

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92105616.8

[45]授权公告日 2002年1月23日

[11]授权公告号 CN 1078216C

[22]申请日 1992.6.3 [24]颁证日 2002.1.23

[21]申请号 92105616.8

[30]优先权

[32]1991.6.3 [33]IT [31]91A000379

[73]专利权人 蒙特尔北美公司

地址 美国特拉华州

共同专利权人 蒙特尔技术有限公司

[72]发明人 M·科韦齐 P·加利 G·戈沃尼

R·里纳尔迪

审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

权利要求书3页 说明书22页 附图页数1页

[54]发明名称 烯烃的气相聚合方法

[57]摘要

通式为 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的烯烃的气相聚合方法, 式中 R 是氢或有 1 至 8 个碳原子的烷基或芳基, 该方法是在一个或多个具有流化床或机械搅拌床的反应器中进行, 使用由钛卤化物或卤醇化物和任意的一种载于活性镁卤化物上的供电子化合物和铝—三烷基化合物和任意的一种供电子化合物反应得到的催化剂, 该方法包括如下步骤: a) 在不存在烯烃下接触催化剂组分; b) 预聚合丙烯或丙烯和少量乙烯或 α -烯烃的混合物以每克固体催化剂组分 0.5 至 1000g 的量形成在二甲苯中至少 60% (量) 不溶解性的丙烯聚合物; 和 c) 在气相中在 b) 中得到的预聚合物—催化剂体系存在下聚合一种或多种 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 烯烃, 其间在气相中相对于烯烃维持烷烃的摩尔浓度为 20 至 80%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种通式为 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的烯烃连续的气相均聚合或共聚合方法，通式中 R 是氢或具有 1 至 8 个碳原子的烷基或芳基，上述方法使用含有如下组分的反应产物的催化剂：(1)含有至少一个钛-卤素键的钛化合物和任意地一种载于活性镁-二卤化物的一种电子供体化合物，和(2)铝-三烷基化合物和任意地一种电子供体化合物，上述方法包括：

a) 在不存在可聚合的烯烃或任意地在一种高达每克固体催化剂组分 3 克的量上述烯烃存在下接触催化剂组分形成在步骤 b)的条件下能够聚合丙烯生成丙烯聚合物的立体有择催化剂，上述丙烯聚合物在二甲苯中具有至少按重量计 60% 的不溶解性；

b) 用上述生成的催化剂预聚合丙烯或丙烯和少量乙烯和/或式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ α -烯烃的混合物以每克固体催化剂组分 5 克聚合物至最终催化剂产率 10 重量%的量生成丙烯聚合物，式中 R 为具有 1 至 8 个碳原子的烷基，所述丙烯聚合物在二甲苯中具有高于 60 重量%的不溶解性；

c) 在气相中，在一个或多个具有流化床或机械搅拌床的反应器中，借助于 b)中得到的预聚合物-催化剂体系聚合通式为 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的一个或多种烯烃，上述聚合反应是在具有 3 至 5 个碳原子的烷烃存在下进行，相对于总气体来说烷烃的摩尔浓度是 20 至 90%。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合过程是在至少两个串联的反应器中进行，在第一个反应器中制备了 5 至 60 重量%的总聚合物，其中在第一反应器中烷烃的浓度高于第二反应器。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中步骤 a)中制备的催化剂含有电

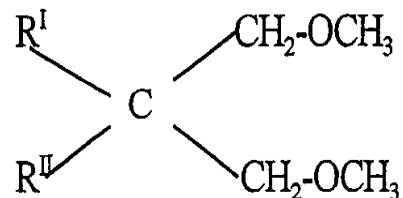


子内供体和电子外供体化合物。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中内供体是邻苯二酸酯，外供体是式 $R_1R_2Si(OR)_2$ 硅化合物，式中 R_1 和 R_2 是具有 1-8 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中外供体是甲基环己基二甲氧基硅烷。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中 b) 中形成的催化剂含有作为内供体的下式的二醚：



其中 R^I 和 R^{II} 可以是相同的或不同的，是有 1 至 18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

7. 根据权利要求 4 或 5 的方法，其中使用球型催化剂，其比活性为每小时每克固体催化剂组分 10 至 100 公斤，其颗粒平均直径是 30 至 150 微米。

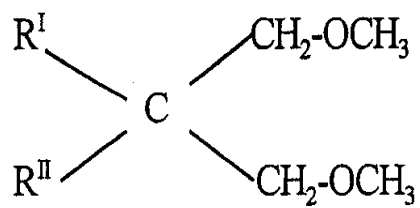
8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中烷烃是丙烷。

9. 根据权利要求 3 的方法，其中烷烃是丙烷。

10. 根据权利要求 4 或 5 的方法，其中烷烃是丙烷。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中催化剂是用外供体和含有内供体的球型固体组分制备的，其中烷烃是丙烷。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中催化剂由含有作为内供体的下式的二醚的球型固体组分得到：



