

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580034033.7

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月12日

[11] 公开号 CN 101035816A

[22] 申请日 2005.9.19

[21] 申请号 200580034033.7

[30] 优先权

[32] 2004.10.14 [33] EP [31] 04105058.4

[32] 2004.10.18 [33] US [31] 60/620,148

[86] 国际申请 PCT/EP2005/054645 2005.9.19

[87] 国际公布 WO2006/040240 英 2006.4.20

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.5

[71] 申请人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司  
地址 意大利米兰

[72] 发明人 G·梅 M·科弗兹 S·伯托利尼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 刘元金 韦欣华

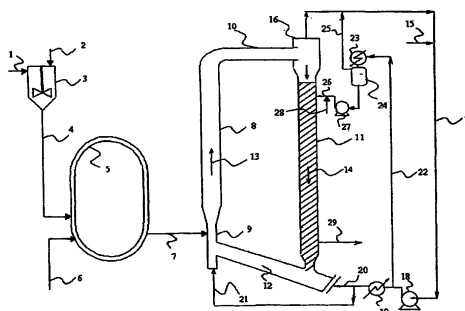
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

烯烃气相聚合的方法

[57] 摘要

一种 1 或多种  $\alpha$ -烯烃在催化剂体系存在下气相聚合的方法, 该方法包括: a) 令 1 或多种所述  $\alpha$ -烯烃与所述催化剂体系以连续方式在预聚合反应器中接触, 其中反应在液态介质中在介于  $23^{\circ}\text{C}$  ~  $50^{\circ}\text{C}$  范围的温度进行; b) 将从步骤 a) 获得的预聚物连续喂入到具有互联聚合区的气相反应器中, 其中生长中的聚合物颗粒在快速流化或输送条件下向上流过第一聚合区(上流竖管), 离开所述上流竖管并进入到第二聚合区(下降竖管)中, 它们在重力作用下流过下降竖管, 离开所述下降竖管并重新被引入到上流竖管中, 从而在上流竖管和下降竖管之间建立起聚合物的循环流动, 其中从步骤 a) 获得的预聚物向所述上流竖管的一段中连续喂入的特征在于, 向上的气流速度高于  $3.0\text{m/s}$ 。



1. 一种或多种 $\alpha$ -烯烃在催化剂体系存在下气相聚合的方法, 该方法包括:

a) 令一种或多种所述 $\alpha$ -烯烃与所述催化剂体系以连续方式在预聚合反应器中接触, 其中反应在液态介质中在介于  $23^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  范围的温度进行;

b) 将从步骤 a) 获得的预聚物连续喂入到具有互联聚合区的气相反应器中, 其中生长中的聚合物颗粒在快速流化或输送条件下向上流过第一聚合区(上流竖管), 离开所述上流竖管并进入到第二聚合区(下降竖管)中, 它们在重力作用下向下流过下降竖管, 离开所述下降竖管并重新被引入到上流竖管中, 从而在上流竖管和下降竖管之间建立起聚合物的循环流动,

其中从步骤 a) 获得的预聚物在所述上流竖管的一段连续喂入, 其特征在于, 向上的气流速度高于  $3.0 \text{ m/s}$ 。

2. 权利要求 1 的方法, 其中预聚合步骤 a) 在连续搅拌罐式反应器(CSTR)或在环管反应器中的液态介质中实施。

3. 权利要求 1~2 中任何一项的方法, 其中喂入到步骤 a) 中的所述催化剂体系是齐格勒-纳塔或金属茂型催化剂体系。

4. 权利要求 2 的方法, 其中所述液态介质包含液态 $\alpha$ -烯烃单体, 任选地与惰性烃溶剂一起。

5. 权利要求 4 的方法, 其中所述烃溶剂的用量低于  $40 \text{ wt}\%$ , 相对于所述液态 $\alpha$ -烯烃的数量而言。

6. 权利要求 1~5 中任何一项的方法, 其中步骤 a) 在没有任何分子量调节剂存在下实施。

7. 权利要求 1~5 中任何一项的方法, 其中步骤 a) 在氢气存在下实施, 氢气的用量低于  $2000 \text{ ppm}$  体积, 相对于液态单体总量而言。

8. 权利要求 1~7 中任何一项的方法, 其中从步骤 a) 获得的预聚物用特性粘度介于  $2.0 \sim 6.0 \text{ dl/g}$  来表征。

9. 权利要求 1~8 中任何一项的方法, 其中在步骤 a) 中的平均停留时间介于  $2 \sim 40 \text{ min}$ 。

10. 权利要求 1~9 中任何一项的方法, 其中在步骤 a) 中的操作温度介于  $27 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

11. 权利要求 1 的方法，其中从步骤 a)获得的所述预聚物在所述上流竖管的向上气体速度介于 5.0 m/s ~ 15 m/s 的一段中被连续喂入到上流竖管中。

12. 权利要求 1 ~ 11 中任何一项的方法，其中聚合步骤 b)在 60 ~ 120℃的温度范围实施。

13. 权利要求 1 ~ 12 中任何一项的方法，其中步骤 a)的预聚合催化剂体系喂入到上流竖管的底部，所述底部具有比所述上流竖管其余段窄的一段。

14. 权利要求 1 ~ 13 中任何一项的方法，其中在步骤 b)中，组成不同于存在于上流竖管中的气体混合物的一种气体和/或液体混合物通过位于下降竖管顶部的管线喂入到下降竖管中。

## 烯烃气相聚合的方法

### 技术领域

本发明涉及一种在聚合催化剂体系存在下实施的连续 $\alpha$ -烯烃气相聚合方法，该方法能制备细聚合物颗粒数量较少的聚烯烃。具体地说，本发明涉及一种气相方法，其中首先令聚合物催化剂体系实施聚合步骤，随后将获得的预聚物喂入到具有互联聚合物区的气相反应器中。高活性和选择性烯烃聚合催化剂，特别是齐格勒型以及，较新的，金属茂型的研发，已促使在固态催化剂存在下气态介质中实施烯烃聚合的方法在工业规模上的普遍采用。气相聚合方法普遍采用的技术是流化床技术以及搅拌床技术。当1或多种烯烃的气相聚合反应在流化床或机械搅拌床反应器中进行时，聚合物是以或多或少规则形态的颗粒形式获得的，具体取决于催化剂的形态：颗粒的大小取决于催化剂颗粒的尺寸和反应条件，通常围绕着某一平均值分布。

