

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/220018 A1

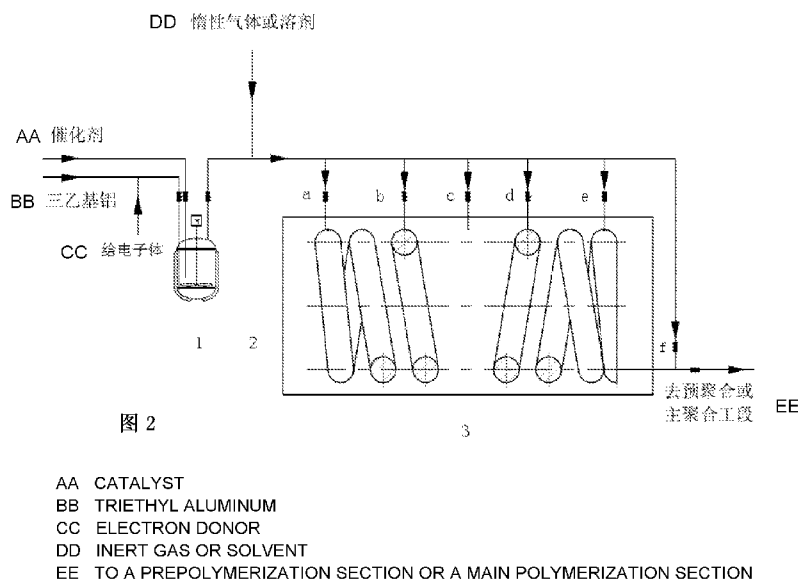
- (51) 国际专利分类号:
C08F 10/00 (2006.01) *B01J 19/18* (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01) *B01J 8/10* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/089759
- (22) 国际申请日: 2017年6月23日(23.06.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610465431.4 2016年6月23日(23.06.2016) CN
201610466027.9 2016年6月23日(23.06.2016) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街22号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE

OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。

- (72) 发明人: 夏先知 (XIA, Xianzhi); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。张天一 (ZHANG, Tianyi); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。刘月祥 (LIU, Yuexiang); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。赵瑾 (ZHAO, Jin); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。
- (74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 (CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市西城区阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (CN)。

(54) Title: CATALYST PRE-CONTACT DEVICE AND METHOD FOR CONTINUOUS POLYMERIZATION OF OLEFIN

(54) 发明名称: 一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触装置及催化剂预接触的方法



(57) Abstract: Disclosed is a catalyst pre-contact method for the continuous polymerization of an olefin, wherein a primary catalyst, a co-catalyst and, optionally, an external electron donor are mixed and then undergo a pre-contact reaction, with the pre-contact reaction temperature being -30 °C to 35 °C and adjustable, and the pre-contact reaction time being 0.5 min to 10 min and adjustable, and the pre-contacted catalyst is brought into a catalyst prepolymerization system and then into a catalyst polymerization system, or is directly brought into the catalyst polymerization system. Further disclosed is a catalyst pre-contact device for the continuous polymerization of an olefin, which can adjust the pre-contact time and pre-contact temperature of the catalyst so that the performance of the catalyst achieves a better level according to the process.

WO 2017/220018 A1

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触方法, 其中主催化剂、助催化剂和任选的外给电子体混合后进行预接触反应, 预接触的反应温度为 -30°C 至 35°C 且可调, 预接触的反应时间为 0.5min-10min 且可调, 预接触后的催化剂进入催化剂预聚合系统和然后进入催化剂聚合系统, 或者直接进入催化剂聚合系统。还公开了用于烯烃连续聚合的催化剂预接触装置, 其能够调节催化剂的预接触时间和预接触温度, 使催化剂的性能根据工艺达到较优的水平。

一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触装置 及催化剂预接触的方法

技术领域

本发明属于烯烃聚合领域，具体地涉及用于烯烃连续聚合的催化剂预接触装置以及催化剂预接触方法。

背景技术

目前工业上应用于烯烃聚合反应的主催化剂大多为固体颗粒型主催化剂，包括呈球形或类球形的固体主催化剂。固体主催化剂加料的一种方式是将主催化剂配制成一定浓度的浆液或膏状物，在与助催化剂和任选的外给电子体预接触后用计量加料系统送入后续聚合反应器系统中。因此，催化剂预接触是已知的。参见例如中国专利申请号 96193736.X 和 201020206046.6。图 1 示意性描述了现有工业装置中的催化剂预接触。如图 1 所示，现有的工业上的浆液或液体催化剂预接触装置包括催化剂预接触罐，来自浆液或液体催化剂进料管线的浆液或液体催化剂由计量泵输送通过插底管进入催化剂预接触罐中。助催化剂如三乙基铝和外给电子体合并后也进入催化剂预接触罐中。催化剂预接触罐带有搅拌装置，用于将三剂充分混合进行预接触反应。经过预接触的催化剂进入后续的催化剂预聚合系统或直接进入主聚合反应系统中。

但是，没有现有技术教导对催化剂预接触的条件如预接触温度和预接触时间进行调节来优化催化剂的聚合性能。

发明内容

本发明人已经惊讶地发现，催化剂与助催化剂和可选的外给电子体间的预接触的条件能够影响催化剂的性能，并且通过调节预接触温度和预接触持续时间可以优

化催化剂的性能。在此基础上完成了本发明。

本发明的一个目的是提供一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触方法，其中主催化剂、助催化剂和任选的外给电子体混合后进行预接触反应，预接触的温度为 -30°C 至 40°C 且可调，预接触的持续时间为 0.5min - 70min 且可调，预接触后的催化剂进入催化剂预聚合系统和然后进入催化剂聚合系统，或者直接进入催化剂聚合系统。

本发明的另一个目的是提供一种催化剂预接触装置，其包括催化剂预接触罐和与所述催化剂预接触罐连接的至少一个催化剂预接触盘管，所述催化剂预接触盘管上设置有至少两个带阀门的接入/引出口。

本发明的又一个目的是提供一种催化剂预接触装置，其包括催化剂预接触盘管，所述催化剂预接触盘管上设置有带阀门的接入口并连接有至少两条进料管线，其中一条进料管线连接至催化剂预接触盘管的始端，其余进料管线通过所述接入口与催化剂预接触盘管连接。本发明的又一个目的是提供一种催化剂预接触装置，其包括多个串联的微型催化剂预接触罐，每个微型催化剂预接触罐带有夹套和搅拌装置。

本发明的催化剂预接触方法和装置可广泛用于烯烃聚合工艺中，特别是液相本体-气相烯烃聚合工艺中。所述催化剂预接触装置能够在相当宽的范围内精确控制催化剂预接触时间和预接触温度，且使预接触物料不反混，而且投资成本低。

附图简要说明

图 1 为目前工业生产及中试装置上使用的催化剂预接触装置的示意图。

图 2 为本发明的一个实施方案的催化剂预接触装置的示意图。

图 3 为本发明的另一个实施方案的催化剂预接触装置的示意图。

图 4a 描绘了催化剂 A 的活性对预接触温度的曲线。

图 4b 描绘了催化剂 A 的等规度对预接触温度的曲线。

图 4c 描绘了催化剂 A 的熔体流动指数对预接触温度的曲线。

图 5a 描绘了催化剂 C 的活性对预接触温度的曲线。

图 5b 描绘了催化剂 C 的等规度对预接触温度的曲线。

图 5c 描绘了催化剂 C 的熔体流动指数对预接触温度的曲线。

图 6a 描绘了催化剂 B 的活性对预接触温度的曲线。

图 6b 描绘了催化剂 B 的等规度对预接触温度的曲线。

图 6c 描绘了催化剂 B 的熔体流动指数对预接触温度的曲线。

图 7a 描绘了催化剂 D 的活性对预接触温度的曲线。

图 7b 描绘了催化剂 D 的等规度对预接触温度的曲线。

图 7c 描绘了催化剂 D 的熔体流动指数对预接触温度的曲线。

图 8a 描绘了催化剂 D 的活性对预接触温度的曲线。

图 8b 描绘了催化剂 D 的等规度对预接触温度的曲线。

图 8c 描绘了催化剂 D 的熔体流动指数对预接触温度的曲线。

优选实施方案的描述

以下对本发明的具体实施方案进行详细描述。应当理解的是，此处所描述的具体实施方案仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

在本发明中，术语“催化剂组分”是指烯烃聚合反应的常规催化剂组分，包括主催化剂、助催化剂（例如，三乙基铝）和可选的外给电子体（例如，甲基环己基二甲氧基硅烷）。为了便于描述，下文中有时将主催化剂、助催化剂和可选的给电子体统称为“三剂”。

本发明中使用的术语“催化剂预接触”是指在预聚合或者聚合前主催化剂与助催化剂和任选的外给电子体的混合和接触。该催化剂预接触后的产物是具有催化活性的聚烯烃催化剂。

本发明中使用的术语“催化剂预接触的持续时间”是指从主催化剂与助催化剂和可选的外给电子体开始接触至接触后的聚烯烃催化剂进入预聚合装置（当存在时）或者聚合装置（当不存在预聚合装置时）的持续时间。

在第一方面，本发明提供了一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触方法，其中主催化剂、助催化剂和任选的外给电子体混合以进行预接触，预接触的温度为 -30°C 至 40°C 且可调，预接触的持续时间为 0.5min – 70min 且可调，预接触后的催化剂按照聚合工艺要求进入预聚合系统和然后进入聚合系统，或者直接进入聚合系统。

在一些实施方案中，所述聚合系统采用液相本体聚合工艺，预接触的持续时间在 1min – 20min ，优选在 1min – 15min 的范围内，更优选在 1min – 10min 的范围内，仍更优选在 1min – 9min 的范围内，预接触的温度在 -25°C 至 15°C ，优选 -25°C 至 10°C ，更优选 -20°C 至 8°C 的范围内。

