一个力学接触区组成的系统里, 力学接触区所含的悬浮液体积远少于反应器所含的悬浮液体积, 悬浮液流经力学接触区, 对在该区里分散在悬浮液中的聚合物颗粒施加高剪切作用力。

<21>

## 权 利 要 求 书

---

1. 制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的线形交替聚合物的方法,该方法采用使单体在一种稀释剂中于高温和压力下同一种催化剂相接触,催化剂被溶解于稀释剂,而生成的聚合物则形成悬浮液,接触发生在由至少一个反应器和至少一个力学接触区组成的系统里,力学接触区所含的悬浮液体积远少于反应器所含的悬浮液体积,悬浮液流经力学接触区,就对该区里分散在悬浮液中的聚合物颗粒施加高剪切作用力。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,接触区所含悬浮液的总体积同反应器所含悬浮液的总体积之比为1:500000~1:20。

3. 根据权利要求2的方法,其特征在于,接触区所含悬浮液的总体积同反应器所含悬浮液的总体积之比为1:50000~1:50。

4. 根据权利要求1~3任何一项的方法,其特征在于,力学接触区传送给聚合物悬浮液的机械功率以反应器所含聚合物悬浮液总体积为基准为2~40KW/m<sup>3</sup>。

5. 根据权利要求4的方法,其特征在于,力学接触区传送给聚合物悬浮液的机械功率,以反应器所含聚合物悬浮液总体积为基准为4~25KW/m<sup>3</sup>。

6. 按照权利要求1—5任何一项的方法,其特征在于,力学接

触区包含一种适合于使液体介质中的固体颗粒强烈混合,分散,均化,乳化和/或尺寸减少的装置。

7. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于,力学接触区由一种喷射混合喷嘴组成。

8. 根据权利要求 1~7 任何一项的方法,其特征在于,该系统包括两个或多个反应器,从第一反应器取出悬浮液在力学接触区经高剪切作用力之后排入第二反应器。

9. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于,聚合物在稀释剂中的悬浮液从反应器中抽出,并经过喷射混合喷嘴至少部分循环回反应器,同时喷射混合喷嘴通过其侧壁上至少一个开孔吸入一种或多种单体,而大部分悬浮液从系统中取走,在该系统中,反应器在其顶部装有喷射混合喷嘴,聚合物在稀释剂中的悬浮液从反应器底部取出,并至少部分经喷射混合喷嘴顶部通过它喷射入反应器的上层。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,聚合物在稀释剂中的悬浮液在循环入喷射混合喷嘴时经冷却或加热,其特征还在于,在该反应器里,聚合物在稀释剂中的悬浮液液面以上有一个包含一种或多种单体的气罩,喷射混合喷嘴在悬浮液液面以下排料,含有单体的气体混合物从气罩中抽出并循环入喷射混合喷嘴侧壁上的开孔。

11. 根据权利要求 10 的方法,其特征在于,聚合物在悬浮液中

的浓度为 5~60% (重量), 每小时循环的悬浮液体积同反应器体积之比为 2~100, 悬浮液在系统里平均停留时间为 1~30 小时。

12. 按照权利要求 1—11 任何一项的方法, 其特征在于, 该催化剂含有一种 VIII 族金属。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其特征在于, 该催化剂含有 VIII 族金属的钨, 除了这种金属以外, 催化剂还含有一种通式为  $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$  的磷二齿配位体, 式中  $R^1$  分别代表任意被极性基团取代的烷基,  $R$  为一个两价有机桥基, 桥基至少含两个碳原子, 催化剂还含有一种  $PKa < 6$  的酸的阴离子。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 各  $R^1$  代表在相对于磷原子邻位上含至少一个烷氧取代基的芳烃基。

15. 根据权利要求 13 或 14 的方法, 其特征在于, 该催化剂含有磷二齿配位体, 其用量为 0.75~1.5 摩尔/摩尔 VIII 族金属, 还含有  $PKa < 6$  的一种酸的阴离子, 其用量为 2~50 摩尔/摩尔 VIII 族金属。