### 背景技术

在传统搅拌或流化气相反应器中，聚合热借助装在反应器内或未反应单体循环管线中的热交换器撤出。反应聚合物床由规定几何形状和粒度分布，优选窄的，一般围绕高于数值500  $\mu\text{m}$ 分布的聚合物颗粒构成。然而，在这些聚合物方法中通常必须面对的有害问题由相当数量细聚合物颗粒的存在而造成。这些细颗粒或者由已有的细催化剂颗粒衍生或者由其部分催化剂的破碎生成。所述细颗粒趋于沉积并被静电粘附在热交换器管表面，同时也沉积并静电粘附到聚合物反应器的内壁表面。随后，细颗粒的尺寸通过化学反应不断长大，从而导致绝热效应和传热的下降，致使在反应器内形成热斑。这些负面效应在该气相烯烃聚合是在高活性催化剂体系，例如包含由烷基铝化合物与钛化合物的反应产物在活性形式载体卤化镁上组成的那些体系的存在下进行，将进一步加剧。

结果，聚合物床层通常出现效率和流化状态的均一性的丧失。例如，可能发生聚合物出料系统的堵塞。另外，反应器中热斑所造成的温度过高能导致颗粒的熔融，从而形成聚合物团块，该团块可能堵塞

位于流化聚合物床层底部的气体分配板。所有这些缺点可导致工艺稳定性恶化并可导致聚合操作被迫中断，以排除在反应器内形成和进入气体循环管线内的沉积物，哪怕是只经较短的时间之后。

已提出几种解决方案来克服这些缺点：或者通过作用于催化剂活性，或者作为替代方案，降低或消除聚合物床层内的静电电压。

EP 359 444 和 US 4,739,015 描述向聚合反应器内引入少量阻聚剂以降低烯烃聚合速率。在诸阻聚剂当中可举出乙醇、甲醇、乙二醇、丙二醇和二甘醇。这些化合物必须以相当于聚合物的少数几个 ppm 的数量使用才能不致钝化催化剂：在如此低的浓度，它们尚不能有效地选择性地钝化细催化剂颗粒，可是，在更高的浓度，聚合反应又不能发生。

已建议某些替代技术，旨在降低或消除造成聚合物沉积物向反应器壁迁移和在其上形成之类现象的静电电压。例如，在 US 4,803,251 中，描述了一类在聚合物床层内既产生正也产生负电荷的化学添加剂。这些添加剂以单体的几个 ppm 的数量加入反应器中以便阻止不可心的正或负电荷的形成。抗静电剂的采用也公开在 EP 232 701 中，被用于超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的制备中。所公开的抗静电剂虽能防止在反应器内形成硬壳，但是其乙烯聚合物却具有较低的堆密度并且由此制成的薄膜显示出未熔融产物形式的杂质。

降低静电电压的其它方法包括：(1)在流化床内接地装置的绝缘；(2)通过放电使气体或颗粒电离产生离子，该离子将颗粒表面上的静电荷中和；(3)使用放射性源以产生能产生离子的射线，该离子能中和吸附在颗粒表面的静电荷。然而，这些技术在流化床聚合反应器中在工业规模上的应用一般既不实际也不容易。

有关制备烯烃聚合物，代表替代流化床反应器技术的一种气相技术的新气相聚合方法公开在本申请人较早的 EP-B-1012195 中。所描述的聚合方法在一种具有互联聚合区的气相反应器中进行，其中生长中的聚合物颗粒在快速流化或输送条件下流过第一聚合区(上流竖管)，离开所述上流竖管并进入到第二聚合区(下降竖管)，颗粒在重力作用下以致密化的形式流过该聚合区，离开所述下降竖管并被重新引入到上流竖管，从而在 2 个聚合区之间建立起聚合物的循环流动。

目前感觉需要最大限度地减少在所述反应器中产生的细聚合物颗

粒的总量，从而改善由以上气相技术制备的聚烯烃的粒度分布。

### 发明内容

本申请人现已惊奇地发现，催化剂体系的预聚合以及向所述气相反应器中喂入该预聚物的模式能显著地影响所获聚烯烃粉末的最终粒度分布。具体地说，本申请人出乎意料地发现，按照恰当的操作条件实施预聚合步骤和以特殊方式喂入该预聚物就有可能最大限度地减少气相聚合反应器内细聚合物颗粒的形成。

因此，本发明的目的是提供一种1或多种 $\alpha$ -烯烃在催化剂体系存在下气相聚合的方法，该方法包括：

a) 令一种或多种所述 $\alpha$ -烯烃与所述催化剂体系以连续方式在预聚合反应器中接触，其中反应在液态介质中在介于 $23^{\circ}\text{C}$ ~ $50^{\circ}\text{C}$ 范围的温度进行；

b) 将从步骤a)获得的预聚物连续喂入到具有互联聚合区的气相反应器中，其中生长中的聚合物颗粒在快速流化或输送条件下向上流过第一聚合区(上流竖管)，离开所述上流竖管并进入到第二聚合区(下降竖管)中，它们在重力作用下向下流过下降竖管，离开所述下降竖管并重新被引入到上流竖管中，从而在上流竖管和下降竖管之间建立起聚合物的循环流动，

其中从步骤a)获得的预聚物在所述上流竖管的一段连续喂入，其特征在于，向上的气流速度高于 $3.0\text{ m/s}$ 。

本发明的聚合方法允许达到所获聚烯烃粉末的最佳粒度分布。事实上，细粉末的百分率，相对于在进入搅拌或流化气相反应器内的传统聚合情况而言，被最大限度地减少。其粒度一般分布在 $0.2\sim 5.0\text{ mm}$ 之间，大多数颗粒的平均粒度介于 $1.5\sim 3.0\text{ mm}$ 。

