

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 10/00

C08F 2/34

C08F 2/44



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88108823.4

[45]授权公告日 1997 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1035384C

[22]申请日 88.11.3 [24]颁证日 97.4.24

[21]申请号 88108823.4

[73]专利权人 联合碳化公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 约翰·理查德·基里洛

克兰姆·克里特斯·金布罗

佩德·尤金·麦哈蒂

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

[56]参考文献

JP564608

JP62167305

US4532311

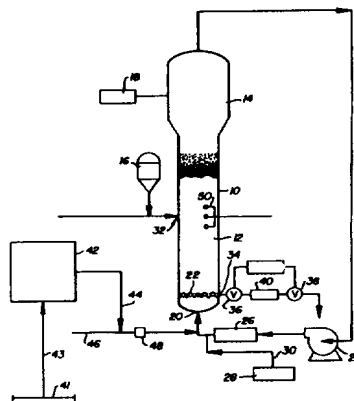
审查员 曹宪鹏

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 减少 α -烯烃聚合过程中生成片状物的方法

[57]摘要

一种在低压流化床反应器中使用钛基或钒基化合物作为催化剂和烷基铝助催化剂一起进行 α -烯烃聚合过程中减少生成片状物的方法。其中水分以足够的量被加入反应器中,使得在容易生成片状物处保持避免生成片状物的静电压值,基本上设有改变所述催化剂的效力。



权 利 要 求 书

1.一种在低压流化床反应器中使用钛基或钒基化合物作为催化剂和烷基铝助催化剂一起进行 α -烯烃聚合过程中减少生成片状物的方法,其中包括将足够量的水分加入所述反应器,以便在可能生成片状物处保持避免生成片状物的静电压值,并且基本上没有改变所述催化剂的效力。

2.根据权利要求1的方法,其中所述 α -烯烃之一是乙烯。

3.根据权利要求2的方法,其中所述水分以下述方法加入所述反应器中,即将加压的惰性气体以控制的流速通过可控制温度的装水容器而使水分加入惰性气体中,再将所述含水分的气体从可控制温度的装水容器直接引入所述乙烯混合物中,然后将所述混合物加入所述反应器中。

4.根据权利要求3的方法,其中所述惰性气体是氮气。

5.根据权利要求4的方法,其中对应于所述反应器中的静电压值敏感的所述氮气流速,所述乙烯的流速以及所述容器中所述水的温度是可控制的并可测定。

6.根据权利要求5的方法,其中所述加入反应器中的混合物的水含量相对于每一百万份体积的所述乙烯进料为0.1 ~ 2份。

7.根据权利要求5的方法,其中相对于0 ~ 22700kg/小时的乙烯进料流速,所述氮气的流速为0 ~ 5kg/小时。

8.根据权利要求1的方法,其中将所述水分加入所述反应器是将加压的惰性气体在控制的流速下通过可控制温度的装水容器,把水分加入所述惰性气体中,再将所述含水分的气体从可控制温度的装水容器直接加入所述 α -烯烃的混合物中,然后将所述混合物加入所述反应器中。

9.根据权利要求 8 的方法, 其中所述惰性气体是氮气。

10.根据权利要求 9 的方法, 其中对应于所述反应器中的静电压值敏感的所述氮气的流速, 所述 α -烯烃的流速以及所述容器中所述水的温度是可控制的并可调节。

11.根据权利要求 8 的方法, 其中所述容器中所述水的温度可控制在 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 范围内。

12.根据权利要求 8 的方法, 其中所述聚烯烃是线型乙烯均聚物或者 90%或更多的乙烯和 10%或更少的一种或多种 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ α -烯烃的线型共聚物。

13.根据权利要求 12 的方法, 其中所述聚烯烃是乙烯均聚物或与丙烯, 丁烯-1, 戊烯-1, 己烯-1, 4-甲基戊烯-1, 庚烯-1, 或辛烯-1 的共聚物。