16. 根据权利要求 1—15 任何一项的方法, 其特征在于, 烯属不饱和化合物用的是烃类诸如乙烯或丙烯与另一种烯属不饱和烃诸如丙烯的混合物。

17. 根据权利要求 12~16 任何一项的方法, 其特征在于, 每摩尔待聚合的烯属不饱和化合物, 所用的含 VIII 族金属的催化剂量含有  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  摩尔 VIII 族金属, 该方法在以下条件下完成: 聚合

温度为 30~130℃, 压力为 5—100 巴, 烯属不饱和化合物同一氧化碳的摩尔比为 5 : 1~1 : 5, 稀释剂为低级脂肪醇。

# 说 明 书

---

## 一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物 的线形聚合物的制备方法

本发明涉及一种制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的聚合物的方法。

涉及的聚合物是线形交替聚合物,即是其中起源于一氧化碳的单元和起源于烯属不饱和化合物的单元基本上以交替的次序存在的线形聚合物。这类聚合物可以通过使单体在稀释剂存在下于高温和压力下同催化剂相接触来制取,聚合物在稀释剂中是不溶的或基本上不溶的,因此聚合物在稀释剂中形成悬浮液。

几年来,申请者对这种聚合物的制备已进行了广泛的研究。最初,工作基本上朝着催化剂的改进。研究所需要的实验大体上在所含稀释剂少于1kg的小反应器中进行。为了确保反应组分充份混合,这些反应器装有搅拌装置。搅拌速度很随意地固定在较高水准上。鉴于小反应器的搅拌价格较低,以前对于采用较慢的搅拌是否可能达到相同或基本上相同的聚合结果这个问题没有给予注意。

为了朝着工业规模制备聚合物,有些聚合实验有时在含有超过10kg稀释剂的较大反应器中进行。采用这些反应器,以及尺寸更大

地采用含超过 1000kg 稀释剂的工业规模反应器时,这类反应器中牵涉到搅拌的花费便起重要的作用。

在从小反应器改换成含超过 10kg 稀释剂的较大反应器之前,如寻找采用后面一类反应器时由搅拌装置传送到聚合物悬浮液的功率(为简单起见,下文称作“功率密度”,以  $KW/m^3$  表示)同具体反应器所含悬浮液体积以及聚合结果之间存在的关系进行了研究。结果发现,对于一台几何形状适合于均化悬浮液的带搅拌反应器,使聚合速率达到最大值的约 90% 的功率密度低于  $0.5KW/m^3$  (千瓦/米<sup>3</sup>)。

由于在含有超过 10kg 稀释剂的反应器中没有迹象表明得以大于  $0.5KW/m^3$  的功率密度进行聚合,所以在从小反应器更换成含有超过 10kg 稀释剂的较大反应器之后,就采用功率密度不大于  $0.5KW/m^3$ 。

如今已经发现,在含在超过 10kg 稀释剂的反应器中制备交替聚合物时,聚合物的堆积密度主要取决于制备中所用的功率密度。还发现,当采用高功率密度时,可制得堆积密度高的聚合物。

另外又发现,通过经由至少一个力学接触区给含有聚合物颗粒的悬浮液施加作用力,可以将这样高的功率密度传送给反应混合物。

本说明书因此涉及一种制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的线形交替聚合物的方法,该方法采用使单体在稀释剂存在下于高温和压力下同一种催化剂相接触,催化剂溶解于稀释剂中,而

生成的聚合物则形成悬浮液,接触发生在由至少一个反应器和至少一个力学接触区组成的系统里,力学接触区里所含的悬浮液体积远少于反应器里所含的悬浮液体积,悬浮液流经力学接触区,在该区里所含的悬浮液中分散的聚合物颗粒就承受有高的剪切力。