其中 R^I 和 R^{II} 是相同的或不同的，是有 1 至 18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，且其中使用的烷烃是丙烷。

说明书

烯烃的气相聚合方法

本发明涉及结构式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃的气相聚合方法，其中 R 是氢或带 1 至 8 个碳原子的烷基或芳基，该方法是在一个或多个带有流化床或机械搅拌床的反应器中，在含有载于活性镁二卤化物上的钛化合物的高活性催化剂存在下进行的。

一种或多种烯烃，例如乙烯或丙烯，在气相中在带有流化床或机械搅拌床的反应器中的连续聚合是已知的，该聚合过程是在基于属于元素周期表第 IV、V 或 VI 族的过渡金属的化合物的催化剂存在下，尤其是在齐格勒-纳塔型催化剂或基于氧化铬的催化剂存在下进行的。

在含有烯烃的气态反应混合物中以流化和/或搅拌状态保持聚合物颗粒，催化剂连续地或间歇地导入反应器，此时从反应器中同样连续地或间歇地排出构成流化的或机械搅拌的床层的聚合物。聚合反应的热量基本上由气态反应混合物带走，气态反应混合物在循环至反应器之前流过热交换器。此外，液态物流可以导入气相反应器中以改善热量移去。

如果 α -烯烃的气相聚合过程是在高活性的催化剂存在下，例如在铝-烷基化合物与载于活性镁二卤化物上的钛化合物的反应产物催化剂存在下进行，则由于气相的热交换的低容量，增加了热量移去的问题。

已经观察到，在聚合过程中，由于例如用于反应的催化剂或烯烃质量的略微波动而引起的较小变化会导致聚合物颗粒的性能和催化活性的变化，并具有尤其不利的影 响，这是由于小的变化会导致预期不

到的由反应释放的热量的增加，该热量无法被流经床层的气态反应混合物足够快地或有效地移去。可能在床层中形成热斑，以及熔融聚合物的团聚物。

当床层中出现热斑时，要避免形成团聚物通常已经太晚了。然而，如果反应条件被足够早地调整，如降低聚合温度或压力，或降低催化剂导入反应器的速率以避免预期不到的超活化的不利影响，所形成的团聚物的数量和大小可以降低到一定的程度，然而，此时已无法避免聚合物产率的下降和所生产的聚合物的质量变差。

为避免这些缺点，一般的聚合条件通常选择在安全范围内，以致不形成热斑和团聚物。例如，使用低活性的催化剂。然而，这些条件的应用或者导致聚合物产率的明显下降或导致聚合物质量的变差。

为尝试补救上述缺陷，EP 3 594 44 A 1披露了在聚合反应器中导入阻聚剂，例如，能降低烯烃聚合速率的聚合抑制剂或催化剂毒剂。然而，使用阻聚剂不利地影响聚合物的质量和性能，例如，聚合物的熔融指数、熔流比和/或有规立构性，以及降低过程的产率。

此外，在气相过程中形成静电荷，因而由于静电力的作用，催化剂和树脂颗粒趋向于粘附在反应器壁上。如果聚合物在反应环境下保留过长的时间，过高的温度会导致颗粒熔化，在颗粒状产物中形成熔化的团聚物的薄片或薄层。形成静电荷有许多原因，包括由于不同物料之间的摩擦、有限的静电分散、在过程中导入了少量的Prostatic试剂和过高的催化剂活性等等。形成薄片和存在的过量静电荷（负的或正的）之间有很强的关系，这可以通过突然改变静电位而反应器壁的温度马上随之变化来证实。温度变化表示有颗粒粘附，其导致绝缘作用和与床层温度较差的热交换。由此会导致流化方式的

中断、催化剂供给的间断以及产物排出系统的堵塞。

如美国专利4, 532, 311所讨论的那样, 现有技术提出了各种减少或消除静电荷的方法。适用于流化床的方法包括(1)使用添加剂以增加颗粒的导电性, 于是提供了放电途径, (2)在流化床中安装接地装置, (3)通过放电使气体或颗粒离子化, 以产生离子中和在颗粒上的静电荷, 和(4)使用放射活性源以产生射线, 从而产生离子以中和颗粒表面的静电荷。然而, 将这些技术用于使用流化床的工业规模的聚合反应器通常是不可能的或不实际的。

在美国专利4, 803, 251中公开了一组化学添加剂, 它们在反应器中产生正的或负的电荷, 它们以每份单体几个ppm的量加入反应器中, 以避免形成不需要的正或负电荷。化学添加剂包括醇、氧气、氮氧化物和酮。然而在这种情况下, 同样导致聚合物质量的变差以及反应器产量下降。