14.根据权利要求 1 的方法, 其中进行任选含有其他共聚单体的乙烯进料的聚合, 而将所述水分加入所述反应器的方法如下, 即相对于 $0 \sim 22700\text{kg/小时}$ 的任选含有其他共聚单体的乙烯进料流速, 以 $0 \sim 5\text{kg/小时}$ 的流速使加压的氮气通过温度控制在 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的装水容器, 把水分加入所述的氮气后再将所述含水分的氮气从所述控制温度的容器直接加入所述任选含有其他共聚单体的乙烯进料的混合物中, 然后将所述混合物加入所述反应器中, 相对于每一百万份体积的所述乙烯进料, 所述水分以低于 1 份的量加入所述反应器中。

15.根据权利要求 14 的方法, 其中对应于所述反应器中的静电压值敏感的所述氮气流速, 所述任选含有其他共聚单体的乙烯进料的流速以及所述容器中所述水的温度是可控制的并可调节。

16.根据权利要求 14 的方法, 其中相对于每一百万份体积的所述乙烯进料, 所述加入反应器中的混合物的水含量为 $0.1 \sim 2$ 份。

17.根据权利要求 14 的方法, 其中所述聚烯烃是线型乙烯均聚物

或者 90%或更多的乙烯和 10%或更少的一种或多种 $C_3 \sim C_8$ α -烯烃的线型共聚物。

说 明 书

减少 α - 烯烃聚合过程中生成片状物的方法

本发明涉及减少 α - 烯烃聚合过程中生成片状物的方法。尤其涉及使用钛基催化剂或钒基催化剂和烷基铝助催化剂的乙烯聚合过程中减少生成片状物的方法。

传统的低密度聚乙烯历史上是在厚壁的高压釜或管式反应器中，在压力高达 3500×10^5 帕 和温度高达 300°C 或更高温度下进行聚合的。高压低密度聚乙烯 (HP - LDPE) 的分子结构是非常复杂的，在它的简单的结构单元排列中变换排列基本是无穷的。高压低密度聚乙烯的特征在于有复杂的长链支化的分子结构，这些长链支化对于这类树脂的熔融流变性有极大影响。高压低密度聚乙烯也有各种各样的短链支化，其长度通常为 $1 \sim 6$ 个碳原子。这些短链支化干扰了结晶的形成，并降低了树脂的密度。

近来，新技术提供了在低压、低温下使用流化床技术使乙烯与各种 α - 烯烃共聚合，可制得低密度聚乙烯。这些低压低密度聚乙烯 (LP - LDPE) 树脂通常具有极少的长链支化（如果有的话），它有时称作线型低密度聚乙烯树脂。它们是短链支化的，其分支的长度和支化度由聚合过程中所用共聚单体的类型和数量控制的。

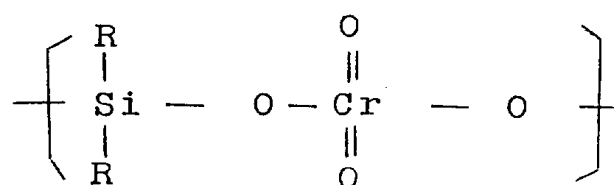
正如本专业熟练技术人员所知，高密度或低密度聚乙烯现在可使用几种系列的催化剂由流化床工艺过程方便地制得，并能生产出全范围的低密度和高密度产品。适当选择所用催化剂，部分地取决于所需最终产品的类型，即高密度、低密度、挤塑级、薄膜级树脂以及其它的品级。

可用于流化床反应器中制备聚乙烯的各种类型的催化剂一般可为

如下几种类型。

类型 I

在 Baker 和 Carrick 的美国专利 3 3 2 4 1 0 1 和 Carrick, Karapinks 及 Turbet 的美国专利 3 3 2 4 0 9 5 中透露了甲硅烷基铬酸盐催化剂。该甲硅烷基铬酸盐催化剂的特征在于它们中存在如下化学式的基团