专于此行的读者会知道,堆积密度是由聚合反应器制得的聚合物粉末的最重要性能之一。堆积密度对交替聚合物的制备,精制,储存,运输以及加工都起重要的作用。在聚合物制备中,堆积密度决定了一定反应器体积所能制得的聚合物的量。在聚合物精制,诸如过滤,洗涤和干燥中,粘附的液体量主要取决于聚合物的堆积密度。至于涉及到运输和储存,规律是,聚合物的堆积密度越高,它们所含具有的流动性便更有吸引力,它们所占有的空间也越小。至于说到将聚合物加工为成品,为使它们适合于在通常的装置中进一步加工,堆积密度高的聚合物粉料可以不需要加以压塑。

据推测,在稀释剂中形成的固体聚合物颗粒在反应器中是以杂乱的方向增长而不是形成有规则的球形颗粒。因此它们的形状不规则,这意味着它们的表面积大于同等重量球形颗粒的表面积。这就形成“松软”的产物,即堆积密度低的产物。本发明因此带来的是,使基本上每个不规则形状的颗粒遭受比其附聚力大的机械作用力,由此使不规则的“尖端”等破碎而变成更规则(球形)的颗粒形状。换句话说,绝大部分的固体聚合物颗粒的比表面积(每单位重量的表面积)减少了,本文所用的措词“绝大部分的固体聚合物颗粒”是指至少



50%，更佳者为至少 90%。

对反应器中任何常规的搅拌器来说，力学接触区可以是补充性的，也可以是代替常规搅拌器。不言而喻，本发明之前，较大的反应器中没有鼓励把任何搅拌器的功率密度调定在比达到反应物良好混合（由反应速度测定）所需要的更高的水准上。因此，至今由搅拌器做功的功率密度不足以使聚合物颗粒的表面积达到明显的减少。

力学接触区是反应容器内部或外部系统的一部分，含聚合物颗粒的悬浮液流经该部分，该部分的体积远小于反应器里所含悬浮液的体积。在力学接触区内，聚合物颗粒施加着高剪切作用力。该区所含的悬浮液的总体积宜不到反应器内所含悬浮液总体积的 10%。前者同后者所含悬浮液的总体积之比最好约为 1：500000~1：20，又以 1：50000~1：50 为佳。力学接触区宜是系统的一部分，含催化剂的稀释剂在该系统里通过机械的方法同反应器系统里别的部分生成的聚合物颗粒接触，也可随意同单体原材料相接触。

在力学接触区施加着高剪切力的悬浮液可以是已经从反应器之一取出的悬浮液，在通过力学接触区后可流注入同一反应器。如果系统由两个或更多个反应器组成，悬浮液从第一反应器取出在力学接触区遭受高剪切作用力后使悬浮液流注入第二反应器会是有益的。后一种情况在连续法中尤其有利。

如上所述，按照本发明的聚合方法，施加给聚合物悬浮液的剪切作用力应该是高的。从中间试验工厂的试验结果已经发现，如果在力

学接触区传送给聚合物悬浮液的机械功率在  $0.25\sim 50\text{KW}/\text{m}^3$  范围(以反应器所含聚合物悬浮液总体积为基准),则能得到很好的聚合结果,优选的范围为  $2\sim 40\text{KW}/\text{m}^3$ ,又以  $4\sim 25\text{KW}/\text{m}^3$  为更佳。

力学接触区宜包含一种适合于使液体介质中的固体颗粒强烈混合,分散,均化,乳化和/或尺寸减少的装置,诸如(锯齿形,胶体或金刚砂盘)转动叶片装置,球磨机,棒磨机,螺杆泵,或喷射混合喷嘴。采用喷射混合喷嘴已获得良好的结果。