被定义为“细粉末”的聚合物颗粒小于 $0.3\text{ mm}$ ，本发明聚合方法中形成的细粉末总量一般小于 $0.25\text{ wt}\%$ 。这代表，相对于传统气相或液相聚合方法而言，相当大的优势，在后一种工况中，平均粒度小于 $0.3\text{ mm}$ 的粉末总量一般介于约 $1.0\sim 3.0\%$ 。

按照本发明方法，预聚合步骤a)在任意类型反应器中在液态介质中进行。因此，可采用搅拌釜式反应器(CSTR)，也可采用环管反应器供烯烃单体与聚合催化剂体系进行接触。然而，预聚合处理优选地在

液相环管反应器内进行。

作为喂入到步骤 a)中的聚合催化剂体系,可采用齐格勒-纳塔或金属茂型高活性催化剂体系。

齐格勒催化剂体系包含由 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 的过渡金属化合物与元素周期表的族 1、2 或 13 的有机金属化合物起反应获得的催化剂。

金属茂基催化剂体系包含:至少一种含至少一个  $\pi$  键的过渡金属化合物和至少一种铝氧烷或能形成烷基金属茂阳离子的化合物;任选地一种有机铝化合物。

步骤 a)的液态介质包含液态  $\alpha$ -烯烃单体,任选地加入惰性烃溶剂。所述烃溶剂既可以是芳烃如甲苯,也可以是脂族烃,例如,丙烷、己烷、庚烷、异丁烷、环己烷和 2,2,4-三甲基戊烷。烃溶剂的用量,若使用的话,低于 40 wt%,相对于  $\alpha$ -烯烃的数量而言,优选低于 20 wt%。优选的是,步骤 a)在没有惰性烃溶剂的情况下实施(本体聚合)。

预聚合步骤 a)优选在没有任何分子量调节剂,如氢气,的存在下进行。替代地,在某些工况中,可将有限数量氢气喂入到预聚合反应器中,条件是,所述数量不高于 2000 ppm(体积),相对于液态单体总量而言。结果,从步骤 a)获得的预聚物可用高分子量分布表征:所述预聚物的特性粘度一般介于 2.0~6.0 dl/g。

在本发明步骤 a)中的平均停留时间是预聚合反应器容积与从所述反应器排出的聚合物淤浆的体积流率之比。该参数一般介于 2~40 min,并可通过增加或减少聚合物淤浆从预聚合反应器中的输出量来修改。所述停留时间优选地介于 10~25 min。

如上所述,步骤 a)的操作温度一般介于 23~50℃,优选的范围包含 27~40℃之间。已证明(参见对比例),预聚合温度若低于 23℃,则达不到本发明方法的优点。事实上,如果步骤 a)在较低温度实施,将导致在随后的聚合步骤 b)中形成的细粉末总量的显著增加。

聚合催化剂体系的聚合度优选介于 60~800 g 每克固体催化剂组分,优选介于 150~400 g 每克固体催化剂组分。包含该预聚合催化剂体系的聚合物淤浆从预聚合反应器中排出,随后连续地喂入到聚合步骤 b)中。

步骤 b)在气相反应器中实施,正如在本申请人较早的 EP 782 587

和 EP 1 012 195 中描述的,其中 1 或多种烯烃在 2 个互联聚合区内进行聚合。在第一聚合区,以下称作“上流竖管”,中,建立了一种快速流化条件:这就是说,流化气体的速度高于聚合物颗粒的输送速度。术语“输送速度”和“快速流化状态”乃是技术上熟知的;有关其定义,可参见,例如,“D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq., J. Wiley & Sons Ltd., 1986”。

上流竖管操作在快速流化床条件下,其中气体表观速度高于平均颗粒终端速度,以致聚合物颗粒被反应单体流向上夹带。在上流竖管中建立起某种高度湍流的流动;这产生一种在单个颗粒与周围气体之间良好的换热系数,同时也保证沿着床层反应温度维持在合理地恒定的范围内。一般而言,注入到上流竖管的流化气体的速度取决于气体密度和固体的粒度分布。该向上的气体速度一般介于 0.5~15 m/s,优选介于 0.8~5 m/s。

在第二聚合物区,以下称作“下降竖管”,中,生长中的聚合物颗粒以致密化形式在重力作用下向下流动。固体的高密度,其数值接近聚合物的堆密度,是第二聚合区中的有关特征。在该区中,沿着流动方向可得到一种压力的正增长,以致还可能将聚合物重新引入到上流竖管中而无需借助特殊机械装置。照此方式,建立起某种“环路”循环流动,该流动可通过 2 个聚合区之间的压力平衡和引入到体系中的压头损失来确定。

按照本发明方法,含有预聚物催化剂体系的聚合物淤浆从上流竖管的向上气体速度高于 3.0 m/s,优选 5.0 m/s~15 m/s 的一段引入到该竖管中。高于 3.0 m/s 的气体速度能保证注入的预聚物颗粒与周围反应气体之间的最佳换热系数,从而大大减少刚引入到上流竖管中的预聚物的破碎几率。如上所述,最完美的是,步骤 a)在 27~40℃之间实施,而步骤 b)的聚合则一般在 60~120℃范围的温度实施。因此,当被喂入到上流竖管中时,浸渍在预聚物孔隙中的液态单体被突然引入到高度反应性的环境中,从而使它变得具有高反应性,结果由于聚合反应而产生热量积聚。此种热应激会导致预聚物颗粒的破碎,结果形成小于 0.3 mm 的颗粒(细粉末)。正如对比例所示,当预聚物喂入到用气体速度低于 3 m/s 表征的一段上流竖管中时,将造成细粉末数量相当大的增加。



按照本发明第一实施方案,该段上流竖管沿其高度一致,因此气体速度沿整个上流竖管基本上不变。在此种工况中,本发明就粒度分布而言的优点,即,细颗粒的大大减少,可通过将预聚合催化剂体系喂入到任何一段沿着整个高度保持高于 3 m/s 的气体速度的上流竖管来达到。

按照第二和优选的实施方案,该段上流竖管沿其高度不一致,而是它,由于 1 或多个狭窄部(=节流)的存在,变窄再变宽。在此种工况中,向上流化气体的速度沿着上流竖管的高度变化。预聚合的催化剂体系可恰当地喂入到与气体速度高于 3 m/s 所表征的那些段相应的部位,同时也可将上流竖管的其余段的气体速度维持在低于 3 m/s。来自步骤 a)的预聚物淤浆优选地喂入到上流竖管底部,这里的上流竖管段被设计成比上流竖管的其余部分窄。