在另一些实施方案中，所述聚合系统采用气相聚合工艺，预接触的反应时间在 1min – 20min ，优选在 1min – 15min 的范围内，更优选在 1min – 10min 的范围内，预接触反应温度在 -30°C 至 30°C ，优选 -25°C 至 20°C ，更优选 -10°C 至 10°C 的范围内。

在一些实施方案中，所述催化剂预接触方法包括：

提供一种催化剂；

通过实验室聚合评价实验确定该催化剂与助催化剂和任选的外给电子体间预接触的希望的温度和希望的持续时间；

使所述催化剂与所述助催化剂和所述任选的外给电子体在预接触装置中在所述希望的预接触温度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 下接触所述希望的持续反应时间 ± 2 分钟，以提供预接触过的催化剂；和

然后将所述预接触过的催化剂按照聚合工艺要求进料至预聚合系统和然后进入聚合系统，或者直接进入聚合系统。

实验室聚合评价的技术本质上是已知。通过实验室聚合评价实验确定催化剂与助催化剂和任选的外给电子体间预接触的希望的温度和希望的持续时间是可行的。确定所述希望的温度和希望的持续时间时考虑的主要因素是催化剂的聚合活性、所得聚合物的熔体流动指数和等规指数等。

在一些实施方案中，所述催化剂预接触方法通过催化剂、助催化剂和任选的外给电子体预接触装置来实施，该预接触装置包括具有至少两个，优选 2 – 20 个，更

优选 3-10 个接入/出口的管式设施或者至少两个串联的微型催化剂预接触罐。

在一些优选的实施方案中，所述方法包括：a) 将主催化剂、助催化剂和任选的外给电子体进料至催化剂预接触罐；b) 将在步骤 a) 中得到的混合物通过选择的接入口送入催化剂预接触控制装置；并将所述混合物经所述催化剂预接触控制装置送入预聚合系统和然后送入聚合系统，或者直接送入聚合系统。通过选择不同的接入口，预接触过的催化剂将经过不同长度的管路进入后续的预聚合系统或聚合系统，从而可以调节预接触的时间。

在一个具体的实施方案中，所述方法包括：将主催化剂通过计量装置经过催化剂进料管线连续进入到催化剂预接触罐中，助催化剂如三乙基铝和外给电子体分别通过各自的计量单元后合并，接着连续进入催化剂预接触罐中，它们在高速搅拌下充分混合；然后，根据设定的预接触时间选择相应的催化剂预接触盘管的接入口，使三剂通过溢流形式或者其它形式经选择的接入口进入催化剂预接触控制盘管，并且经所述催化剂预接触控制盘管进入下游装置中。在催化剂预接触罐中，搅拌的速度可以为 50-2000rpm，优选为 100-1000rpm，进一步优选为 200-800rpm。

在本发明的方法中，还控制催化剂预接触时的温度。对控制催化剂预接触时的温度的方法没有特殊的限制。方便地，通过设置在所述催化剂预接触的设备如预接触罐或预接触盘管或二者外面的恒温池或夹套来控制催化剂预接触时的温度，如下文所述。

在第二方面，本发明提供了一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触装置，该催化剂预接触装置包括催化剂预接触罐和与所述催化剂预接触罐连接的至少一个催化剂预接触盘管，所述催化剂预接触盘管上设置有至少两个带阀门的接入口。

图 2 描述了按照本发明该方面的一个实施方案的催化剂预接触装置，其中 1 表示催化剂预接触罐，2 表示是催化剂预接触盘管，3 表示恒温池，和 a, b, c, d, e 和 f 表示带阀门的接入口。

在一些实施方案中，所述催化剂预接触罐通过带有阀门的管线与所述催化剂预接触盘管连接。

在一些实施方案中，所述催化剂预接触盘管为内抛光的盘管。

在本发明中，所述催化剂预接触盘管可以是能保证管内无死角的任何形状，从而允许催化剂各组分顺利通过。在一种优选的实施方案中，所述催化剂预接触盘管的形状为弹簧状。在另一种优选的实施方案中，所述催化剂预接触盘管是蛇形管。

在本发明中，对所述催化剂预接触盘管的放置方式没有特殊的限制，只要能够保证各催化剂组分的顺利流动。例如，在保证各催化剂组分流动顺利的情况下，所述催化剂预接触盘管可以水平放置、垂直放置或者以其它任意角度放置。

所述催化剂预接触盘管设置有至少两个带有阀门的接入口。对所述接入口的数目的上限没有特殊的限定，其主要由聚合工艺的需要和设备加工的便利性决定。例如，所述催化剂预接触盘管 2 可以设置有 2-约 20，优选 2-约 10 个带有阀门的接入口。

所述带有阀门的接入口可以设置在催化剂预接触盘管的任意位置。图 2 中示意性描述了所述接入口的一种布置方案。如图 2 所示，按照物料的流动方向，接入口可以设置在盘管的始端（接入口 a），还可以设置在盘管中间的任意部位（例如，接入口 b、c、d 和 e）。另外，所述带有阀门的接入口还可以设置在盘管末端的出口管线上（接入口 f），这种情况下，来自催化剂预接触罐的物料通过接入口 f 直接进入下游装置中。

根据本发明的一种实施方式，所述催化剂预接触装置根据工艺需求定制。其中，带阀门的接入口的数量和位置可以根据所需烯烃连续聚合工艺的物料预接触时间自由设置。例如，在一种具体的烯烃连续聚合工艺中，已确定所需的三剂预接触时间，则在盘管的相应位置上设置有一个所述带阀门的接入口；在另外的烯烃连续聚合工艺中，从不同的角度考虑（例如，催化剂活性、聚烯烃等规指数或熔融指数等），需调整三剂的预接触时间以实现不同的要求，则在盘管的相应位置上设置一个或多个所述的带阀门的接入口。

根据本发明的另一种实施方式，所述催化剂预接触装置包括设置有多个带阀门的接入口的催化剂预接触盘管，其中所述多个带有阀门的接入口从催化剂预接触盘

管的始端开始大致等间隔地设置在催化剂预接触盘管上。在具体应用中，根据需要选择特定的接入口，使得实际的催化剂预接触持续时间尽可能地接近所确定的希望的催化剂预接触持续时间。

在一些实施方案中，为了防止三剂经接入口进入盘管后倒流至该接入口前端部位的盘管内，所述催化剂预接触盘管上还优选设置有防倒流阀门。优选地，在紧邻除设置在所述催化剂预接触盘管始端处的接入口外的每个接入口的上游处设置一个防倒流阀门。

所述催化剂预接触盘管的直径一般可以为 3-25 mm。所述催化剂预接触盘管的总长度可以依据三剂通过管道的最长停留时间来确定。根据烯烃聚合催化剂的聚合活性和聚合装置的产能，一般地，所述催化剂预接触盘管的总长度使用于烯烃连续聚合工艺的物料通过管道的最长停留时间在 50-70 分钟。此外，如果工艺需要，还可以延长所述催化剂预接触盘管的总长度来增加三剂的预接触时间。

本发明中，为了实现对催化剂预接触温度的控制，所述催化剂预接触装置还包括控温设备，所述控温设备可以参照现有技术进行选择。

根据一种优选的实施方式，所述催化剂预接触装置还包括恒温池，所述催化剂预接触盘管位于恒温池中，通过恒温池中的恒温介质实现对催化剂预接触盘管内三剂温度的控制。

根据另一种优选的实施方式，催化剂预接触盘管的外部设置有夹套，即，所述催化剂预接触盘管为带夹套的盘管。恒温介质进入夹套，从而对三剂的预接触温度进行控制。其中，恒温介质与三剂的流动方向可以相同或相反。在烯烃连续聚合工艺中，优选地，恒温介质与三剂进行逆向的流动。

本发明中，所述催化剂预接触罐的大小可以根据聚合装置的产能进行调整。通常地，所述催化剂预接触罐为小型搅拌罐，所述小型搅拌罐的容积使用于烯烃连续聚合工艺的物料在罐内的平均停留时间小于 30 分钟，优选小于 10 分钟，进一步优选为 0.1-5 分钟。

本发明对所述小型搅拌罐中的搅拌器没有特别的限制，只要能起到充分混合的

作用即可。例如，所述搅拌器可以是单层的，搅拌形式可以选自桨式、涡轮式、推进式、布鲁马金式、齿片式、锚式、框式、螺带式 and 螺杆式中的一种；所述搅拌器也可以是双层或更多层的，这种情况下，所述搅拌器可以是前述搅拌形式中的一种或几种的复合体。

另外，所述催化剂预接触罐外还可以设置有夹套，通过夹套中的恒温介质来控制三剂的温度。

在所述催化剂预接触装置中，催化剂预接触盘管可以是一组或多组盘管。根据一种实施方式，所述催化剂预接触装置包括两组以上并联连接的催化剂预接触盘管。这样的设计允许在更宽的范围内调整三剂的预接触时间和/或预接触温度，并且允许至少一组催化剂预接触盘管作为备用。

在第三方面，本发明提供了一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触装置，其包括催化剂预接触罐和与所述催化剂预接触罐连接的至少一个催化剂预接触盘管，其中所述催化剂预接触盘管具有设置在始端的一个进料口和在始端下游的至少两个带阀门的引出口，来自催化剂预接触罐的物料将从所述进料口进入所述催化剂预接触盘管，并且由所述引出口之一引出并进入预聚合装置（当存在时）或者聚合装置（当不存在预聚合装置时）。通过选择引出所述接触过的物料（即预接触过的催化剂）的引出口，所述催化剂预接触时间可以被控制。