喷射混合喷嘴宜制成文氏管(能见 *J. H. Perry* 的“*Chemical Engineers' Handbook*”,第3版,1953年,第1285页,图61),优选制成喷射混合器(参见 *J. H. Perry*,“*Chemical Engineer's Handbook*”,第3版,1953年,第1203页,图2以及 *R. H. Perry & C. H. Chilton* 的“*Chemical Engineers' Handbook*”,第5版,1973年,第6—15页,图6~31),或最优选制成喷水喷射器(参见 *G. G. Brown* 等人的“*Unit Operations*”,第4版,1953年,第194页,图210)。

在一个优选的实施方案中,该方法采用一种喷射混合喷嘴来加以实施,此时聚合物在稀释剂中的悬浮液从反应器中抽出,并经过喷射混合喷嘴至少部分循环回反应器,同时喷射混合喷嘴通过其侧壁上,至少一个开孔吸入一种或多种单体,而大部分悬浮液则从系统中取走。已经发现,使悬浮液再循环并再通过力学接触区,受力的固体聚合物颗粒长成比较规则的形状。

虽然喷射混合喷嘴可以放置在反应器壁的任何地方,不过当喷嘴安放在反应器顶部而聚合物颗粒在稀释剂中的悬浮液从反应器底部取出时,可以得到很好的聚合结果。因此,反应器最好在其顶部装置一个喷射混合喷嘴,而聚合物在稀释剂中的悬浮液宜从反应器底部取出。悬浮液至少部分经喷射混合喷嘴顶部通过它喷射入反应器的上层,单体通过喷射混合喷嘴的侧壁上一个或多个开孔被吸入喷嘴。

本发明方法为了达到聚合物的高生产效率,悬浮液的聚合物浓度应尽可能高。另一方面,每立方米悬浮液所含聚合物的量受实际使用的限制;聚合物浓度太高时悬浮液无法用淤浆泵循环而且再也不能通过喷射混合喷嘴。悬浮液的聚合物浓度宜保持在至少5%(重量)的大小,至多60%(重量)。

为了达到足够高的生产率,反应混合物在反应器应停留一段时间。已经发现,悬浮液在反应器中的停留时间宜为1~30小时。

悬液液在反应器中优选的停留时间以及悬浮液通过喷射混合喷嘴的优选线速度一起决定了每小时循环的悬浮液体积同反应器体积的比值,该比值宜为2~100。

聚合反应略有放热,如果在较小规模进行聚合,反应器外表面同其体积之比会使得通过反应器壁损失的热比由反应生成的热更多。因此,聚合物在稀释剂中的悬浮液在循环入喷射混合喷嘴时,如果该过程在较小的系统中运转,悬浮液则宜加热。另一方面,如果以

较大的规模运转,由聚合反应产生的热要比通过装置器壁损失的热更多。因此,在那种情况下,聚合物在稀释剂中的悬浮液循环喷射入反应器之前宜加以冷却。

鉴于实施的原因,本方法中反应器不宜完全充满悬浮液,其结果是反应器上层悬浮液一定液面高度以上存在一个会有一种或多种待聚合单体的气罩。其体积不超过反应器体积的40%。

喷射混合喷嘴可以喷入反应器悬浮液面以上或以下。为了使污垢减至最小程度,优选的方法是喷入悬浮液的液面以下。

含有待聚合单体的气体混合物从气罩经反应器壁排出并循环入喷射混合喷嘴侧壁的开孔,同时往循环的气体混合物中加入含单体的新鲜喂料。按照这种方法,通过喷射混合喷嘴吸入的气体重量要比没有从气罩循环单体的情况提高。由于喷射混合喷嘴及反应器中分散的气体重量的增加,改善了反应条件,导致较高的聚合物堆积密度。