另外,视标的烯烃(共)聚合物而定,聚合步骤 b)可通过恰当地调节这两个聚合区内的聚合条件和单体浓度来实施,以便生产出多种多样双峰均聚物和无规共聚物。为此目的,可在步骤 b)中部分或全部阻止夹带聚合物颗粒并来自上流竖管的气体混合物进入下降竖管,以便获得 2 种不同气体组成区。这可通过位于下降竖管的适当点,优选在其上部,的管线喂入气体和/或液体混合物来实现。所述气体和/或液体混合物应具有适当组成,不同于存在于上流竖管中的气体混合物的组成。应调节所述气体和/或液体混合物的流动,以便产生与聚合物颗粒流动呈逆流的向上气体流动,特别是在其顶部,起到阻止气体混合物进入上流竖管的作用。

下面将结合图 1 详细说明本发明方法,但这只是举例说明不构成对本发明范围的限制。

按照图 1 所示实施方案,催化剂体系的预聚合处理(步骤 a)在环管反应器内进行,而步骤 b)在具有互联聚合区的气相反应器中进行,其上流竖管的底部具有节流(段)。

固体催化剂组分 1、助催化剂 2 和任选地给体化合物,连同稀释剂如丙烷一起喂入到预接触容器 3 中。这些组分在室温下的容器 3 中接触 5~60 min。

生成的催化剂体系通过管线 4 喂入到环管预聚合反应器 5 中以便进行按照上述操作条件的步骤 a)。 $\alpha$ -烯烃通过管线 6 喂入到环管反应

器 5 中。

含有预聚物颗粒的淤浆从环管反应器 5 排出并通过管线 7 喂入到具有 2 个互联聚合区的气相反应器的上流竖管 8 中，其中按照所述操作条件进行聚合步骤 b)。具体地说，预聚合催化剂体系经过管线 7 喂入到所述上流竖管 8 的节流段 9，在此流化气体的速度有利地维持在高于 3 m/s 的数值。

气相反应器包含上流竖管 8 和下降竖管 11，其中聚合物颗粒分别地，在快速流化条件下沿着箭头 13 的方向向上流动，和在重力作用下沿着箭头 14 的方向向下流动。上流竖管 8 和下降竖管 11 由互联弯头 10 和 12 恰当地互联。

在所述气相反应器中，1 或多种烯烃单体在作为分子量调节剂的氢气存在下进行聚合。为此目的，包含单体、氢气和作为惰性稀释剂的丙烷的气体混合物通过 1 或多根管线 15 喂入到反应区中，其中管线宜于按照本领域技术人员知识布置在循环系统的任何点。

流经上流竖管 8 以后，聚合物颗粒和气体混合物离开上流竖管 8 并被送到固体/气体分离区 16。该固体/气体分离可采用传统分离装置进行，例如，轴向、螺旋线或三角形式的离心分离区(旋风分离器)。

从分离区 16，聚合物进入到下降竖管 11 中。离开分离区 16 的气体混合物，借助配备了压缩 18 和冷却 19 手段的循环管线 17 循环返回到上流竖管 8 中。

经压缩手段 18 和冷却手段 19 以后，循环气体被分成 2 个单独的流股，第一股通过管线 20 转移到连接段 12 以利于将聚合物颗粒从下降竖管 11 转移到上流竖管 8 中。第二股循环气体经位于上流竖管 8 底部的管线 21 喂入，以便在节流段 9 内建立本申请所要求的流化条件。

当希望在聚合步骤 b) 中制备具有不同组成的聚合物或具有双峰分子量分布的聚合物时，管线 17 的循环气体的一部分经管线 22 送至冷凝器 23，在此，气体流被冷却至涉及单体和惰性气体如丙烷部分冷凝的温度。分离容器 24 位于冷凝器 23 的下游。被收集在容器 24 顶部的氢气增浓的气体混合物经过管线 25 循环返回到循环管线 17 中。相反，冷凝的液体经管线 26 喂入到下降竖管 11 中。所述液体喂入到所述下降竖管 11 中可靠重力通过将容器 24 设置在方便的高度或者通过任何其它合适的装置，例如，泵 27 来实现。

希望在下降竖管 11 中存在的补充组分可以液体形式经管线 28 喂入。用于将液体喂入液体堰(液封) (barrier)的管线 26 设置在下降竖管 11 的上部并允许部分或完全阻止气体混合物从上流竖管 8 进入到下降竖管 11 中, 以便获得 2 种不同组成区, 正如前面所解释的。

从步骤 b)的气相反应器获得的聚合物从下降竖管 11 底部经排出管线 29 排出。

本发明气相聚合方法能制备大量具有最佳粒度分布、细粉末含量低的烯烃粉末。可制取的聚合物的例子是:

- 含密度聚乙烯(HDPE, 相对密度高于 0.940), 包括乙烯均聚物和具有 3~12 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的乙烯共聚物;

- 低密度线型聚乙烯(LLDPE, 相对密度低于 0.940)以及甚低密度和超低密度线型聚乙烯(VLDPE 和 ULDPE, 相对密度低于 0.920 直至 0.880), 由乙烯与 1 或多种 3~12 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物构成;

- 乙烯和丙烯与小比例二烯的弹性体三元共聚物或乙烯和丙烯的弹性体共聚物, 其中由乙烯衍生的单元的含量介于约 30~70 wt%;

- 全同立构聚丙烯和丙烯与乙烯和/或其它 $\alpha$ -烯烃的结晶共聚物, 其中由丙烯衍生的单元的含量大于 85 wt%;

- 丙烯与 $\alpha$ -烯烃, 例如 1-丁烯, 的全同立构共聚物, 其中 $\alpha$ -烯烃含量最高 30 wt%;

- 耐冲击丙烯聚合物, 通过丙烯和丙烯与乙烯的混合物的顺序聚合制取, 其中乙烯占到最高 30 wt%;

- 无规立构聚丙烯和丙烯与乙烯和/或其它 $\alpha$ -烯烃的无定形共聚物, 其中由丙烯衍生的单体含量大于 70 wt%;