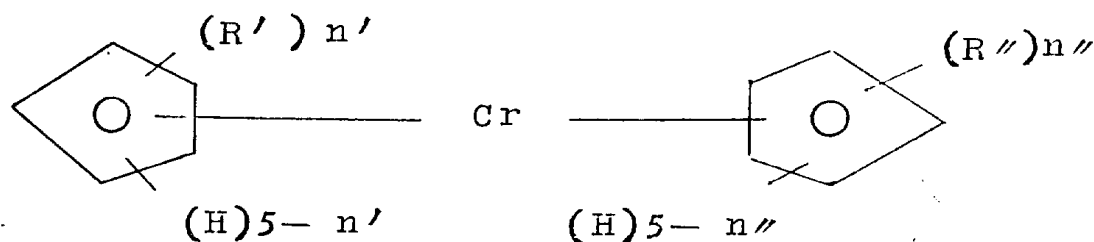


其中 R 是具有 1 ~ 14 个碳原子的烃基。优选的甲硅烷基铬酸盐催化剂为双(三芳基甲硅烷基铬酸酯)，更优选的为双(三苯基甲硅烷基)铬酸酯。

这种催化剂是在载体上使用的，例如硅石、氧化铝、氧化钪、氧化锆等等，其它的载体如炭黑、微晶纤维素、非磺化离子交换树脂等等均可使用。

类型 II

在美国专利 3 8 7 9 3 6 8 中透露了双(环戊二烯基)铬(II)化合物。该双(环戊二烯基)铬(II)化合物具有如下化学式：



其中 R' 和 R'' 可以是相同的或不同的 C₁ ~ C₂₀ 的烃基，n' 和 n''

可以是相同的或不同的 $0 \sim 5$ 的整数。R' 和 R'' 烃基可以是饱和的或不饱和的，可以包括脂肪族、脂环族和芳香族基团，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、环戊基、环己基、烯丙基、苯基以及萘基。

这些催化剂如前所述在载体上使用。

类型 II

正如美国专利 4 0 1 1 3 8 2 中叙述的这种催化剂含有铬和钛的氧化物，并还可以有氟和一种载体。以载体和铬、钛以及氟的总重量计，该催化剂含有约 $0.05 \sim 3.0\%$ (重量)，最好为约 $0.2 \sim 1.0\%$ (重量) 的铬 (以 Cr 计算)，约 $1.5 \sim 9.0\%$ (重量)，最好为约 $4.0 \sim 7.0\%$ (重量) 的钛 (以 Ti 计算)，以及 0.0 到约 2.5% (重量)，最好为约 $0.1 \sim 1.0\%$ (重量) 的氟 (以 F 计算)。

可用于类型 II 催化剂的铬化合物包括 CrO_3 ，或在所用的活化条件下能氧化成 CrO_3 的任何铬的化合物。至少有一部分在载体上的活性催化剂中的铬必须是六价态。除了在美国专利 2 8 2 5 7 2 1 和 3 6 2 2 5 2 1 中所透露的可使用的 CrO_3 之外，还包括乙酰丙酮铬、硝酸铬、乙酸铬、氯化铬、硫酸铬和铬酸铵。

可使用的钛化合物包括所有在所使用的活化条件下可氧化成 TiO_2 的化合物，也包括了在美国专利 3 6 2 2 5 2 1 和荷兰专利申请号 7 2 - 1 0 8 8 1 中所透露的钛化合物。

可以使用的氟化合物包括 HF ，或在所用的活化条件下可生成 HF 的任何的氟化合物。除了 HF 以外可以使用的氟化合物已在荷兰专利申请号 7 2 - 1 0 8 8 1 中所透露。

可用作催化剂组成载体的无机氧化物为具有大的表面积的多孔材料，也就是说其表面积在约 $50 \sim 1000 \text{ 米}^2/\text{克}$ 范围内，平均粒度为约