单体从气罩循环入喷射混合喷嘴的另一个优点是,按照这种方法,通过在反应器外部热交换器中冷却或加热气体混合物,可以有利地控制反应器的温度。

如果含单体的新鲜的喂料在它被冷却或加热之前加入循环气体混合物,又可进一步改进反应器温度的控制。

如上所述,反应温度也可通过冷却或加热循环的悬浮液流来控制。不过,优选的方法是仅在运转中通过加热或冷却循环气体流来控制。

制反应温度。

本发明的方法可以间歇式或连续式运转，优选的是后一种方法。

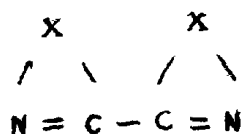
连续法中，部分悬浮液不断从运转系统中取走，稀释剂同聚合物分离。稀释剂中余下的催化剂宜脱除后加入新鲜催化剂再循环入系统。所得聚合物为本方法的最终产物。

从系统中取出的悬浮液的体积适宜在  $0.03\sim 1.0\text{m}^3$  (每小时，每  $\text{m}^3$  反应器悬浮液体积) 范围。

已知用间歇法制备所述聚合物中，反应器的污垢可以在单体同催化剂接触之前悬浮一种聚合物的稀释剂液来除掉，该聚合物具有与要制备的聚合物大致相同的组成，其用量按公式  $a \geq 100 \times b \times c$  计算，式中  $a$  指每升稀释剂中聚合物的克数， $b$  指聚合物的平均颗粒度的米数， $c$  指聚合物的堆积密度数 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )。如果按本发明制备聚合物是以间歇法实现，同样优选利用该结论。

本发明方法所用催化剂能以一氧化碳和一种或多种烯属不饱和化合物的混合物作原料，催化生成上述线形交替聚合物。适合于本发明用途的催化剂尤其是包含VIII族金属的那些催化剂。本专利说明书中，VIII族金属是指贵金属钌，铑，铂，铱，铱和铂以及铁属金属铁，钴和镍。优选采用含VIII族金属的钌，镍或钴的催化剂。尤其优选VIII族金属钌的催化剂。如果本发明方法所用催化剂含有VIII族金属，它们优选以羧酸盐的形式尤其是醋酸盐的形式引入催化剂。

除VIII族金属以外,这种催化剂宜含有一种二齿配位体,该配位体通过两个含磷,含氮或含硫的齿基同VIII族金属能形成络合物。如果采用氮二齿配位体的话,优选的是通式如下的化合物:



式中  $x$  代表桥上含三个或四个原子的有机桥基,其中至少两个是碳原子,诸如 2,2'-联吡啶和 1,10-二氮杂菲。如果采用的是硫二齿配位体,优选采用通式为  $R^1S-R-SR^1$  的化合物,式中  $R^1$  代表任选的极性取代烃基,  $R$  为一个二价有机桥基,桥基中至少有两个碳原子,诸如 1,2-双(乙硫基)乙烷和顺式-1,2-双-(苄硫基)乙烷。优选采用的是通式为  $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$  的磷二齿配位体,式中  $R$  和  $R^1$  的含意同上。另外,还优选采用下面这类磷二齿配位体,其中  $R^1$  代表在相对磷原子邻位上含至少一个烷氧基的芳烃基。很适合本发明用途的一种化合物是 1,3-双[双(2-甲氧基苯基)磷基]丙烷。

如果在催化剂中用的是氮或硫二齿配位体,其优选用量为 0.5~100 摩尔/摩尔 VIII 族金属,又以 1-50 摩尔为佳。当用的是磷二齿配位体,其优选用量为 0.5~2 摩尔/摩尔 VIII 族金属,又以 0.75~1.5 摩尔为佳。

除 VIII 族金属和磷,氮或硫二齿配位体以外,该催化剂还优选含有  $PKa < 6$  的一种酸的阴离子, $PKa$  以  $< 4$  为佳,又以  $< 2$  为更佳。 $PKa$

$<2$  的合适的酸的例子是磺酸, 诸如对甲苯磺酸, 以及卤代羧酸, 诸如三氟乙酸。  $PKa < 6$  的一种酸的阴离子在催化剂中能以酸的形式和/或非贵重的过渡金属的盐诸如铬盐或铁盐的形式引入。催化剂所含的阴离子量优选为 1~100 摩尔/摩尔 VIII 族金属, 又以 2~50 摩尔为更佳。