- 聚丁二烯和其它聚二烯橡胶。

上面的气相聚合方法可在齐格勒-纳塔或金属茂型高度活性催化剂体系存在下实施。

齐格勒催化剂体系包含通过元素周期表(新表示法)族 4~10 的过渡金属化合物与元素周期表族 1、2 或 13 的有机金属化合物的反应获得的催化剂。

具体地说, 过渡金属化合物可选自 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 的化合物。优选的化合物是通式  $Ti(OR)_nX_{y-n}$  的那些, 其中 n 介于 0~y; y 是钛的化合价; X 是卤素并且 R 是 1~10 个碳原子的烃基团或 COR 基团。

在它们当中，特别优选具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物如四卤化钛或卤素醇盐。优选的特定钛化合物是  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。

优选的有机金属化合物是有机铝化合物，特别是铝-烷基化合物。该烷基铝化合物优选地选自三烷基铝化合物如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可以使用卤化烷基铝、氢化烷基铝或烷基铝的倍半卤化物如  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  和  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ，任选地以与所述三烷基铝化合物的混合物形式使用。

特别合适的高收率 ZN(齐格勒-纳塔)催化剂是那些，其中钛化合物被活性形式卤化镁，优选活性形式  $\text{MgCl}_2$  载体承载着的催化剂。如果目的是丙烯或高级 $\alpha$ -烯烃的立体定向聚合，则在催化剂制剂中可加入内电子给体化合物：此类化合物一般选自酯、醚、胺和酮。具体地说，优选使用属于 1,3-二醚、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯和琥珀酸酯类的化合物。进一步的改进可通过除了采用存在于固体组分中的内电子给体之外还使用一种加入到铝烷基助催化剂组分中或到聚合反应器中的电子给体(外部)。这些外电子给体可与内给体相同或不同。优选的是，它们选自通式  $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$  的烷氧基硅烷，其中 a 和 b 是 0~2 的整数，c 是 1~3 的整数并且和(a+b+c)是 4;  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  是烷基、环烷基或芳基基团，具有 1~18 个碳原子。特别优选这样的硅化合物，其中 a 是 1, b 是 1, c 是 2,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  至少之一选自支化的烷基、环烷基或芳基基团，具有 3~10 个碳原子，并且  $\text{R}^3$  是  $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_{10}$  烷基基团，特别是甲基。此类优选的硅化合物的例子是甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基-叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷。另外，还优选这样的硅化合物，其中 a 是 0, c 是 3,  $\text{R}^2$  是支化烷基或环烷基基团并且  $\text{R}^3$  是甲基。此类优选的硅化合物的例子是环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和己基三甲氧基硅烷。

上面提到的催化剂，除了表现出高聚合活性之外还表现出使它们特别适合用于本发明气相聚合方法的良好形态性质。

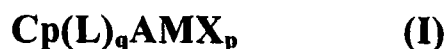
本发明方法还可使用金属茂基催化剂体系，它们包含：

至少一种包含至少一个  $\pi$  键的过渡金属化合物；

至少一种铝氧烷或能生成烷基金属茂阳离子的化合物；以及

任选地一种有机铝化合物。

含至少一个  $\pi$  键的金属化合物的优选类别是属于下式(I)的金属茂化合物:



其中

M 是属于元素周期表的族 4、5 或属于镧系或铪系元素族的过渡金属;优选 M 是锆、钛或铪;

取代基 X 彼此相同或不同,是单阴离子  $\sigma$  配体,选自氢、卤素、 $\text{R}^6$ 、 $\text{OR}^6$ 、 $\text{OCOR}^6$ 、 $\text{SR}^6$ 、 $\text{NR}^6_2$  和  $\text{PR}^6_2$ , 其中  $\text{R}^6$  是含 1~40 个碳原子的烃基;优选的是,取代基 X 选自  $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Me}$ 、 $-\text{Et}$ 、 $-\text{n-Bu}$ 、 $-\text{sec-Bu}$ 、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Bz}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ 、 $-\text{OEt}$ 、 $-\text{OPr}$ 、 $-\text{OBu}$ 、 $-\text{OBz}$  和  $-\text{NMe}_2$ ;

p 是等于金属 M 的氧化态减 2 的整数;

n 是 0 或 1;当 n 是 0 时,桥 L 不存在;

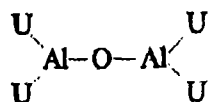
L 是二价烃部分,包含 1~40 个碳原子,任选含有最高 5 个硅原子,连接 Cp 与 A,优选的是, L 是二价基团  $(\text{ZR}^7_2)_n$ ;Z 是 C、Si 并且  $\text{R}^7$  基团彼此相同或不同,是氢或含有 1~40 个碳原子的烃基;

更优选的是, L 选自  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiPh}_2$ 、 $\text{SiPhMe}$ 、 $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$  或  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ;

Cp 是取代或未取代的环戊二烯基基团,任选地稠合到 1 或多个取代或未取代的、饱和/或不饱和/或芳族环上;

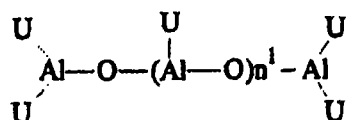
A 的含义与 Cp 相同或者它是  $\text{NR}^7$ 、 $-\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、这样的部分:其中  $\text{R}^7$  是 1~40 个碳原子的烃基;

用作组分 b) 的铝氧烷考虑是线型、支化或环状含至少一个以下类型基团的化合物:

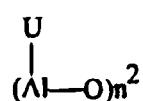


其中取代基 U, 相同或不同,如同上面所定义。

具体地说,以下通式的铝氧烷



可用于线型化合物的情况，其中  $n^1$  是 0 或 1~40 的整数并且其中 U 取代基，相同或不同，是氢原子、卤素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ -烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ -环烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ -芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ -烷芳基或  $C_7 \sim C_{20}$ -芳烷基残基，任选地包含硅或锆原子，条件是，至少一个 U 不同于卤素，并且  $j$  介于 0~1，也是非整数；或者以下通式的铝氧烷：