20~200微米。可用的无机氧化物包括硅石、氧化铝、氧化钽、氧化锆和其它类似的无机氧化物，以及它们的混合物。

类型 IV

这种催化剂如 F. J. Karol 等人的美国专利 4302566 所述，其题目为“在硫化床反应器中制备乙烯共聚物”，它和本申请为同一申请人。该催化剂含有至少一种钛化合物、至少一种镁化合物、至少一种电子给予体化合物、至少一种活化剂化合物和至少一种惰性载体材料。

钛化合物具有 $Ti(OR)_aX_b$ 结构，其中 R 为 $C_1 \sim C_{14}$ 脂肪族或芳香族烃基，或 CoR' （其中 R' 是 $C_1 \sim C_{14}$ 脂肪族或芳香族烃基）；X 是 Cl、Br 或 I；a 是 0 或 1；b 是 2~4；而 $a + b = 3$ 或 4。

钛化合物可以单独使用或结合使用，它们包括 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_6H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OCOCH_3)Cl_3$ 和 $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$ 。

镁化合物具有 MgX_2 结构，其中 X 为 Cl、Br 或 I。镁化合物可单独使用或结合使用，它们包括 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 和 MgI_2 。无水 $MgCl_2$ 为优选的镁化合物。

钛化合物和镁化合物通常以易溶于电子给予体中的形式使用。

电子给予体为一种有机化合物，在 25℃ 下为液体，并且对于钛化合物和镁化合物部分可溶或全部溶解。电子给予体被认为上述描述或称作路易斯碱。

电子给予体化合物包括诸如脂肪族和芳香族羧酸烷基酯、脂肪族醚类、环醚类以及脂肪族酮类等化合物。

该催化剂可用具有 $\text{BRcX}'_3 - \text{c}$ 结构的卤化硼进行改性，其中 R 为含有 1~14 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基或 OR' （其中 R' 也是含有 1~14 个碳原子的脂肪族或芳香族烃基）； X' 是选自 Cl 和 Br，或它们的混合物；当 R 为脂肪族或芳香族时，c 为 0 或 1，而当 R 为 OR' 时，c 为 0、1 或 2。

卤化硼化合物可以单独使用或结合使用，它们包括 BCl_3 、 BBr_3 、 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{Cl}_2$ 、 $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Cl}_2$ 和 $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 。三氯化硼是特别优选的硼化合物。

活化剂化合物具有 $\text{Al}(\text{R}'')_c\text{X}'_d\text{He}$ 结构，其中 X' 为 Cl 或 OR_1 ； R_1 和 R'' 是相同的或不同的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ 的饱和烃基；d 为 0~1.5，e 为 1 或 0，而 $c + d + e = 3$ 。

该活化剂化合物可单独使用，也可结合使用。

载体材料为固体颗粒材料，它包括诸如硅和铝的氧化物和分子筛等无机材料以及诸如烯烃聚合物（如聚乙烯）等有机材料。

类型 V

钒基催化剂，这种催化剂通常含有作为活性组分的钒，这类型的一种催化剂一般含有一种载体母体，一种助催化剂和一种促进剂。载体母体主要由钒化合物和浸渍在固态的惰性的载体上的改性剂组成的。在该母体中的钒化合物是一种三卤化钒和一种电子给予体的反应产物。在三卤化钒中的卤素为氯、溴或碘，或它们的混合物，特别优选的三卤化钒为三氯化钒（ VCl_3 ）。

电子给予体是三卤化钒可溶在其中的液体的有机路易斯碱。电子给予体选自脂肪族和芳香族羧酸的烷基酯类、脂肪族酯类、脂肪族酮

类、脂肪族胺类、脂肪族醇类、烷基和环烷基醚基及其它们的混合物。优选的电子给予体为烷基和环烷基醚类，特别是四氢呋喃。每摩尔所用的钒和大约在 $1 \sim 20$ 摩尔之间，较好为约 $1 \sim 10$ 摩尔之间，最好为 3 摩尔的电子给予体进行络合。