如果使用高活性催化剂进行气相聚合过程以制备具有吸引力的形态特性(高堆积密度、流动性和力阻)的球形聚合物, 上述缺陷将增加。在这种情况下, 只有基本上完全控制的聚合过程能够得到具有上述特性的聚合物颗粒。在气相过程用于制备乙烯聚合物时尤其是这样的, 其中, 乙烯的高聚合动力加剧了这个问题。

参阅EP-A 04 163 79 A₂, 其公开了制备热塑性烯烃聚合物的方法, 其中聚合过程是在使用基于载于活性MgCl₂上的卤化钛的催化剂的至少2个反应器中进行。参考文献提出了在液相或气相中进行的主要的聚合步骤之前用少量的一种烯烃与预成形的催化剂进行预接触的可能性。

我们发现可以以稳定和可靠的方式进行气相聚合过程, 克服或显



著降低上述困难，而无需牺牲单位产率和/或避免聚合物质量变差。

尤其我们发现可以使用具有高活性的球型催化剂得到高堆积密度可流动的球形颗粒的乙烯和丙烯聚合物（“球型”意指基本球状或球形颗粒）。

因而本发明的方法提供了一种获得球形聚合物的可能性，尤其涉及有每克固体催化剂组分10至100 Kg/h聚合物的比活性和颗粒尺寸为30至150 μm的超活性催化剂的使用，该催化剂不能用于现存的其它气相过程。这类球型聚合物可直接出售而不需要造粒过程，众所周知，造粒过程就能耗来说是很昂贵的。

此外，本发明能以高的单元产率进行气相聚合过程，从而显著减小了反应器体积。

本发明的另一个优点来自所使用的预聚合物的性质，因为气相反反应器的开始运转不需要象现有技术的气相过程那样的任何“床树脂”或最初分散床。

本发明的连续过程包括如下步骤：

a) 不存在可聚合的烯烃或在每克固体催化剂组分高达3克的上述烯烃存在下接触催化剂组分形成立体有择催化剂，该催化剂能够在步骤b)的条件下聚合丙烯生成具有在二甲苯中按重量计至少60%的不溶解性的丙烯聚合物；

b) 用上述催化剂聚合丙烯或丙烯和乙烯和/或其它结构式为 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃的混合物，其中R是1至8个碳原子的烷基，例如，丁烯-1、己烯、4-甲基戊烯-1，形成在二甲苯中的不溶解性大于60%，优选大于90%的丙烯聚合物，其量为每克固体催化剂组分5克聚合物至最终催化剂产率的按重量计的10%；和

c) 在气相中，在一个或多个具有流化的或机械搅拌的床层的反应器中，在b)中形成的预聚合物—催化剂体系存在下，聚合一种或多种烯烃，其间在一个或多个反应器中以气相中相对于总气体20至90的摩尔浓度循环具有3至5个碳原子的烷烃。

令人惊异的和预料不到的是，催化剂的性能、催化剂的预聚合处理和和气相中以上述摩尔浓度存在的烷烃，使得能够精确地控制气相聚合过程，甚至在现有技术中不能操作的那些条件下。

在步骤a)中将催化剂形成组分在低于约60℃，优选约0℃至30℃的温度下，在约6秒至60分钟的时间周期内与液态惰性溶剂，例如，丙烷、正己烷或正庚烷接触。

用于步骤a)的催化剂形成组分包括：

1) 由含有至少一个钛—卤键的载于活性镁二卤化物上的钛化合物组成的固体。当催化剂本身不足以立体有择以在步骤b)中制备的具有b)中所述的二甲苯不溶解性的丙烯聚合物时，固体还可以含有一种给电子化合物(内供体)。正如在现有技术中已知的那样，载于活性镁二卤化物的催化剂的立体有择性可通过使用一种内供体来提高。按照一般规律，当催化剂组分用于制备用于丙烯、丁烯-1和类似 α -烯烃的有规立构聚合过程的催化剂，且该聚合过程中需要高的立体有择性以得到全同立构规整度系数高于90，优选高于95的聚合物时，一般使用内供体。

2) 一种铝—烷基化合物。

3) 一种给电子化合物(外供体)它可以与固体组分1)中存在的组分相同或不同。当气相过程用于制备有规立构聚合物，例如，具有高全同立构规整度系数的丙烯聚合物时，使用外供体以满足催化剂

高立体有择性的需要。然而，当EP-A-344755所描述的类型
的醚用作内供体时，催化剂的立体有择性本身已足够地高，则不需
要外供体。在乙烯聚合制备HDPE（高密度聚乙烯）、LLDPE
（线性低密度聚乙烯）和类似聚合物的情况下，如果催化剂本身显示
的立体有择性在步骤b）中不足以制备具有本文上述的二甲苯不溶解
性，则使用一种外供体。

在步骤b）中使用立体有择催化剂得到的丙烯聚合物，除了在
b）中所示的二甲苯不溶解性之外，还具有高的特性粘度，即大于1
分升/克，该高的粘度对于使预聚合物具有所需的形态性能是重要的。