可用于环种化合物的情况，其中  $n^2$  是 2~40 的整数并且 U 取代基如同上面所定义。

下面的实施例将进一步说明本发明但不限制其范围。

## 实施例

### 一般聚合条件

聚合反应按连续方式在包括以下各部分的图 1 所示生产装置中实施：

- 预接触容器，其中各种催化剂组分进行预混合；
- 环管预聚合反应器；
- 具有互联聚合区的气相聚合反应器。

本发明的步骤 a) 在容积为  $1 \text{ m}^3$  的环管反应器中实施。平均停留时间是反应器容积与从环管反应器排出的聚合物淤浆体积速率之比。

本发明的步骤 b) 在包含第一聚合区(上流竖管)和第二聚合区(下降竖管)的气相聚合反应器中实施。上流竖管的高度是 35 m，直径 1.8 m，而下降竖管的高度是 20 m，直径 1.1 m。

### 实施例 1

采用齐格勒-纳塔催化剂作为聚合催化剂，它包含：

- 钛固体催化剂组分，按照 EP 728 769，实施例 5，第 46~53 行

中描述的程序制备,按照该程序,使用邻苯二甲酸二异丁酯作为内给体化合物;

- 三乙基铝(TEAL)作为助催化剂;
- 二环戊基二甲氧基硅烷作为外给体。

0.5 Kg/h 钛固体催化剂组分喂入到预接触容器内,TEAL/固体组分的重量比是 4,TEAL/外给体的重量比是 28。上面的催化剂组分在 15℃ 的温度预接触 10 min。

- 步骤 a) -

从预接触容器抽出的催化剂体系连同 1600 Kg/h 液态丙烯一起连续地喂入到预聚合环管反应器中。环管反应器操作在没有任何分子量调节剂的存在、30℃ 的温度和 20 min 的停留时间条件下。

聚丙烯淤浆从环管反应器连续排出。预聚合产量为约 370 g/g 固体催化剂组分。获得的聚丙烯表现出约 4.5 dl/g 的特性粘度。

- 步骤 b) -

来自步骤 a)的聚丙烯淤浆顺序地,如图 1 所示,喂入到上流竖管 8 的底部对应于 9 的节流段,其中流化单体的向上速度是 6.0 m/s。

在步骤 b)中通过气相丙烯在氢气作为分子量调节剂以及丙烷作为惰性稀释剂的存在下的聚合反应制成聚丙烯。不论在上流竖管或是在下降竖管 11 中,都满足以下操作条件:

- |            |    |
|------------|----|
| - 温度(℃)    | 80 |
| - 压力(barg) | 28 |
| - 丙烯(mol%) | 90 |
| - 丙烷(mol%) | 9  |
| - 氢气(mol%) | 1  |

包含丙烯、丙烷和氢气的气体流沿着上流竖管 8 向上流动,其中建立起快速流化条件:向上气体速度维持在约 1.9 m/s 的数值。

从上流竖管出来的聚丙烯颗粒被送过互联弯头 10 来到分离区 16。由此区,聚合物大多数从气体中分离出来并进入到下降竖管 11 中。离开分离区 16 的气体混合物通过循环管线 17 循环返回到上流竖管 8,循环管线配备有压缩 18 和冷却 19 等装置。生长中的聚丙烯颗粒以“致密化”状态向下流入到下降竖管中。

通过 2 个聚合区连续循环的聚合物颗粒流率为约 500 t/h,同时约

20 t/h 聚丙烯经过排出管线 29 从下降竖管的下部连续排出。

获得的聚丙烯的粒度分布经测定给出 2.0 mm 的平均直径和等于 0.1% 的直径小于 0.3 mm 的颗粒(细粉末)百分率。

## 实施例 2

### - 步骤 a) -

采用与实施例 1 相同的催化剂体系，不同之处在于 TEAL/外给体的重量比等于 4。

从预接触容器抽出的催化剂体系连同 1600 Kg/h 液态丙烯一起连续地喂入到预聚合环管反应器中。环管反应器操作在没有任何分子量调节剂的存在、27℃ 的温度和 20 min 的停留时间条件下。

聚丙烯淤浆从环管反应器连续排出。预聚合产量为约 320 g/g 固体催化剂组分。获得的聚丙烯表现出约 3.8 dl/g 的特性粘度。

### - 步骤 b) -

来自步骤 a) 的聚丙烯淤浆顺序地，如图 1 所示，喂入到上流竖管 8 的底部对应于 9 的节流段，其中流化单体的向上速度是 6.5 m/s。

在步骤 b) 中通过丙烯和乙烯在氢气作为分子量调节剂以及丙烷作为惰性稀释剂的存在下的共聚反应制成丙烯/乙烯共聚物。不论在上流竖管或是在下降竖管 11 中，都满足以下操作条件：

- 温度(℃)	75
- 压力(barg)	29
- 丙烯(mol%)	88.5
- 乙烯(mol%)	2.5
- 丙烷(mol%)	8.0
- 氢气(mol%)	1.0

包含丙烯、乙烯、丙烷和氢气的气体流沿着上流竖管 8 向上流动，其中建立起快速流化条件：向上气体速度维持在约 2.0 m/s 的数值。

从上流竖管出来的共聚物颗粒被送过互联弯头 10 来到分离区 16。由此区，共聚物大多数从气体中分离出来并进入到下降竖管 11 中。生长中的聚丙烯颗粒以“致密化”状态向下流入到下降竖管中。

通过 2 个聚合区连续循环的聚合物颗粒流率为约 650 t/h，同时约 20 t/h 丙烯/乙烯共聚物经过排出管线 29 从下降竖管的下部连续排出。



获得的丙烯/乙烯共聚物的粒度分布经测定给出 1.9 mm 的平均直径和等于 0.15% 的直径小于 0.3 mm 的颗粒(细粉末)百分率。

### 实施例 3

采用齐格勒-纳塔催化剂作为聚合催化剂, 它包含:

- 钛固体催化剂组分, 按照 EP 728 769, 实施例 1 中描述的程序制备, 按照该程序, 使用 9,9-双(甲氧基甲基)芴作为内给体化合物;
- 三乙基铝(TEAL)作为助催化剂;
- 环己基甲基二甲氧基硅烷作为外给体。