在本发明的该方面中，所述催化剂预接触罐和所述至少一个催化剂预接触盘管本身的结构和设计特征与对本发明第二方面的催化剂预接触装置的催化剂预接触罐和催化剂预接触盘管所描述的结构和设计特征类似，除了所述催化剂预接触盘管上设置的防倒流阀门外。

在本发明该方面中，为了防止三剂进入所选择的引出口后面的盘管体积中，所述催化剂预接触盘管上还优选设置有截止阀门。优选地，在紧邻每个引出口的下流处设置一个截止阀门。

所述催化剂预接触罐和所述至少一个催化剂预接触盘管的其它结构和设计特征的细节和优先选择可以参见前面的描述。

在第四方面，本发明提供了一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触装置，其包括催化剂预接触盘管，所述催化剂预接触盘管上设置有带阀门的接入口并连接有至少两条进料管线，其中一条进料管线与催化剂预接触盘管的始端连接，其余进料管线通过所述接入口与催化剂预接触盘管连接。

图 3 描述了按照本发明该方面的一个实施方案的催化剂预接触装置，其中 1 表示催化剂预接触盘管，2 表示恒温池，和 a, b, c, d, e 和 f 表示带阀门的接入口。催化剂从所述催化剂预接触盘管的始端进入，并且与从接入口 a, b, c, d, e 和 f 之一中进入的助催化剂和任选的外给电子体合并，从而在所述盘管内在控制的温度下预接触，然后预接触过的催化剂进入下游装置（即，预聚合装置或聚合装置）。通过选择引入助催化剂和任选的外给电子体的接入口，可以调节所述催化剂组分的预接触时间。

在一些实施方案中，所述催化剂预接触盘管为内抛光的盘管。

在本发明中，所述催化剂预接触盘管可以是能保证管内无死角的任何形状，从而允许催化剂各组分顺利通过。根据一种优选的实施方式，所述催化剂预接触盘管的形状为弹簧状。根据另一种优选的实施方式，所述催化剂预接触盘管为蛇形管。

在本发明中，对所述催化剂预接触盘管的放置方式没有特殊的限制，只要能够保证各催化剂组分的顺利流动。例如，在保证各催化剂组分流动顺利的情况下，所述催化剂预接触盘管可以是水平放置、垂直放置或者以其它任意角度放置。

所述催化剂预接触盘管设置有至少两个带有阀门的接入口。对所述接入口的数目的上限没有特殊的限定，其主要由聚合工艺的需要和设备加工的便利性决定。例如，所述催化剂预接触盘管可以设置有 2-约 20，优选 2-约 10 个带有阀门的接入口。

所述带有阀门的接入口可以设置在催化剂预接触盘管的任意位置。图 3 中示意性描述了所述接入口的一种布置方案。如图 3 所示，按照物料的流动方向，接入口可以设置在盘管的始端（接入口 a），还可以设置在盘管中的任意部位（接入口 b、c、d 和 e）。另外，所述带有阀门的接入口还可以设置在盘管末端的出口管线上（接入口 f），这种情况下，两条进料管线的物料在接入口 f 处合并并直接进入

到出口管线进行催化剂预接触，然后进入下游装置。

根据本发明的一种实施方式，所述催化剂预接触装置根据工艺需求定制。其中，带阀门的接入口的数量和位置可以根据所需的用于烯烃连续聚合工艺的物料预接触时间自由设置。例如，在一种具体的烯烃连续聚合工艺中，已确定所需的三剂预接触时间，则在盘管的相应位置上设置一个所述带阀门的接入口；在另外的烯烃连续聚合工艺中，从不同的角度考虑（例如，催化剂活性、聚烯烃等规指数或熔融指数等），需调整三剂的预接触时间以实现不同的要求，则在盘管的相应位置上设置一个或多个所述的带阀门的接入口。

根据本发明该方面的另一种实施方式，所述催化剂预接触装置包括设置有多个带阀门的接入口的催化剂预接触盘管，其中所述多个带有阀门的接入口从催化剂预接触盘管的始端开始大致等间隔地设置在催化剂预接触盘管上。在具体应用中，根据需要选择用于引入助催化剂和任选的外给电子体的接入口，使得实际的催化剂预接触时间尽可能地接近所确定的希望的催化剂预接触时间。

所述催化剂预接触盘管的直径一般可以为 3-30 mm。所述催化剂预接触盘管的总长度可以根据三剂通过管道的最长停留时间来确定。一般地，所述催化剂预接触盘管的总长度使用于烯烃连续聚合工艺的物料通过管道的最长停留时间在 50-70 分钟。此外，如果工艺需要，还可以延长所述催化剂预接触盘管的总长度来增加三剂的预接触时间。

本发明中，所述催化剂预接触装置还包括控温设备，所述控温设备可以参照现有技术进行选择。

根据一种优选的实施方式，所述催化剂预接触装置还包括恒温池，所述催化剂预接触盘管位于恒温池中。通过恒温池中的恒温介质实现对催化剂预接触盘管内物料温度的控制。

根据另一种优选的实施方式，催化剂预接触盘管的外部设置有夹套，即，所述催化剂预接触盘管为带夹套的盘管。恒温介质在夹套内流动，从而对三剂的预接触温度进行控制。其中，恒温介质与三剂的流动方向可以相同或相反。优选地，恒温

介质与三剂逆向流动。

优选地，所述催化剂预接触盘管还设置有管道混合器，用于混合来自各进料管线的物料。当盘管的接入口设置在末端（例如图 3 中所示的 f 处）时，所述管道混合器可以位于出口管线的三通并流处。

所述管道混合器可选自市场上使用的各种管道混合器，其具体实例包括但不限于：喷嘴式管道混合器、涡流式管道混合器、异型管道混合器或静态管道混合器等。其中，所述静态管道混合器可以选自 SV 型静态管道混合器、SK 型静态管道混合器、SX 型静态管道混合器、SH 型静态管道混合器或 SL 型静态管道混合器等。

根据一种优选的实施方式，所述管道混合器选自 SK 型静态管道混合器。

所述催化剂预接触装置可以包括一个或多个催化剂预接触盘管。根据一种实施方式，所述催化剂预接触装置包括两组以上并联连接的催化剂预接触盘管，这样的设计可以允许在更宽范围内调整三剂的预接触时间和/或预接触温度，并且允许至少一个催化剂预接触盘管作为备用。在第五方面，本发明提供了一种催化剂预接触装置，其包括多个串联的微型催化剂预接触罐。所述催化剂预接触罐带有可调节温度的夹套，用来控制三剂的预接触温度。每个微型催化剂预接触罐的容积使得用于烯烃连续聚合工艺的物料在罐内的平均停留时间小于约 10min，例如小于约 5min，例如在 0.1-4min 的范围内，或者在 0.2-3min 的范围内。另外，所述催化剂预接触罐带有搅拌系统。所述催化剂预接触罐的更多细节可以见对本发明第二方面的催化剂预接触装置中催化剂预接触罐的描述。

按照本发明的该方面，主催化剂、助催化剂和任选的外给电子体可以经过一个或多个串联的催化剂预接触罐进入后续的预聚合住址或聚合装置，由此来控制预接触时间。

按照本发明该方面的催化剂预接触装置的一个优点是，由于每个微型催化剂预接触罐中都设有搅拌装置，可以防止预接触过程中催化剂组合物的沉降和不均匀化。

本发明的催化剂预接触装置可广泛地应用于各种烯烃聚合反应工艺中，特别是液相本体-气相丙烯聚合工艺中，例如本领域公知的 LyondellBasell 公司的

Spheripol 工艺, 三井化学公司的 Hypol 工艺, Borealis 公司的 Borstar 工艺等, 气相法丙烯聚合工艺中, 如 Unipol 聚烯烃工艺, Inovene 聚丙烯工艺, Novolen 聚丙烯工艺等。乙烯或其它烯烃聚合的工艺也已被想到。

本发明中, 所述下游装置是指常规的烯烃连续聚合工艺中的预聚合系统(当存在时)或主聚合系统(当不存在预聚合系统时)。为了更精确控制预接触的温度和时间, 所述催化剂预接触装置在实际安装中尽量靠近预聚合或主聚合系统。

可选地, 可以在催化剂预接触罐的出口管线、催化剂预接触盘和/或各催化剂组分的进料管线上增加接入口, 用于在需要时引入惰性气体或惰性溶剂。所述惰性气体用来吹扫系统, 其具体实例包括但不限于氮气或氩气; 所述惰性溶剂用于清洗系统等, 其可以选自己烷, 庚烷等。所述惰性气体或惰性溶剂的压力应大于下游装置的压力。

根据本发明的方法, 催化剂各组分的预接触时间和催化剂预接触温度均可调节。另外, 该方法能避免预接触物料的反混, 而且具有设备投资低的特点。

在各种烯烃连续聚合工艺中, 采用本发明的催化剂预接触装置能够调节催化剂的预接触温度和预接触时间, 使催化剂的性能根据具体工艺达到较优的水平。而且, 本发明的催化剂预接触装置可调控范围广, 各物流的接触基本上以活塞流形式进行, 能使催化剂的预接触时间保持均匀一致, 避免现有聚合工艺中不同预接触时间的三剂的反混现象。催化剂预接触装置小巧且高效, 对现有聚合装置的改造简单, 不需要增加过多的控制和操作。

下面将通过具体的实施例对本发明进行详细描述, 但其仅仅是解释说明而不是限定本发明。

在实施例中使用的催化剂的制备方法如下:

催化剂 A:

在经过高纯氮气充分置换的 300mL 带搅拌的玻璃反应瓶中, 加入 100mL 四氯化钛, 冷却至 -20°C , 加入 8g 球形氯化镁醇合物(按照 CN1330086A 实施例 1 的方法制得, 载体中乙醇与氯化镁的摩尔比值为 2.62)。分阶段缓慢升温至 110°C , 在升

温过程中加入邻苯二甲酸二丁酯 3.9mmol, 在 110℃ 恒温 0.5h 后, 得到固体沉淀物, 滤去液体, 每次加 100mL 四氯化钛处理两次, 然后用己烷洗涤五次, 真空干燥后得到含钛固体催化剂组分 A (主催化剂)。

催化剂 B:

在经过高纯氮气充分置换的 300mL 带搅拌的玻璃反应瓶中, 加入 90mL 四氯化钛和 10mL 己烷, 冷却至 -20℃, 加入球形氯化镁醇合物 8g (按照 CN1330086A 实施例 1 的方法制得, 载体中乙醇与氯化镁的摩尔比值为 2.62)。接着, 在搅拌下, 分阶段缓慢升温, 当温度达到 40℃ 时, 加入 2,4-戊二醇二苯甲酸酯 4.9mmol 和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷 4.5mmol。继续升温至 110℃, 并恒温 0.5h, 得到固体沉淀物, 滤去液体, 向固体中每次加入 100mL 四氯化钛, 在 110℃ 处理 1 小时, 重复该处理步骤 3 次; 再用己烷洗涤 5 次, 最后真空干燥后, 得到固体催化剂组分 A (主催化剂)。

催化剂 C:

1、球形氯化镁加合物的制备

在 500mL 的反应釜中, 依次加入 150 ml 甲基硅油、30g 氯化镁、50 ml 乙醇和 9ml 二甲氧基丙烷, 在搅拌下升温至 125℃。恒温反应 2 小时后, 将混合物压入预热至 115℃ 的辛基酚聚氧乙烯 (10) 醚/甲基硅油 (1.5ml/350ml) 中, 高速搅拌分散 30 分钟。然后氮气压入预先冷至 -30℃ 的 2L 己烷中, 滤去液体, 用己烷洗涤固体 5 次, 真空干燥, 得球形氯化镁加合物。平均粒径 (D50) 为 45.2 μm, 粒径分布值 SPAN ((D90-D10) / D50) 为 0.96。

2、球形催化剂组分的制备

在 300mL 的玻璃反应瓶中, 依次加入 90ml 四氯化钛、10ml 己烷, 冷却至 -20℃, 加入上述的球形载体 8g, 升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 1.5 ml, 滤去液体, 用四氯化钛洗涤二次, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得球形催化剂。

催化剂 D:

在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g，甲苯 70ml，环氧氯丙烷 4ml，磷酸三丁酯（TBP）12.5ml，1.0ml 四乙氧基硅烷，搅拌下升温至 60℃，并维持 1.0 小时，固体完全溶解。加入邻苯二甲酸酐 1.4g 和 30ml 甲苯，继续维持 1 小时。将溶液冷却至-28℃以下，1 小时内滴加 TiCl₄ 56ml（5ml/min），缓慢升温至 85℃（5℃/min），在升温过程中逐渐析出固体物，加入邻苯二甲酸二正丁酯 1.1ml，维持 85℃温度 1 小时，过滤后，用甲苯洗涤二次，得到固体沉淀物。然后加入甲苯 72ml，TiCl₄ 48ml，升温到 110℃，处理 0.5 小时，排去滤液后，用己烷洗涤五次，真空干燥得到固体催化剂组分。

实施例 1

本实施例比较了有催化剂预接触和没有催化剂预接触得到的结果。

在有催化剂预接触的实验中，采用的催化剂预接触装置如图 2 所示，包括催化剂预接触罐 1、催化剂预接触盘管 2 和恒温池 3，其中催化剂预接触罐 1 为一个 50 毫升的搅拌釜，内设三叶斜桨搅拌器，搅拌釜的温度由夹套内的恒温介质控制；催化剂预接触盘管 2 设置有接入口 a, b, c, d, e 和 f，催化剂预接触盘管 2 的温度由恒温池 3 内的恒温介质控制。通过恒温介质控制催化剂预接触罐内的温度为 10℃，控制主催化剂、助催化剂和给电子体经过催化剂预接触装置的时间小于 1 分钟。即，在将主催化剂、助催化剂和给电子体在催化剂预接触罐中合并并搅拌后马上（总接触时间小于 1 分钟）引入 f 接入口并经管路进入后续聚合工序。

在没有催化剂预接触的实验中，直接将主催化剂、助催化剂和给电子体分别引入聚合釜。

主催化剂为上述催化剂 B 或 D。采用液相本体法进行丙烯聚合，其中氢气的浓度为 500ppm；控制助催化剂（三乙基铝）和给电子体（甲基环己基二甲氧基硅烷）以 Al/Si 计的摩尔比为 25，Al/Ti 摩尔比为 300。聚合温度为 70℃，聚合停留时间 60min。聚合釜搅拌转速控制在 500 转/分钟。得到的实验结果见表 1。

表 1

催化剂	催化剂加料方式	催化剂活性 kgPP/g. Cat	聚合物等规 指数	聚合物熔融 指数	氢的浓度 ppm
-----	---------	----------------------	-------------	-------------	-------------

			wt%	g/10min	
催化剂 B	预接触	107.3	98.9	2.1	500
	不预接触	100.2	98.0	0.7	500
催化剂 D	预接触	48.0	97.5	22.1	2500
	不预接触	40.4	96.9	21.1	2500

由上表中结果可知，催化剂预接触可以改善和提高催化剂的聚合活性，等规指数和熔融指数。

实施例 2-16

这些实施例用于说明本发明的催化剂预接触方法。

在这些实施例中采用的催化剂预接触装置如图 2 所示，包括催化剂预接触罐 1、催化剂预接触盘管 2 和恒温池 3，其中催化剂预接触罐 1 为一个 50 毫升的搅拌釜，内设三叶斜桨搅拌器，搅拌釜的温度由夹套内的恒温介质控制；催化剂预接触盘管 2 设置有接入口 a, b, c, d, e 和 f，催化剂预接触盘管 2 的温度由恒温池 3 内的恒温介质控制。

主催化剂为上述催化剂 C。采用液相本体法进行丙烯聚合，其中氢气的浓度为 500ppm 或 2500ppm；控制助催化剂（三乙基铝）和给电子体（甲基环己基二甲氧基硅烷）以 Al/Si 计的摩尔比为 25，Al/Ti 摩尔比为 300。聚合温度为 70℃，聚合停留时间 60min。聚合釜搅拌转速控制在 500 转/分钟。

在实施例 2 中，采用上述催化剂预接触装置，通过恒温介质控制催化剂预接触罐和催化剂预接触盘管内的温度为 10℃，控制主催化剂、助催化剂和给电子体经过催化剂预接触装置的时间小于 1 分钟。即，在将主催化剂、助催化剂和给电子体在催化剂预接触罐中合并并搅拌后马上（总接触时间小于 1 分钟）引入 f 接入口并经管路进入后续聚合工序。聚合中氢加入量为 500ppm。得到的实验结果见表 1。

实施例 3-7 以与实施例 2 相同的方式进行，但是控制主催化剂、助催化剂和外给电子体的预接触时间分别为 5 分钟，10 分钟，20 分钟，30 分钟，60 分钟（即，分别将相应的接入口阀门打开，其余的接入口阀门关闭），三剂预接触后进入后续聚

合工序。得到的实验结果见表 2。

实施例 8-16 以与实施例 2 相同的方式进行，但是使从催化剂接触罐出来的物料经 c 接入口进入预接触盘管和然后进入聚合装置，从而控制主催化剂、助催化剂和给电子体通过催化剂预接触装置的预接触时间为 30 分钟左右，并且通过恒温介质控制催化剂预接触罐和催化剂预接触盘管二者的温度分别为 -10°C ， -5°C ， -0°C ， 5°C ， 10°C ， 15°C ， 20°C ， 25°C 和 30°C 。聚合中氢加入量为 2500ppm。得到的实验结果见表 3。

表 2, 采用催化剂 C 的聚合结果

实验编号	预接触时间 min	催化剂活性 kgPP/g. Cat	聚合物等规指数 wt%	熔融指数 g/10min
实施例 2	<1	31.8	98.3	3.6
实施例 3	5	31.3	98.4	3.3
实施例 4	10	31.8	98.5	3.1
实施例 5	20	24.5	98.5	2.7
实施例 6	30	24.4	98.5	2.6
实施例 7	60	21.4	98.7	2.6

由表 2 可知, 催化剂、助催化剂和给电子体的预接触时间增加, 催化剂的聚合活性逐渐降低; 得到的聚合物等规指数增加, 熔融指数降低。

表 3, 采用催化剂 C 的聚合结果

实验编号	预接触温度 ℃	催化剂活性 kgPP/g. Cat	聚合物等规指数 wt%	熔融指数 g/10min
实施例 8	-10	38.1	96.5	40.3
实施例 9	-5	38.2	96.7	32.1
实施例 10	0	36.5	96.5	41.4
实施例 11	5	41.1	96.7	33.6
实施例 12	10	38.9	96.8	25.5
实施例 13	15	35.6	96.8	27.9
实施例 14	20	34.0	97.1	26.5
实施例 15	25	31.5	97.5	23.5
实施例 16	30	29.4	97.5	23.9