除了以上所称的三组分为主要成分的催化剂以外(即 a) 一种 VIII 族金属化合物, b)  $PKa < 6$  的一种酸或其非贵重的过渡金属盐, c) 带有两个含磷, 含氮或含硫齿基的一种二齿配位体), 也可以采用相应的以两组分为主要成分的催化剂, 方法是将 a) 和 b) 组分结合在一起, 诸如采用三氟醋酸钨或对甲苯磺酸钨, 或者是将 b) 和 c) 组分结合在一起, 诸如采用邻-(二苯基膦基) 苯磺酸或 3-(二苯基膦基) 丙磺酸。

为了提高含 VIII 族金属的催化剂的活性, 还可以往其中加入一种有机氧化剂, 例如醌, 诸如 1,4-醌, 或一种硝基化合物。1,4-苯醌和 1,4-萘醌十分适合此项用途。有机氧化剂的用量优选为 5~5000 摩尔/摩尔 VIII 族金属, 又以 10~1000 摩尔为更佳。

采用本发明方法能同一氧化碳聚合的烯属不饱和化合物有只含碳和氢的化合物以及除碳和氢以外还含有一个或多个杂原子的化合物。本发明方法优选用于制备一氧化碳和一种或多种烯属不饱和烃的聚合物。这类合适的烃单体是乙烯, 丙烯, 1-丁烯, 1-己烯, 1-辛烯, 苯乙烯, 环戊烯, 降冰片烯以及二环戊二烯。本发明方法尤其适

用于制备一氧化碳和乙烯的共聚物以及一氧化碳和乙烯和一种  $\alpha$ -烯烃尤其是丙烯的三元共聚物。

聚合物的制备在稀释剂中进行, 催化剂溶解于稀释剂而生成的聚合物不溶或基本上不溶于稀释剂, 由此形成悬浮液。低级脂肪醇尤其是甲醇很适合作稀释剂。

本发明方法中催化剂组合物的用量可在很宽的范围变化。当采用含VIII族金属的催化剂时, 其用量优选为每摩尔待聚合的烯属不饱和化合物所用催化剂组合物含  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  摩尔VIII族金属, 又以含  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  摩尔为更佳。

本发明方法优选在  $25 \sim 150^\circ\text{C}$ , 压力为 2—150 巴下进行, 又以  $30 \sim 130^\circ\text{C}$ , 压力为 5—100 巴为更佳。烯属不饱和化合物相对于一氧化碳的摩尔比优选为 10:1—1:10, 又以 5:1—1:5 为佳。本发明方法宜在含有超过 1000kg 稀释剂的反应器中进行。

下面将借助附图来举例说明本发明, 此图决不是用来限制本发明。

催化剂在稀释剂中的溶液经管线(1)进入管线(2), 聚合物在稀释剂中的悬浮液通过该管线(2)循环入喷射混合喷嘴(3)。悬浮液通过喷嘴(3)侧壁的一个或多个开孔吸入由待聚合单体(如 CO 和  $\text{C}_2\text{H}_4$  组成的气体, 该气体经管线(4)引入喷嘴(3)。新鲜单体经管线(5)引入管线(4), 来自反应器上部(7)气罩(6)的未聚合的单体通过该管线循环, 反应器下部含有聚合物在稀释剂中的悬浮液(8)。图中



虚线(9)标明了悬浮液(8)在反应器(7)中的液面位置。

利用热交换器(10)的加热或冷却,通过管线(4)的气体混合物保持在正确的操作温度。新鲜单体和循环单体的混合物以及聚合物在稀释剂中的循环悬浮液经过喷射混合喷嘴(3)下部出口的开孔由悬浮液(8)液面(9)以下引入反应器(7)。