0.4 Kg/h 钛固体催化剂组分喂入到预接触容器内, TEAL/固体组分的重量比是 4, TEAL/外给体的重量比是 20。

上面的催化剂组分在 15℃ 的温度预接触 10 min。

#### - 步骤 a) -

从预接触容器抽出的催化剂体系连同 1600 Kg/h 液态丙烯一起连续地喂入到预聚合环管反应器中。环管反应器操作在没有任何分子量调节剂的存在、35℃ 的温度和 20 min 的停留时间条件下。

聚丙烯淤浆从环管反应器连续排出。预聚合产量为约 400 g/g 固体催化剂组分。获得的聚丙烯表现出约 3.7 dl/g 的特性粘度。

#### - 步骤 b) -

来自步骤 a) 的聚丙烯淤浆顺序地喂入到上流竖管 8 的底部对应于 9 的节流段, 其中流化单体的向上速度是 5.5 m/s。

在步骤 b) 中通过气相丙烯在氢气作为分子量调节剂以及丙烷作为惰性稀释剂的存在下的聚合反应制成聚丙烯。不论在上流竖管或是在下降竖管中, 都满足以下操作条件:

- |            |    |
|------------|----|
| - 温度(℃)    | 80 |
| - 压力(barg) | 28 |
| - 丙烯(mol%) | 90 |
| - 丙烷(mol%) | 9  |
| - 氢气(mol%) | 1  |

包含丙烯、丙烷和氢气的气体流沿着上流竖管 8 向上流动, 其中建立起快速流化条件: 向上气体速度维持在约 1.8 m/s 的数值。

从上流竖管出来的聚丙烯颗粒被送过互联弯头 10 来到分离区 16。

由此区，聚合物大多数从气体中分离出来并进入到下降竖管中。生长中的聚丙烯颗粒以“致密化”状态向下流入到下降竖管中。

通过2个聚合区连续循环的聚合物颗粒流率为约600 t/h，同时约20 t/h聚丙烯经过排出管线29从下降竖管的下部连续排出。

获得的聚丙烯的粒度分布经测定给出1.5 mm的平均直径和等于0.18%的直径小于0.3 mm的颗粒(细粉末)百分率。

#### 实施例4

采用齐格勒-纳塔催化剂作为聚合催化剂，它包含：

- 钛固体催化剂组分，按照WO 00/63261，实施例10中描述的程序制备，按照该程序，使用2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯作为内给体化合物；

- 三乙基铝(TEAL)作为助催化剂；

- 二环戊基二甲氧基硅烷作为外给体。

0.7 Kg/h钛固体催化剂组分喂入到预接触容器内，TEAL/固体组分的重量比是5，TEAL/外给体的重量比是6。上面的催化剂组分在15℃的温度预接触10 min。

- 步骤 a) -

从预接触容器抽出的催化剂体系连同2200 Kg/h液态丙烯一起连续地喂入到预聚合环管反应器中。环管反应器操作在没有任何分子量调节剂的存在、28℃的温度和13 min的停留时间条件下。

聚丙烯淤浆从环管反应器连续排出。预聚合产量为约300 g/g固体催化剂组分。获得的聚丙烯表现出约5.5 dl/g的特性粘度。

- 步骤 b) -

来自步骤a)的聚丙烯淤浆顺序地，如图1所示，喂入到上流竖管8的底部对应于9的节流段，其中流化单体的向上速度是6.0 m/s。

在步骤b)中通过气相丙烯在氢气作为分子量调节剂以及丙烷作为惰性稀释剂的存在下的聚合反应制成聚丙烯。不论在上流竖管或是在下降竖管11中，都满足以下操作条件：

- |            |    |
|------------|----|
| - 温度(℃)    | 75 |
| - 压力(barg) | 28 |
| - 丙烯(mol%) | 77 |

- 丙烷(mol%)            20
- 氢气(mol%)            3

包含丙烯、丙烷和氢气的气体流沿着上流竖管 8 向上流动, 其中建立起快速流化条件: 向上气体速度维持在约 1.9 m/s 的数值。

从上流竖管出来的聚丙烯颗粒被送过互联弯头 10 来到分离区 16。由此区, 聚合物大多数从气体中分离出来并进入到下降竖管 11 中。离开分离区 16 的气体混合物通过循环管线 17 循环返回到上流竖管 8, 循环管线配备有压缩 18 和冷却 19 等装置。生长中的聚丙烯颗粒以“致密化”状态向下流入到下降竖管中。

通过 2 个聚合区连续循环的聚合物颗粒流率为约 530 t/h, 同时约 20 t/h 聚丙烯经过排出管线 29 从下降竖管的下部连续排出。

获得的聚丙烯的粒度分布经测定给出 1.9 mm 的平均直径和等于 0.13% 的直径小于 0.3 mm 的颗粒(细粉末)百分率。

#### 实施例 5(对比例)

##### - 步骤 a) -

与实施例 1 所使用的相同催化剂连同 1600 Kg/h 液态丙烯一起被喂入到环管预聚合反应器中。

环管反应器操作在没有任何分子量调节剂的存在、15℃ 的温度和 20 min 的停留时间条件下。

聚丙烯淤浆从环管反应器连续排出。预聚合产量为约 170 g/g 固体催化剂组分。获得的聚丙烯表现出约 4.2 dl/g 的特性粘度。

##### - 步骤 b) -

来自步骤 a) 的聚丙烯淤浆顺序地, 如图 1 所示, 喂入到上流竖管 8 的底部对应于 9 的节流段, 其中流化单体的向上速度调节在 6.0 m/s。

在步骤 b) 中通过气相丙烯在氢气作为分子量调节剂以及丙烷作为惰性稀释剂的存在下的聚合反应制成丙烯/乙烯共聚物。不论在上流竖管或是在下降竖管中, 都建立起如实施例 1 一样的操作条件。生长中的聚丙烯颗粒以“致密化”状态向下流入到下降竖管中。