由表 2 可知, 催化剂、助催化剂和给电子体的预接触温度增加, 催化剂的聚合活性逐渐增加, 达到一定值后逐渐降低; 得到的聚合物等规指数增加, 熔融指数降低。

综合考虑表 2 和表 3 中的结果, 可以确定对于上述催化剂 C 来说, 希望的预接触温度为约-10 至约 5℃, 和希望的预接触时间为小于约 10 分钟。

实施例 17

采用上述 A 催化剂, 并且采用实施例 2-16 中描述的聚合方法和条件, 考察预

接触时间和预接触温度对聚合结果的影响。结果如下表 4 和 5 中所示。

表 4. 预接触时间对聚合结果的影响

实验	预接触时间* min	聚合活性 kgPP/gCat	等规指数 %	熔融指数 g/10min
1	1	38.3	97.0	3.0
2	3	36.7	97.4	3.0
3	5	34.6	97.3	3.3
4	10	29.2	97.2	2.7
5	20	27.3	97.6	2.5
6	30	22	97.5	2.4
7	60	21.6	97.6	2.6

*预接触温度为 10°C

表 5. 预接触温度对聚合结果的影响

实验	预接触温度* °C	聚合活性 kgPP/gCat	等规指数 %	熔融指数 g/10min
8	-10	29.0	96.50	3.24
9	-10	31.2	96.75	2.83
10	-5	27.2	96.48	3.17
11	-5	29.9	96.83	2.5
12	0	28.2	96.57	2.87
13	0	26.5	96.45	2.61
14	5	29.2	96.78	2.64
15	5	26.0	96.69	3.30
16	10	25.3	97.0	2.57
17	10	26.8	96.48	2.66
18	15	24.1	96.94	2.7
19	15	28.6	97.21	2.98
20	20	24.0	97.03	3.04
21	20	23.6	96.82	2.67
22	25	25.1	97.54	2.89
23	25	22.9	97.42	2.44
24	30	21.5	97.23	2.90
25	30	20.2	97.20	2.37

*预接触时间：30 分钟

实施例 18

采用上述催化剂 B，并且采用实施例 2-16 中描述的聚合方法和条件，考察预接触时间对聚合结果的影响。结果如下表 6 中所示。

表 6. 预接触时间对聚合结果的影响

实验	预接触时间 min	聚合活性 kgPP/gCat	等规指数 %	熔融指数 g/10min
1	1	136.3	97.3	2.4
2	3	125.3	97.6	2.5
3	5	121.3	97.7	2.5
4	10	100.0	97.9	2.5
5	20	90.0	98.4	2.6
6	30	73.1	98.6	2.7
7	60	71.2	98.5	3.7

*预接触温度为 10°C

实施例 19

采用催化剂 D, 并且采用实施例 1-15 中描述的聚合方法和条件, 考察预接触时间和预接触温度对聚合结果的影响。结果如下表 7 和 8 中所示。

表 7. 预接触时间对聚合结果的影响

预接触时间 min	聚合活性 kgPP/gCat	等规指数 %	熔融指数 g/10min
1	36.2	99	4
1	35.8	99.3	3.6
5	34.2	99	4.1
5	35.8	98.7	3.4
5	33.4	98.9	3.4
10	35.3	99.1	3.8
10	36.6	98.9	4.3
30	33.6	98.7	3.9
30	33.6	99.1	3.7
60	24.7	99	2.8
60	25.7	98.6	3.1
60	24	99.2	2.8

*预接触温度: 10°C

表 8. 预接触温度对聚合结果的影响

实验-	预接触温度* °C	AC	II	MI
1	-20	55.4	96.92	20.97
2	-20	48.4	97.07	21.92
46	-20	55.4	97.32	19.72
3	-10	55.2	96.79	20.93
4	-10	52.6	96.96	20.90
5	-5	49.0	97.06	20.81
7	0	49.2	97.26	20.41
8	0	49.0	97.10	20.37
41	0	53.0	97.18	19.19
9	5	49.5	97.48	20.53
10	5	48.0	97.45	18.92
42	5	48.6	97.18	20.82
11	10	43.1	97.50	19.42
12	10	41.6	97.38	19.52
47	10	51.7	97.43	19.22
13	15	40.6	97.41	18.79
14	15	37.3	97.64	18.83
15	20	37.2	97.53	18.85
16	20	43.3	97.44	18.57
17	25	42.4	97.90	17.52
18	25	41.7	97.42	16.89
44	25	42.0	97.34	17.4
19	30	37.1	97.93	16.24
45	30	34.2	97.83	16.31

*预接触温度为 10°C

实施例 17-19 的结果表明，催化剂预接触时间和预接触温度的改变对其它聚烯烃催化剂的聚合性能也会产生一定的影响。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方

式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

权利要求

1. 一种用于烯烃连续聚合的催化剂预接触方法，其特征在于，主催化剂、助催化剂和任选的外给电子体混合后进行预接触反应，预接触的温度为 -30°C 至 40°C 且可调，预接触的时间为 0.5min – 70min 且可调，预接触后的催化剂按照聚合工艺要求进入预聚合系统和然后进入聚合系统或者直接进入聚合系统。
2. 根据权利要求1所述的催化剂预接触方法，其中所述聚合系统采用液相本体聚合工艺，预接触的时间在 1min – 20min 的范围内，预接触的温度在 -25°C 至 15°C 的范围内。
3. 根据权利要求1所述的催化剂预接触方法，其中所述聚合系统采用气相聚合工艺，预接触的时间在 1min – 20min 的范围内，预接触的温度在 -30°C 至 30°C 的范围内。
4. 根据权利要求1所述的催化剂预接触方法，其包括：
 - 提供一种催化剂；
 - 通过实验室聚合评价实验确定该催化剂与助催化剂和任选的外给电子体间预接触的希望的温度和希望的持续时间；
 - 使所述催化剂与所述助催化剂和所述任选的外给电子体在预接触装置中在所述希望的预接触温度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 下接触所述希望的持续时间 ± 2 分钟，以提供预接触过的催化剂；和
 - 然后将所述预接触过的催化剂按照聚合工艺要求进料至预聚合系统和然后进入聚合系统，或者直接进入聚合系统。
5. 根据权利要求1所述的催化剂预接触方法，其通过催化剂、助催化剂和任选的外给电子体预接触装置来实施，该预接触装置包括具有至少两个接入/引出口的管式设施或者至少两个串联的微型催化剂预接触罐。
6. 催化剂预接触装置，其包括催化剂预接触罐和与所述催化剂预接触罐连接的至少一个催化剂预接触盘管，所述催化剂预接触盘管上设置有至少两个带阀门的接入/引出口。
7. 根据权利要求6所述的催化剂预接触装置，其具有以下特征中至少之一：
 - 所述催化剂预接触盘管上设置有 2 – 20 个带阀门的接入/引出口；
 - 所述催化剂预接触盘管为内抛光的盘管；
 - 所述催化剂预接触盘管的形状为弹簧状，或者所述催化剂预接触盘管是蛇形管；
 - 所述催化剂预接触装置还包括恒温油浴，所述催化剂预接触盘管位于所述恒温油浴中
 或者，所述催化剂预接触装置还包括夹套

- 所述催化剂预接触罐外设置有夹套；
 - 所述催化剂预接触罐为小型搅拌罐，其容积使得用于烯烃连续聚合工艺的物料在罐内的平均停留时间小于 5min；
 - 所述催化剂预接触装置包括两个或更多个并联连接的催化剂预接触盘管；和
 - 所述催化剂预接触盘管水平放置、垂直放置或者以任意其它角度放置。
8. 根据权利要求 6 所述的催化剂预接触装置，其中所述催化剂预接触盘管上还设置有防倒流阀门，优选在除第一接入口外的每个接入口的上游设置一个防倒流阀门。
9. 根据权利要求 6 所述的催化剂预接触装置，其中所述催化剂预接触盘管上还设置有截止阀门，优选在紧邻每个引出口的下游处设置一个截止阀门。
10. 催化剂预接触装置，其包括催化剂预接触盘管，所述催化剂预接触盘管上设置有带阀门的接入口并连接有至少两条进料管线，其中一条进料管线连接至催化剂预接触盘管的始端，其余进料管线通过所述接入口与催化剂预接触盘管连接。
11. 根据权利要求 10 所述的催化剂预接触装置，其具有以下特征中至少之一：
- 所述催化剂预接触盘管为内抛光的盘管；
 - 所述催化剂预接触盘管为弹簧状的盘管或蛇形管；
 - 所述催化剂预接触装置还包括恒温池，所述催化剂预接触盘管位于恒温池中，或者所述催化剂预接触盘管为带夹套的盘管；
 - 所述催化剂预接触盘管内设置有管道混合器，用于混合来自所述进料管线的物料；
 - 所述催化剂预接触装置包括两个或更多个并联连接的催化剂预接触盘管；和
 - 所述催化剂预接触盘管水平放置、垂直放置或者以任意其它角度放置。
12. 根据权利要求 10 所述的催化剂预接触装置，其中所述催化剂预接触盘管内设置有管道混合器，所述管道混合器选自喷嘴式管道混合器、涡流式管道混合器、异型板管道混合器或静态管道混合器。
13. 催化剂预接触装置，其包括多个串联的、带有可调节温度的夹套的微型催化剂预接触罐，其中主催化剂、助催化剂和任选的外给电子体在进入预聚合/聚合装置之前通过一个或多个所述串联的催化剂预接触罐，以控制预接触时间。
14. 根据权利要求 13 所述的催化剂预接触装置，其具有以下特征中至少之一：
- 所述催化剂预接触罐的容积相同或不同，并且每个罐的容积使得用于烯烃连续聚合工艺的物料在罐内的平均停留时间小于 5min