在步骤a）中形成的催化剂是连续的或间歇地加入步骤b）中。

步骤b）可以在液相或气相中进行，优选在液相中进行，或者使
用丙烯本身作为液体介质，或使用烃溶剂，例如正己烷、正庚烷、环
己烷或者低沸点烷烃，例如，丙烷、丁烷（在b）所用的条件下保持
液态）。

在步骤b）中丙烯的聚合过程可以在约0℃至80℃，优选约5℃
至50℃的温度下进行。丙烯或丙烯与乙烯和/或其它 α -烯烃，例
如，丁烯-1，己烯-1、4-甲基戊烯-1的混合物聚合生成在二
甲苯中不溶解性大于60%的聚合物。形成的预聚合物的量为每克催
化剂组分5g聚合物至按重量计最终催化剂产率的10%之间，优选
为每克5克至按重量计最终催化剂产率的3%。最终催化剂产率可以
通过例如分析催化剂残余物，从钛和/或镁含量或物料平衡量来计算。

步骤b）可连续或间歇进行。在连续操作的情况下，在气相过程
用于制备乙烯聚合物时，在步骤b）的预聚合物-催化剂体系输入气
相反应器之前，提供一种未反应丙烯的合适的分离器系统。

当过程用于制备宽MWD(分子量分布)的HDPE时,在预聚合物-催化剂体系输入气相反应器之前,可很方便地除去存在的外供体。

步骤c)的气相聚合过程根据已知的技术进行,在具有流化的或机械搅拌的床层的一个或多个串联的反应器中操作。过程在低于聚合物颗粒的Sintering温度的温度下进行,通常温度为约50℃至120℃,更优选地为约70℃至100℃。

总压力在1.5至3MPa之间,如前文所述,存在于反应器中的气相含有一种惰性C₃-C₆烷烃,其量为相对于总气体的20至90%摩尔。适当的烷烃包括丙烷、丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、环丙烷或环丁烷,优选的烷烃是丙烷。

烷烃或者与单体一起或者单独地输入反应器中,并与循环气体一起循环,也就是说,在床层中未反应的气体物流从聚合区域排出,优选地将其输送到床层上方的减速区域,在那里所夹带的颗粒得到落回到床层的机会。随后循环气体被压缩并流经热交换器,在返回床层之前在热交换器除去反应热。参阅例如,描述气相反应器和技术的

US 3, 298, 792和US 4, 518, 750。

令人惊异的和完全不可预计的是烷烃在提供本文上述的优点方面是有效的,而使用惰性气体如氮气是无效的。事实上,使用氮气不能避免大的团聚体(“大块”)的形成,随后则需要停止操作。

根据优选的实施例,聚合反应是在至少两个串联的反应器中进行,在其中的第一个反应器中,形成最初量的聚合物,烷烃浓度保持在高于第二个(或随后的反应器)中的浓度的程度。通常优选的是烷烃仅

在第一个反应器中循环，其中制备总聚合物的约5至60%。相反，在例如在随后的丙烷聚合过程以通过1) 丙烯的均聚过程和2) 乙烯和丙烯的混合物的共聚过程制备耐冲击丙烯共聚物的情况下，则需要在使用各反应器中基本相同的烷烃浓度的条件下操作该过程。

在反应器中，通过使用高速率的气体循环通过床层，通常为进料气体供给速率的约50倍来实现流化过程，进料气体以与聚合物产物排出速率的相等速率供给。

为保证完全流化，循环气体和，如果需要的话，部分或全部组成气体在低于床层的某一点返回反应器中。在返回点的上方安装一个气体分布板以确保合适的气体分布，并在气流停止时支撑树脂床层。

氢气可用作链转移剂，以调节聚合物的分子量。

本发明过程的典型的简化流程图在附图1中给出。参考号数1表示预接触容器，环状反应器2是预聚合器，气相反应器标为4和6，固/气分离器标为3，5和7。

催化剂组分和稀释剂(丙烷)如箭头A所示输入容器1中，生成的催化剂如箭头B所示输入环状反应器2，丙烯如箭头E所示输入环状反应器。催化剂—预聚合物产物输送到分离器3，随后输送到气相反应器4，在反应器4中，单体、氢气和丙烷如箭头C所示输入循环线。聚合物离开反应器4，流经分离器5后导入反应器6，在反应器6中，单体、氢气和丙烷如箭头D所示输入，颗粒聚合物产物从反应器6中排出，输入分离器7。

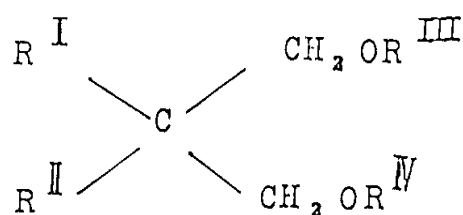
在专利文献中已充分描述了用作齐格勒—纳塔型催化剂载体的活性镁二卤化物。US 4, 298, 718和4, 495, 338首先描述了上述载体的使用。