悬浮液从反应器(7)底部经管线(11)取出并利用泵(12)经管线(13)和管线(2)循环到喷射混合喷嘴的顶部(3)。利用热交换器(14)中加热或冷却,管线(13)中循环的悬浮液保持在正确的操作温度。

聚合物产物在稀释剂中的悬浮液经管线(15)从系统里抽出。采用适当的分离方法(未表示出),诸如离心或过滤,使产品聚合物同含余下催化剂的稀释剂分离。余下的催化剂宜用蒸馏法从稀释剂中脱除。在稀释剂中加入新鲜催化剂,随后新鲜催化剂在稀释剂中的溶液经管线(1)引入系统。

下面将利用以下的实施例来进一步说明本发明。

### 实施例 1

按照图示的连续法,将含有等克分子量乙烯和一氧化碳的单体混合物以 0.004 吨/日经管线(5)引入经管线(4)以 5 吨/日循环入喷射混合喷嘴(3)的单体混合物。利用热交换器(10),使单体的温度保持在 83℃。在喷射混合喷嘴(3),单体被正以 70 吨/日循环的聚合物的甲醇悬浮液吸入,该悬浮液从反应器(7)底部经管线(11)

用泵(12)循环经管线(13)和(2)到喷射混合喷嘴(3)的顶部。利用热交换器(14)使循环的悬浮液温度保持在 $83^{\circ}\text{C}$ 。悬浮液含有15% (重量)的聚合物。含 $3.5\text{ppmw}$ (3.5/百万,重量)钼的催化剂的新鲜甲醇液以0.023吨/日经管线(1)输送给系统。该催化剂由醋酸钼+1,3-双[双(2-甲氧基苯基)膦基]丙烷十三氟醋酸组成。

反应器(7)中聚合反应温度为 $83^{\circ}\text{C}$ ,压力为25巴。反应器的体积为 $0.1\text{m}^3$ ,其中30%(体积)为气罩占有。

0.004吨/日聚合物在0.023吨/日的甲醇中的悬浮液以0.027吨/日加上余下的催化剂从系统里取走。利用过滤器/干燥器将聚合物产物同稀释剂分离。

聚合物经洗涤和干燥之后,其堆积密度可视作 $540\text{kg}/\text{m}^3$ ,其平均粒径为80微米。

在通过喷射混合喷嘴循环期间,传送给聚合物悬浮液的功率为 $9\text{KW}/\text{m}^3$ 聚合物悬浮液。

生产速度为每小时每立方米甲醇达6.3kg聚合物。

## 实施例2

按照图示的间歇法,将反应器(7)装入31kg甲醇以及相对于甲醇重量4%(重量)的一氧化碳和乙烯的共聚物。系统用15.6巴的一氧化碳和7.0巴的乙烯加压。反应器里的悬浮液用泵通过管线(11)和喷射混合喷嘴(3)以约0.55千克/秒的速度循环,由泵(12)传送给系统的功率输入约为 $10\text{KW}/\text{m}^3$ 悬浮液。单体通过管线(4)循环

入喷射混合喷嘴(3)。管线(15)关闭。使悬浮液的温度升高并保持在 84℃,压力则通过经管线(5)喂入 CO/乙烯的 1:1 混合物来保持。

将含醋酸钨,1,3-双[双(2-甲氧基苯基)膦]丙烷和三氟醋酸的催化剂丙酮溶液各份在不同时刻经管线(1)喂入反应器,使得最初钨在悬浮液中的浓度(以甲醇重量为基准)达到 1.4ppmw,在 7, 11,13 和 15 小时后,钨浓度(以甲醇重量为基准)分别为 2.75,4.1,5.5 和 6.9ppmw。

19 小时后,经管线(15)从反应器中取出聚合物产物,经过滤,用甲醇洗涤并干燥加以收集,由此制得堆积密度为 600kg/m<sup>3</sup> 的聚合物 14.4kg。

说明书附图