所述催化剂预接触罐带有搅拌系统。

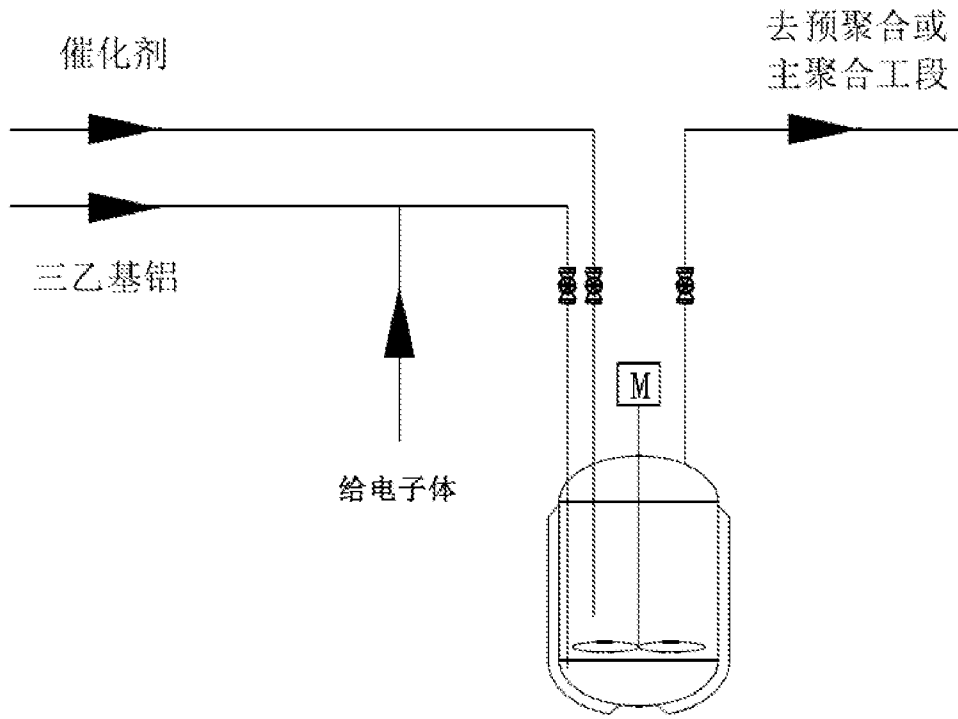


图 1

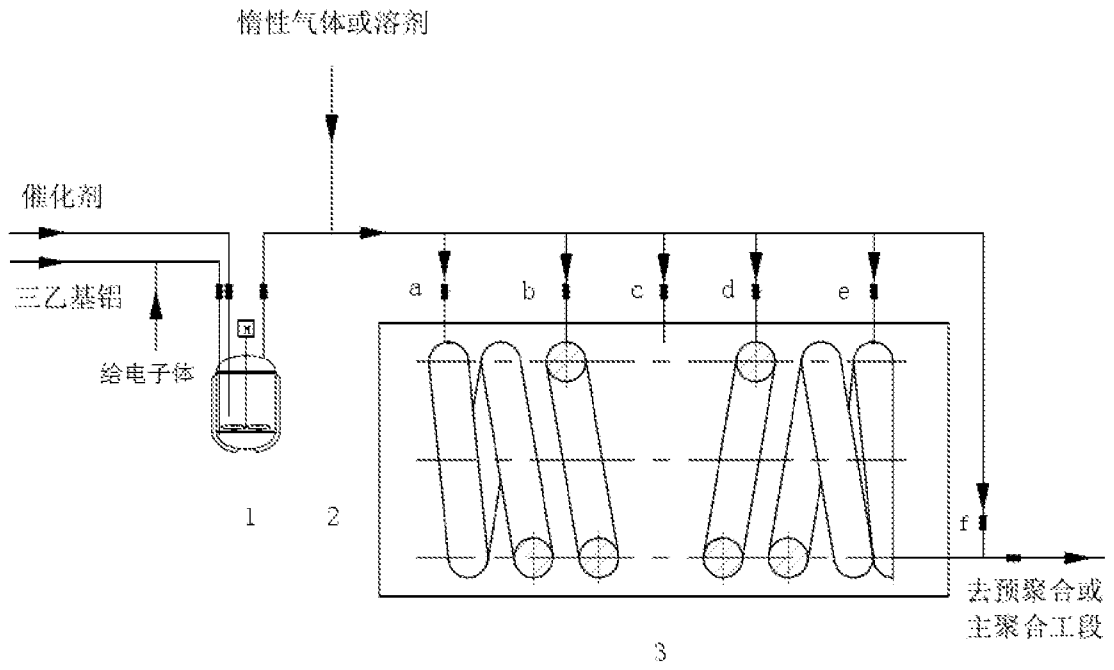


图 2

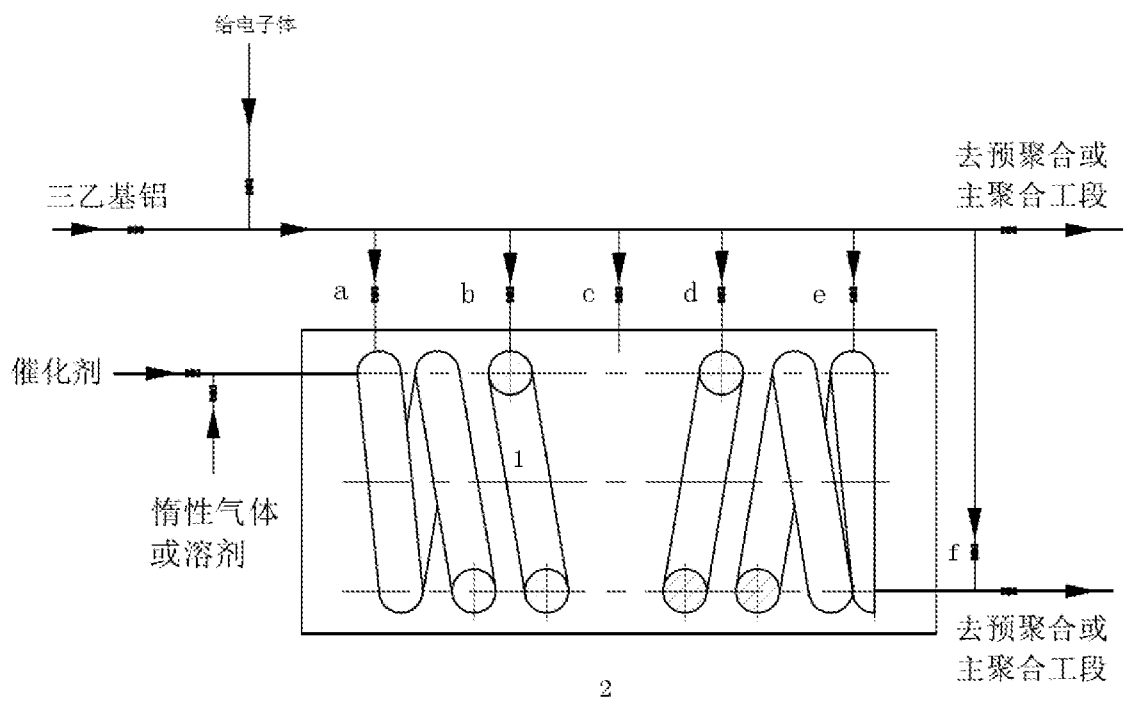


图 3

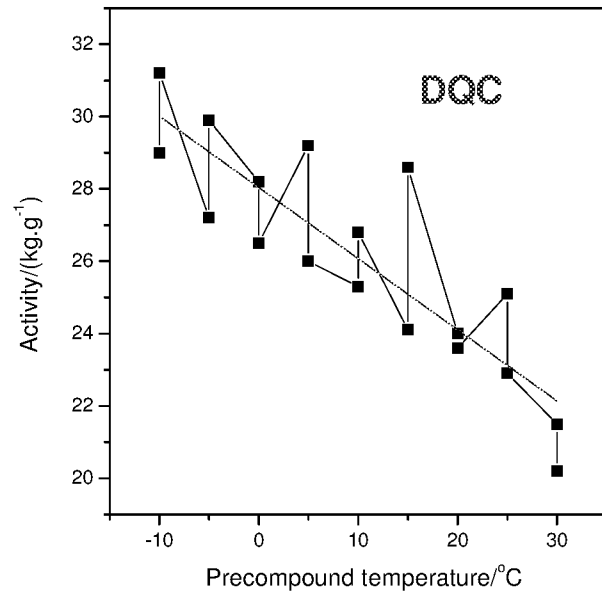


图 4a

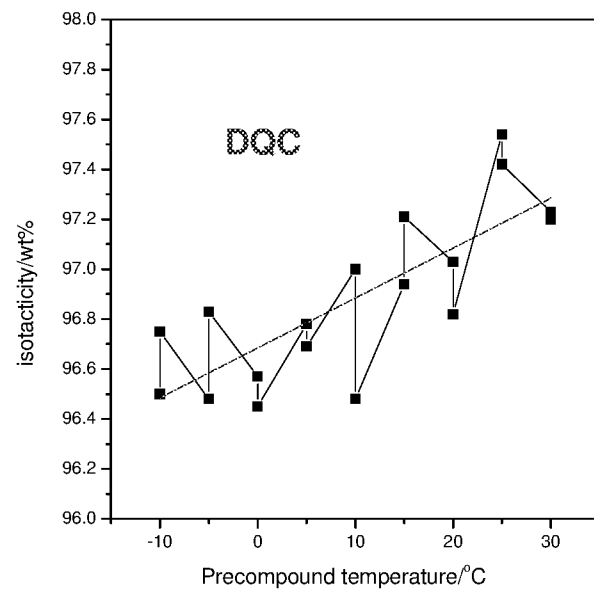


图 4b

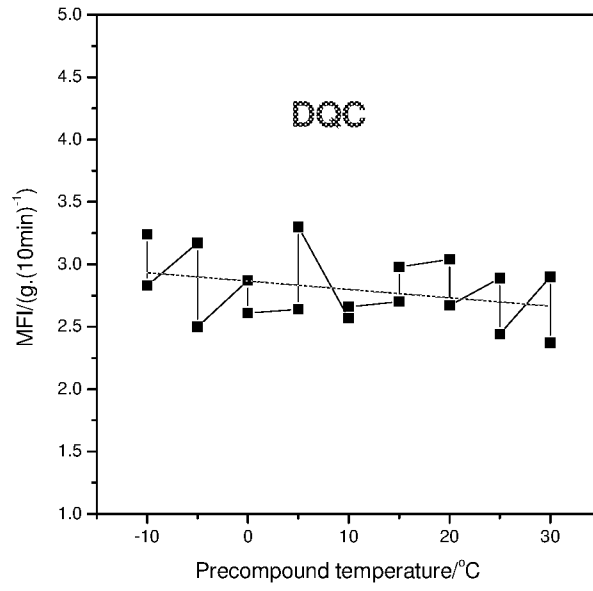


图 4c

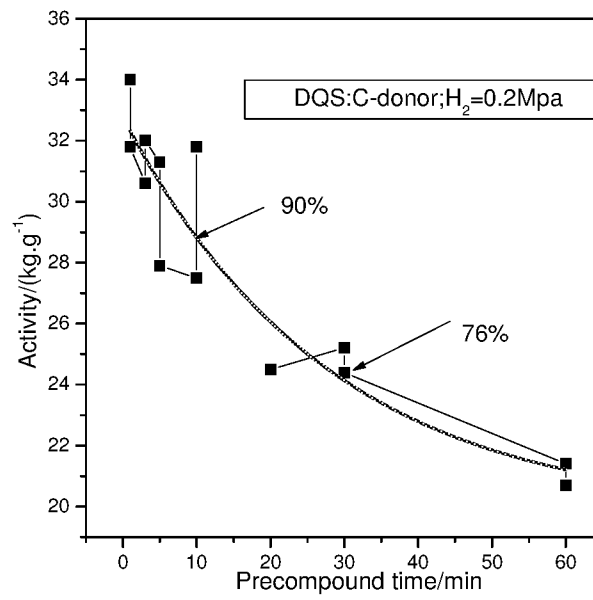


图 5a

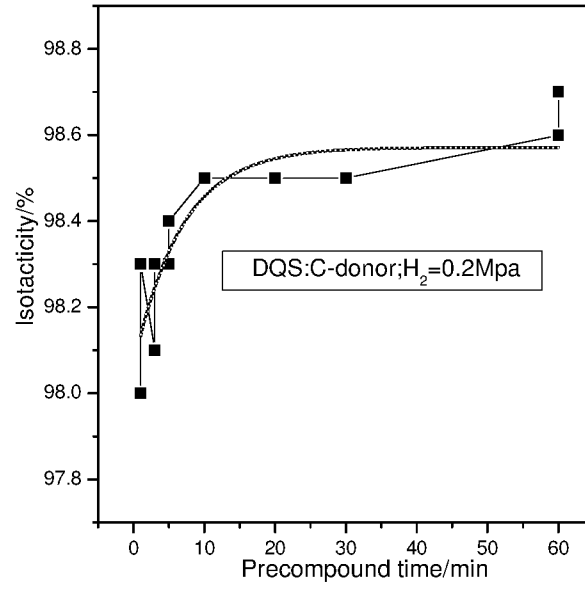


图 5b

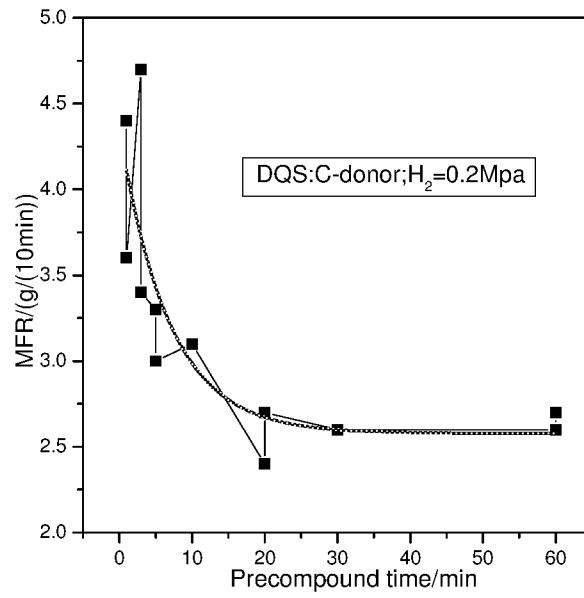


图 5c

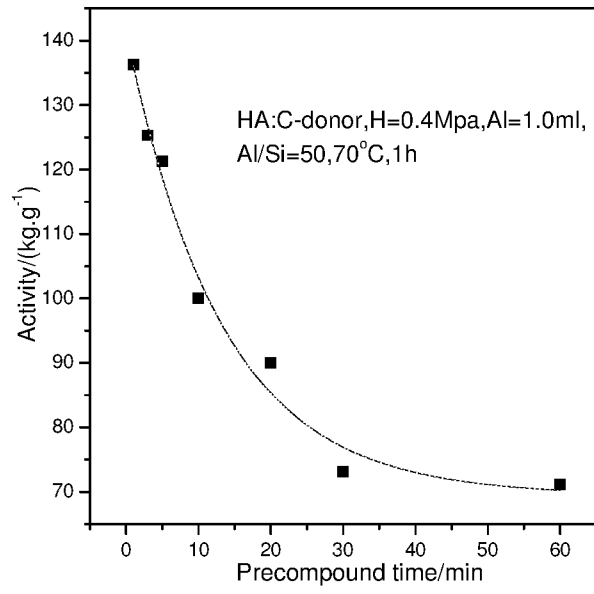


图 6a

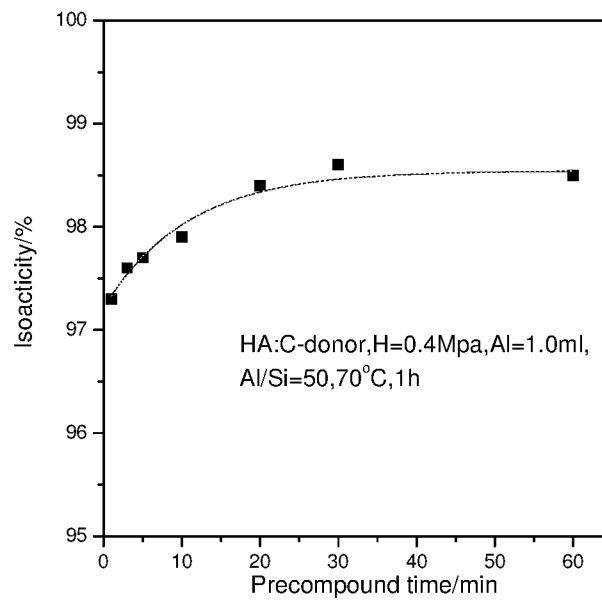


图 6b

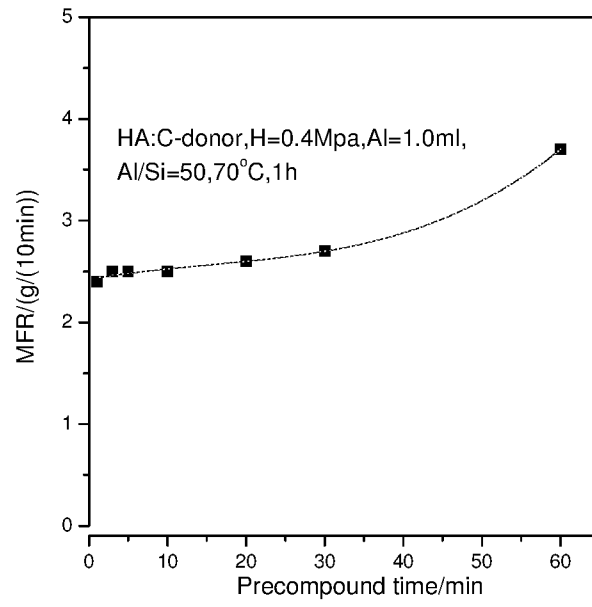


图 6c

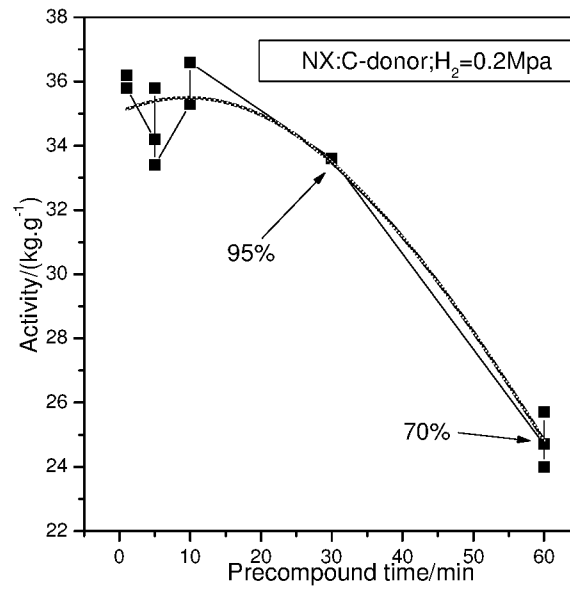


图 7a

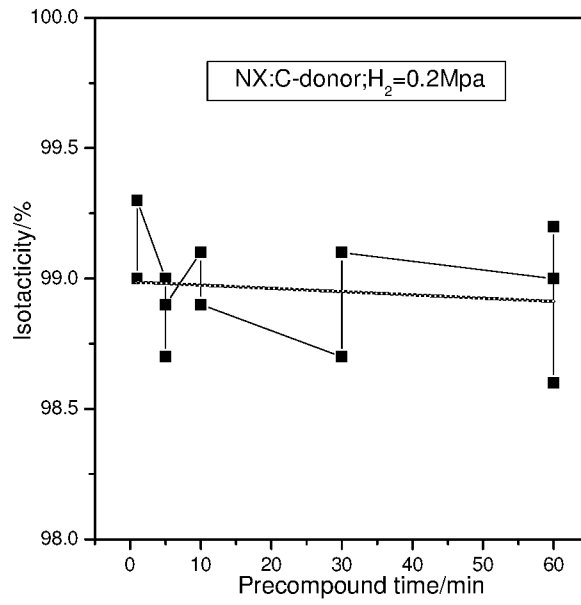


图 7b

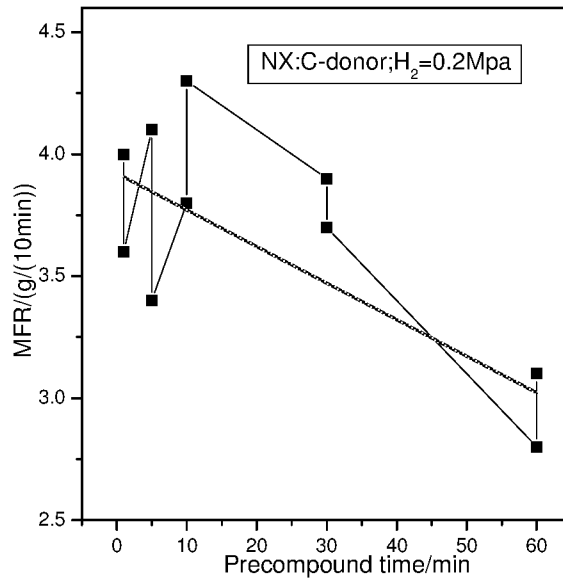


图 7c

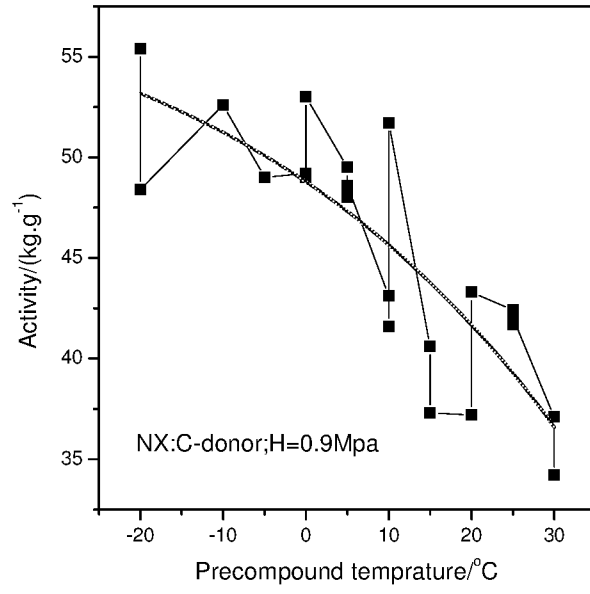


图 8a

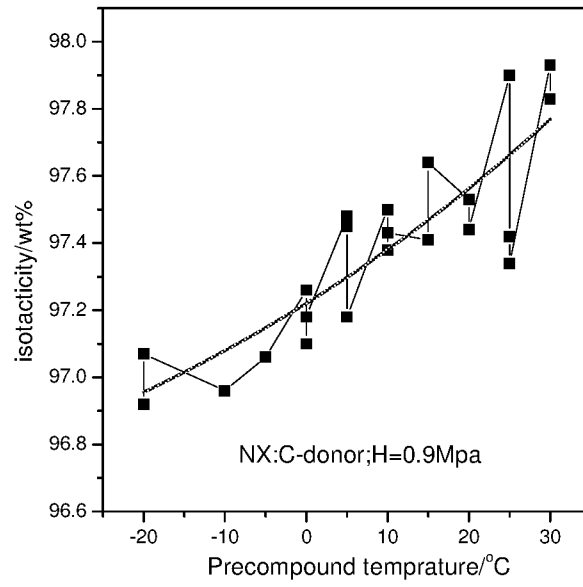


图 8b

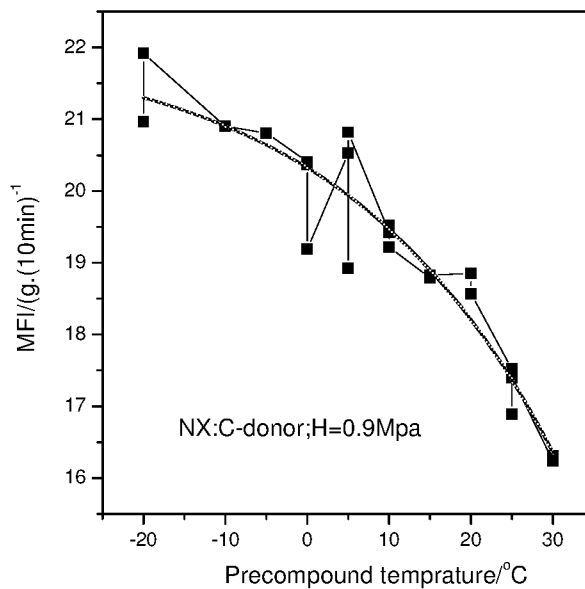


图 8c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/089759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 10/00 (2006.01) i; C08F 4/00 (2006.01) i; B01J 19/18 (2006.01) i; B01J 8/10 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 10/- C08F 4/- B01J 19/- B01J 8/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA, STN: catalyst, olefin, alkene, propylene, ethylene, pre 1w contact, time, temperature, tank, heat, polymerization, reactor; XIA, Xianzhi; system, prepolymerization, coiled pipe, valve, constant temperature, jacket, series connection

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104558297 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION; BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION), 29 April 2015 (29.04.2015), description, paragraphs 0009-0016	1-14