形成用于本发明过程的催化剂成分的载体的镁-二卤化物以X-射线谱表征,其中在非活性卤化物的谱线中出现的最强线不再存在,取而代之的卤素,相对于最强线的角度,其最大强度移向较小角度,或者说该线仍然存在,但变宽了。

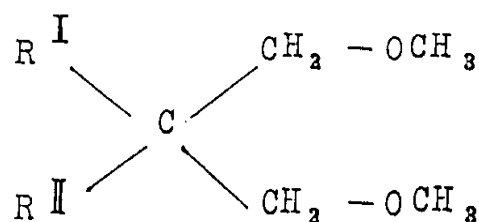
适用于制备固体催化剂成分的钛化合物包括卤化钛,例如, $TiCl_4$, 这是最优选的, $TiCl_3$ 和卤醇化物,例如,三氯苯氧钛和三氯丁氧钛。

钛化合物可以在与其它过渡金属化合物,例如,钒、锆和铪的卤化物和卤醇化物的混合物中使用。

适合的内供电子体包括醚、酯、胺、酮和如下通式的二醚:



其中 R^I 和 R^{II} 是彼此相同或不同的, 可以是有1至18个碳原子的烷基、环烷基和芳基, R^{III} 和 R^{IV} 是相同的或不同的, 是有1至4个碳原子的烷基。优选的是多羧酸如邻苯二酸和马来酸的烷基、环烷基和芳基酯, 和下式的二醚:



其中 R^I 和 R^{II} 如上文定义。这些化合物的实例包括二正丁基邻苯二酸酯、二异丁基邻苯二酸酯、二正辛基邻苯二酸酯、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷。

内供体通常以相对 Mg 来说 1:8 至 1:14 的摩尔比存在。钛化合物, 以钛表示, 以按重量计 0.5 至 10% 的量存在。

固体催化剂组分可以根据 US 4, 748, 221 和 4, 803, 251 公开的方法制备。如果所生成的催化剂的立体有择性用于本发明还不够高, 则可根据上述的已知技术很容易的改进。

使用由 EP-A-344755 中所描述的催化剂组分得到的催化剂可以制备平均直径在 300 至 5000 微米的球型聚合物, 在乙烯和丙烯聚合物的情况下, 堆积密度高于 $0.45 g/cc$ 。

在步骤 a) 中用作助催化剂以制备催化剂的铝-烷基化合物可以是铝-三烷基, 例如, 铝-三乙基、铝-三异丁基、铝-三正丁基、铝-三正辛基。也可以使用铝-三烷基与铝-烷基卤化物或铝-烷基倍半卤化物如 Al_2Et_2Cl 和 $Al_2Et_3Cl_3$ 的混合物。a) 中形成的催化剂中 Al/Ti 的比率大于 1, 通常在 20 至 800 之间。

外供体可以与作为内供体存在的供电子化合物相同或不同。

如果内供体是多羧酸, 尤其是邻苯二酸的酯, 则外供体优选是通式为 $R_1R_2Si(OR)_2$ 的硅化合物, 其中 R_1 和 R_2 是有 1 至 18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。这类硅烷的例子为甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和甲基-叔丁基二甲氧基硅烷。

在步骤 b) 中形成的丙烯聚合物的二甲苯溶解性可按如下方法测

定，将2克聚合物在135℃在搅拌过程中溶解于250ml二甲苯中，20分钟后将溶液冷却直到25℃。30分钟后，将沉淀物质过滤掉，溶液在氮气中蒸发，残余物在真空中在80℃干燥，于是，可计算在室温下溶解于二甲苯中的聚合物的百分数和不溶物百分数。

如上所述，本发明的方法可以得到大量不同级的烯烃聚合物，例如，高密度聚乙烯(HDPE；密度大于0.940)，包括乙烯的均聚物和乙烯与具有3至12个碳原子的 α -烯烃的共聚物；线性低密度聚乙烯(LLDPE；密度小于0.940)；以及非常低和超低密度线性聚乙烯(VLLDPE和ULLDPE；密度小于0.920以及0.880)，这些线性聚乙烯由乙烯和一种或多种具有3至12个碳原子的 α -烯烃的共聚物组成，由乙烯得到的单元的含量按重量计超过80%；乙烯、丙烯和二烯的弹性三元共聚物；乙烯和丙烯的弹性共聚物，共由乙烯得到的单元含量按重量计算在约30至70%之间；全同立构聚丙烯和丙烯和乙烯和/或其它 α -烯烃的结晶共聚物，其由丙烯得到的单元含量按重量计超过85%；由丙烯和丙烯与乙烯的混合物顺序聚合得到的耐冲击聚丙烯聚合物，其含有按重量计高达30%的乙烯；丙烯和丁烯-1的共聚物，其含有的由丁烯-1得到的单元含量按重量计在10和40%之间。