通过 2 个聚合区连续循环的聚合物颗粒流率为约 500 t/h, 同时约 20 t/h 聚丙烯经过排出管线 29 从下降竖管的下部连续排出。

获得的聚丙烯的粒度分布经测定给出 2.0 mm 的平均直径和等于

1.2%的直径小于 0.3 mm 的颗粒(细粉末)百分率。

### 实施例 6(对比例)

#### - 步骤 a) -

与实施例 1 所使用的相同催化剂连同 1600 Kg/h 液态丙烯一起被喂入到环管预聚合反应器中。

环管反应器操作在没有任何分子量调节剂的存在、30℃的温度和 20 min 的停留时间条件下。

聚丙烯淤浆从环管反应器连续排出。预聚合产量为约 370 g/g 固体催化剂组分。获得的聚丙烯表现出约 4.5 dl/g 的特性粘度。

#### - 步骤 b) -

来自步骤 a)的聚丙烯淤浆顺序地喂入到上流竖管 8 的底部对应于 9 的节流段，其中流化单体的向上速度是 2.0 m/s。

在步骤 b)中通过气相丙烯在氢气作为分子量调节剂以及丙烷作为惰性稀释剂的存在下的共聚反应制成丙烯/乙烯共聚物。不论在上流竖管或是在下降竖管中，都建立起如实施例 1 一样的操作条件。生长中的聚丙烯颗粒以“致密化”状态向下流入到下降竖管中。

通过 2 个聚合区连续循环的聚合物颗粒流率为约 350 t/h，同时约 20 t/h 聚丙烯经过排出管线 29 从下降竖管的下部连续排出。

获得的丙烯/乙烯共聚物的粒度分布经测定给出 2.0 mm 的平均直径和等于 1.4%的直径小于 0.3 mm 的颗粒(细粉末)百分率。

所给出的表 1 总括列出了实施例 1~6 采用的主要操作条件并给出所获聚合物的粒度分布的结果。

对比例 5 和 6 的数据显示，当选择落在本发明规定的步骤 a)和 b)操作条件以外时，生产出的细粉末大大增加(约 1 个数量级)。

表 1

	步骤a) 温度 (°C)	步骤a) 停留时间 (min)	步骤b) 进料 气体速度 (m/s)	%细粉末
实施例1	30	20	6.0	0.1
实施例2	27	20	6.5	0.15
实施例3	35	20	5.5	0.18
实施例4	28	13	6.0	0.13
实施例5 (对比)	15	20	6.0	1.2
实施例6 (对比)	30	20	2.0	1.4

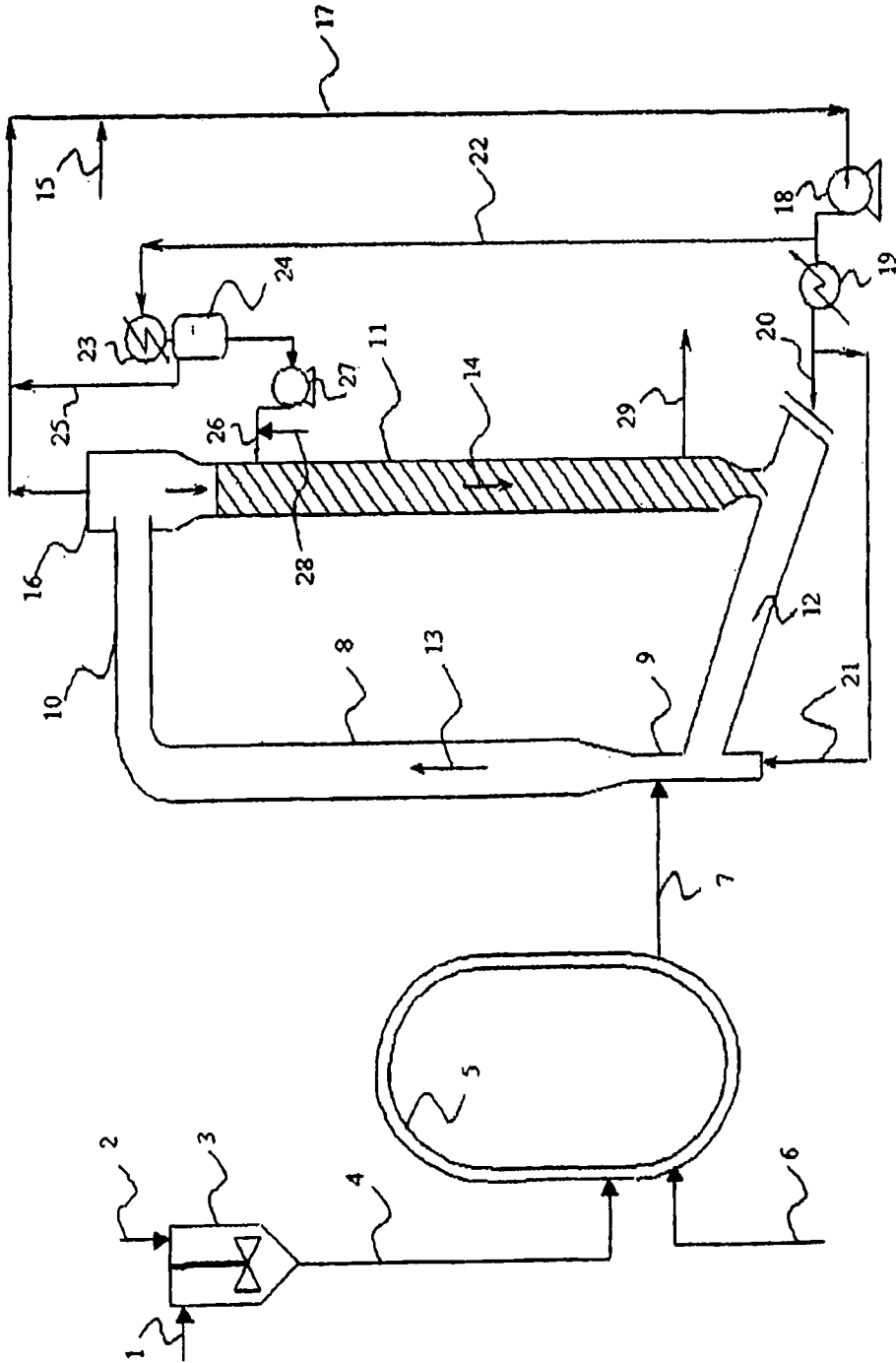


图 1