X	CN 101613426 A (ZHEJIANG SHAOXING SANYUAN PETROCHEMICAL CO., LTD.), 30 December 2009 (30.12.2009), description, page 1, penultimate paragraph, page 2, paragraph 6 and page 5, penultimate paragraph, and figure 2	1-14
A	US 2009326168 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO.), 31 December 2009 (31.12.2009), description, paragraphs 0007, 0011-0014 and 0029-0038	1-14
A	CN 201694979 U (ZHEJIANG SHAOXING SANJIN PETROCHEMICAL CO., LTD.; ZHEJIANG SHAOXING SANYUAN PETROCHEMICAL CO., LT), 05 January 2011 (05.01.2011), description, paragraphs 0005-0007, and figure 1	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
29 August 2017 (29.08.2017)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.2017)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
ZHOU, Wen
Telephone No.: (86-10) **82246877**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/089759

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104558297 A	29 April 2015	None	
CN 101613426 A	30 December 2009	CN 101613426 B	19 January 2011
US 2009326168 A1	31 December 2009	US 8992840 B2	31 March 2015
		WO 2007040996 A2	12 April 2007
		BR PI0616645 A2	28 June 2011
		EP 1948355 A2	30 July 2008
		US 7615596 B2	10 November 2009
		CA 2624522 A1	12 April 2007
		BR PI0616645 B1	02 August 2016
		WO 2007040996 A3	04 October 2007
		US 2007078238 A1	05 April 2007
CN 201694979 U	05 January 2011	None	