如上所述，本发明的过程尤其适用于制备乙烯聚合物，其中乙烯的高聚合动力需要一种精确控制的气相过程，以避免现有技术的气相过程中的那些困难，尤其是在过程以高比产率进行的情况下。

如上所述，在丙烯或丙烯与乙烯和/或结构式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的其它烯烃的混合物聚合以形成有规立构聚合物的情况下，需要高立体有择的催化剂。高立体有择催化剂(能够形成全同立构规整度系数

大于90的丙烯均聚物)优选地仅在步骤b)中生成。如果需要的话,可以向聚合反应器中导入适量的供电子体化合物,以进一步改善立体选择性。

如下实施例将进一步说明本发明。除非另有说明所有的份数均按重量计。

一般方法

用于实施例的固体催化剂组分制备如下。

在惰性气氛中,将28.4g $MgCl_2$, 49.5g无水乙醇、10ml ROLOB/30的凡士林油、100ml粘度350cs的硅油加入一个装有搅拌器的反应容器中,在120℃下加热直到 $MgCl_2$ 溶解。随后将热的反应混合物输送到装有Ultra Turrax T45N搅拌器并含有150ml凡士林油和150ml硅油的1500ml容器中。温度保持在120℃,在3,000rpm下搅拌3分钟,混合物随后倒入带有搅拌器并含有1000ml无水正庚烷的2升容器中,冷却至0℃,在6m/s的速度下搅拌约20分钟,其间保持温度为0℃。于是,通过过滤得到所形成的颗粒,用500ml正己烷的等分溶液洗涤,随后在足以将乙醇含量从3mol降低至各实施例所示的摩尔数的时间内,逐步加热使温度从50℃增加到100℃。

含有在实施例中所示的各种乙醇含量的加合物(25g)加入到带有搅拌器和含有625ml $TiCl_4$ 的反应容器中,在0℃下搅拌。随后在1小时内加热至100℃,在温度达到40℃时,加入一定量的二异丁基邻苯二酸酯,使Mg与邻苯二酸酯的摩尔比为8。容器中的反应物随后在100℃在搅拌下加热2小时,随后使固体沉淀。

用虹吸管取出热的液体，加入500 ml $TiCl_4$ ，混合物在搅拌下在120℃加热1小时，停止搅拌使固体沉淀。用虹吸管取出热的液体，固体用正己烷的等分溶液在60℃洗涤，随后在室温下洗涤。

实施例1

一套连续操作的中试装置用于制备LLDPE。装置包括一个反应容器，其中形成催化剂的组分被混合以生成催化剂，一个接受前一步骤形成的催化剂的环状反应器，其中导入液态的丙烯和丙烷，和两个串联的流化床反应器，其中第一个反应器接受前一步骤形成的预聚合物，并将聚合物送到第二个反应器。这些反应器是美国专利4,518,750所描述的类型。

试验是这样进行的，将根据上述一般方法用按重量计含35%乙醇的 $MgCl_2$ ，乙醇加合物制备的固体催化剂组分、铝-三乙基(TEAL)和甲基环己基二甲氧基硅烷供电子体的正己烷溶液加入到活化的保持5℃恒温的容器中，其中TEAL与硅烷的重量比为4，TEAL/Ti的摩尔比是120。在容器中还加入丙烷作为惰性聚合介质。停留时间约15分钟。

从容器中排出的产物输送到保持27℃恒温的环状预聚合反应器，在环状反应器中的停留时间约140分钟。由于低的丙烯输入量和高转化率，液态丙烯几乎全部转化成固体聚合物(相对于固体催化剂组分的产率为约100g/g固体组分)。因而进入气相反应器的丙烯的量是可忽略的。

接受在前一步骤制备的预聚合物的第一反应器在80℃温度下运行，反应压力保持在2 MPa。

不断生成的聚合物在反应器中的平均停留时间为约80分钟。

反应单体和输入反应器的气体如下:

- 乙烯和丁烯;
- 氢气, 作为分子量调节剂;
- 丙烷。

预接触阶段:

- 温度 (°C) = 5
- 停留时间 (分) = 15

预聚合阶段

- 温度 (°C) = 27
- 停留时间 (分) = 140

第1气相反应器

- 温度 (°C) = 80
- 压力 (MPa) = 2.0
- 停留时间 (分) = 80
- 乙烯 (% mol) = 32.13 (**)
- 氢气 (% mol) = 9.46 (**)
- 丁烯 (% mol) = 6.43 (**)
- 丙烷 (% mol) = 47.50 (**)

第2气相反应器

- 温度 (°C) = 80
- 压力 (MPa) = 1.5
- 停留时间 (分) = 60
- 乙烯 (% mol) = 52.00 (**)
- 氢气 (% mol) = 15.60 (**)

- 丁烯 $(\% \text{ m o l }) = 11.33$ (**)
- 丙烷 $(\% \text{ m o l }) = 13.50$ (**)

最终产物特征

- 真密度 $(\text{Kg}/\text{l}) = 0.9181$ (基于九)
- 熔融指数“E” $(\text{g}/10')$ = 0.84 (基于九)
- 倾倒堆积密度 $(\text{Kg}/\text{l}) = 0.351$
- 夯实堆积密度 $(\text{Kg}/\text{l}) = 0.388$
- 颗粒尺寸 $d > 2000 \mu\text{m}$ $(\% \text{ w t }) = 53.7$ (*)
- $d > 1000 \mu\text{m}$ $(\% \text{ w t }) = 42.5$ (*)
- $d > 500 \mu\text{m}$ $(\% \text{ w t }) = 3.6$ (*)
- $d < 500 \mu\text{m}$ $(\% \text{ w t }) = 0.2$ (*)
- 最终哩数 $(\text{Kg PE} / \text{g 固体催化剂组分}) = 33$

注: (*) d 表示得到的球形产物的平均直径

(**) 由存在于单体进料中的其它惰性气体 (乙烷, 丁烷等)

补充至 100%

实施例 2

用实施例 1 中描述的中试装置制备 HDPE。

试验是这样进行的, 将催化剂组分送入保持 20 °C 恒温的活化容器中, 从容器中排出的产物送入环状预聚合反应器, 其中也送入液态丙烯和丙烷 (作为惰性介质)。

在预聚合反应器中的停留时间为约 8.2 分钟, 温度恒定保持在 20 °C。

在该预聚合反应器中所盛的流体呈液态。

液态丙烯以相对于固体催化剂组分每克催化剂约 400 g 聚丙烯

的产率几乎全部转化为固体聚丙烯。与聚合物一起从预聚合反应器中排出的残余量的丙烯被闪蒸掉，以使仅有可忽略量的丙烯输送到气相反应器中。

接受在前一步骤制备的预聚合物的第一反应器在75℃的温度下进行试验，反应压力保持在1.8 MPa。

在反应器内不断生成的聚合物的平均停留时间为约9.6分钟。

输入反应器的反应单体和气体如下：

- 乙烯；
- 氢气，作为分子量调节剂
- 丙烷。

预接触阶段：

- 温度 (℃) = 20
- 停留时间 (分) = 15

预聚合阶段

- 温度 (℃) = 20
- 停留时间 (分) = 8.2

第一气相反应器

- 温度 (℃) = 75
- 压力 (MPa) = 1.8
- 停留时间 (分) = 9.6
- 乙烯 (% mol) = 23 (**)
- 氢气 (% mol) = 29 (**)
- 丙烷 (% mol) = 40 (**)

第二气相反应器

- 温度	($^{\circ}\text{C}$) = 80	
- 压力	(MPa) = 1.5	
- 停留时间	(分) = 83	
- 乙烯	(% mol) = 23	(**)
- 氢气	(% mol) = 30	(**)
- 丙烷	(% mol) = 37	(**)

最终产物特征

- 真密度	(Kg/l) = 0.958	
- 熔融指数“E”	($\text{g}/10'$) = 4.5	
- 倾倒堆积密度	(Kg/l) = 0.403	
- 夯实堆积密度	(Kg/l) = 0.450	
- 颗粒尺寸:		
$d > 2000\mu\text{m}$	(% wt) = 77.1	(*)
$d > 1000\mu\text{m}$	(% wt) = 22.2	(*)
$d > 500\mu\text{m}$	(% wt) = 0.4	(*)
$d < 500\mu\text{m}$	(% wt) = 0.3	(*)
- 最终哩数	(Kg PE/g 固体催化剂组分)	= 40

注: (*) d 表示所得到的球形产物的直径

(**) 由实际存在于单体原料中的其它惰性物 (乙烷、丁烷等)

补足至 100%。

实施例3

试验通过输入根据实施例1制备的催化剂进行,并且在单一的气相反应器中直接进行丙烯的间歇预聚合过程。

气相反应器的温度为 80°C , 压力为 2MPa 。

输入反应器的气体组成如下

- 乙烯和丁烯;
- 氢气, 作为分子量调节剂;
- 丙烷。

开始时, 在预聚合的催化剂输送入气相反应器之前, 气相中的丙烷浓度保持在约60% (摩尔)。用上述丙烷浓度进行稳定的试验。

降低丙烷浓度至30% (mol), 由于气相反应器内很高的反应活性, 导致形成大的团聚物。

在稳定测试中的试验条件列出如下:

预聚合催化剂

- 哩数 (Kg PP / g 固体催化剂化合物) = 0.050

第一级气相反应器

- 温度 (°C) = 80
- 压力 (MPa) = 2.0
- 乙烯 (% mol) = 52 (*)
- 氢气 (% mol) = 7
- 丁烯 (% mol) = 6.5 (*)
- 丙烷 (% mol) = 32 (*)

注: (*) 由存在于单体原料中的其它惰性物 (乙烷、丁烷等) 平衡至100%。

比较实施例1

制备线性低密度聚乙烯的试验按如下过程进行:

- 催化剂活化阶段;
- 气相聚合阶段。

省去预聚合步骤以便研究该步骤对控制聚合物形态的影响和过程的可靠性。

活化容器在30℃的温度下进行试验，停留时间保持在15分钟。

将固体催化剂组分（根据实施例1的步骤制备），助催化剂（TEAL）和供电子体（甲基环己基二甲氧基硅烷）与一些附加的丙烷（作为惰性介质）一起输入活化容器，丙烷能够改进或改善停留时间的控制。

排出的产物随后输送到第一聚合反应器，其保持75℃的恒温，压力为1.8 MPa。

约30分钟后，试验不得不中止，因为形成了一些大的团聚物（大块），其妨碍了系统的正常功能。

经排气和吹扫后，检查气相反应器内部显示存在大块状物和和气相反应器内壁上形成大的渣壳。

在中断运行之前，气相反应器给出如下表中报导的组合物（该试验的试验条件也有报导）：

活化阶段：

—温度 (℃) = 20

—停留时间 (分) = 15

第1气相反应阶段

—温度 (℃) = 75

—压力 (MPa) = 1.8

—停留时间 (分) = n. d.

—乙烯 (% mol) = 5 (*)

—氢气 (% mol) = 1.5 (*)

—丁烯 ($\% \text{m.o.l.}$) = 0.5 (*)

—丙烷 ($\% \text{m.o.l.}$) = 93

注: (*) 这些值涉及在气相反应器中的最初组成

实施例 4

用如下的装置进行试验:

—活化阶段:

—预聚合阶段

—气相聚合阶段 (聚合过程用两个串联的气相反应器实现)。

试验按如下进行, 在保持 40°C 恒温的活化容器中, 以实施例 1 中所用的比例预接触固体催化剂组分、铝—三乙基和甲基环己基二甲氧基硅烷。催化剂组分由含有按重量计 50% 乙醇的 MgCl_2 乙醇加合物制备。

在该容器中也加入丙烷作为惰性反应介质, 从而停留时间为约 13 分钟。

由容器排出的产物导入预聚合反应器中, 其中也导入丙烯和丙烷 (作为惰性介质)。

预聚合过程的停留时间约为 2 分钟, 温度恒定保持在 20°C 。

在该聚合反应器中含有的流体呈液体状态。

气相反应器部分包括两个串联的气相反应器。

接受上一步骤制备的预聚合物的第 1 反应器在 80°C 的温度下试验, 压力保持在 2.4 MPa 。

导入反应器的反应单体和气体如下:

—丙烯;

—氢气, 作为分子量调节剂;

—丙烷

试验条件在如下表中报导:

活化阶段:

—温度 (°C) = 40

—停留时间 (分) = 13

预聚合阶段:

—温度 (°C) = 20

—停留时间 (分) = 2

第一气相反应器

—温度 (°C) = 80

—压力 (MPa) = 2.4

—停留时间 (分) = 54

—丙烯 (% mol) = 50.5 (**)

—氢气 (% mol) = 6.4 (**)

—丙烷 (% mol) = 41 (**)

第二气相反应器

—温度 (°C) = 80

—压力 (MPa) = 2.4

—停留时间 (分) = 66

—丙烯 (% mol) = 78.2 (**)

—氢气 (% mol) = 10.4 (**)

—丙烷 (% mol) = 5.5 (**)

最终产物特征

- 倾倒堆积密度 (Kg/l) = 0.472
- 夯实堆积密度 (Kg/l) = 0.528
- 颗粒尺寸: $\bar{d} > 2000 \mu\text{m}$ (%wt) = 21.9 (*)
- $\bar{d} > 1000 \mu\text{m}$ (%wt) = 66.3 (*)
- $\bar{d} > 500 \mu\text{m}$ (%wt) = 10.2 (*)
- $\bar{d} < 500 \mu\text{m}$ (%wt) = 1.6 (*)
- 最终埋数 (Kg PP/g 固体催化剂组分) = 21.2

注. (*) \bar{d} 表示所得到的球形产物的直径。

(**) 由存在于单体原料中的其它惰性物 (甲烷、乙烷等) 补足至 100%。

在所有根据本发明进行的实施例中, 中试装置以所有操作条件的完全控制稳定地进行试验。

当然可以作出各种变化, 而不超出本发明的精神。

说明书附图