A. 主题的分类 C08F 10/00(2006.01)i; C08F 4/00(2006.01)i; B01J 19/18(2006.01)i; B01J 8/10(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08F 10/- C08F 4/- B01J19/- B01J8/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA, STN:catalyst, olefin, alkene, propylene, ethylene, pre lw contact, time, temperature, tank, heat, polymerization, reactor, 夏先知, 系统, 聚合, 催化剂, 预接触, 预聚合, 罐, 盘管, 阀门, 恒温, 夹套, 串联		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104558297 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第0009-0016段	1-4
X	CN 101613426 A (浙江绍兴三圆石化有限公司) 2009年 12月 30日 (2009 - 12 - 30) 说明书第1页倒数第2段, 第2页第6段, 第5页倒数第2段以及图2	1-4
A	US 2009326168 A1 (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO.) 2009年 12月 31日 (2009 - 12 - 31) 说明书第0007、0011-0014、0029-0038段	1-14
A	CN 201694979 U (浙江绍兴三锦石化有限公司 浙江绍兴三圆石化有限公司) 2011年 1月 5日 (2011 - 01 - 05) 说明书第0005-0007段以及图1	1-14
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	
2017年 8月 29日	2017年 9月 26日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员	
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	周文	
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)82246877	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/089759

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104558297	A	2015年 4月 29日	无			
CN	101613426	A	2009年 12月 30日	CN	101613426	B	2011年 1月 19日
US	2009326168	A1	2009年 12月 31日	US	8992840	B2	2015年 3月 31日
				WO	2007040996	A2	2007年 4月 12日
				BR	PI0616645	A2	2011年 6月 28日
				EP	1948355	A2	2008年 7月 30日
				US	7615596	B2	2009年 11月 10日
				CA	2624522	A1	2007年 4月 12日
				BR	PI0616645	B1	2016年 8月 2日
				WO	2007040996	A3	2007年 10月 4日
				US	2007078238	A1	2007年 4月 5日
CN	201694979	U	2011年 1月 5日	无			