用于母体中的改性剂的化学式为 MX_a ，其中 M 为硼或 $AlR(3-a)$ （这里 R 各自为烷基，在任一个 R 基团中脂肪族碳原子的总数不超过 14）；X 是氯、溴或碘；以及 a 为 0，或 2（在 M 为硼的条件下，a 为 3）。优选的改性剂包括 $C_1 \sim C_6$ 烷基铝的单氯化物和二氯化物以及三氯化硼，特别优选的改性剂为二乙基氯化铝。每摩尔电子给予体大约使用 $0.1 \sim 10$ 摩尔，最好约为 $0.2 \sim 2.5$ 摩尔的改性剂。

载体是一种对聚合作用呈惰性的固态的颗粒状多孔材料。载体主要由硅石或氧化铝组成，即硅或铝的氧化物或它们的混合物。载体可含有诸如氧化锆、氧化钽或其它对聚合作用呈化学惰性的化合物或它们的混合物之类的附加材料。

载体以具有平均粒度约为 $10 - 250$ 微米，较好约为 $20 \sim 200$ 微米，最好约为 $30 - 100$ 微米之间的干粉状使用。多孔性载体的表面积大于或等于约 $3 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，最好大于或等于约 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。优选的载体为硅石，其孔的大小为大于或等于约 30 埃，最好为大于或等于约 100 埃。载体最好在大于或等于约 600°C 温度下，进行加热预干燥以除去水分。

所用载体的量将提供每克载体中钒含量为约 $0.05 \sim 0.5$ 毫摩尔的钒（毫摩尔 V/g ），较好为约 $0.2 \sim 0.35$ 毫摩尔 V/g ，最好为约 0.29 毫摩尔 V/g 。

载体在形成载体母体之前通常不用与烷基铝化合物反应来进行制备化学预处理。这种处理导致了生成醇铝与载体分子的化学键合。已经发现在催化剂组成中使用这种处理的载体和工艺过程不仅是没有必要的,而且还会在用于制备高密度聚乙烯($> 0.94 \text{ g/cc}$)时,产生不必要的结块,生成类似块状的不能自由流动的产品。

对于类型Ⅳ和类型Ⅴ催化剂可以用的助催化剂的化学式为 AlR_3 , 其中R如前面M的定义中所规定的。优选的助催化剂包括 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 的三烷基铝化合物。特别优选的助催化剂为三异丁基铝。每摩尔钒可使用大约 $5 \sim 500$ 摩尔, 最好为约 $10 \sim 50$ 摩尔的助催化剂。

促进剂的化学式为 $\text{R}'_b\text{CX}'_{(4-b)}$, 其中 R' 为氢或未取代或卤素取代的低级的, 即最多可含 C_6 的烷基; X' 为卤素; b 为 0, 1 或 2。

每摩尔助催化剂可使用大约 $0.1 \sim 10$ 摩尔, 最好为 $0.2 \sim 2$ 摩尔的促进剂。

催化剂采用先制备载体母体来进行制备。一个实例是在大约 20°C 直到电子给予体的沸点之间的温度下在几个小时内将三卤化钒溶解在电子给予体中而制得钒化合物。最好在大约 65°C 下在大约 3 小时或更多时间内进行混合, 然后将由此制得的钒化合物浸渍在载体上。以干粉状或以在电子给予体或其它惰性溶剂中的淤浆状载体加入来实现浸渍过程。在低于大约 100°C 下干燥几小时, 最好在大约 $45 \sim 90^\circ\text{C}$ 之间干燥约 3 到 6 小时将液体除去, 然后将溶于惰性溶剂(例如烃)中的改性剂与浸渍了钒的载体混合, 在低于大约 70°C 的温度下干燥几个小时, 最好在约 $45 \sim 65^\circ\text{C}$ 之间干燥 3 小时将液体除去。

在聚合反应之前和/或聚合过程中将助催化剂和促进剂加到载体

母体中去。助催化剂和促进剂可以合在一起加入，也可分开加入，可以在聚合过程中同时加入，也可以相继加入。助催化剂和促进剂最好在聚合过程中以在惰性溶剂（如异戊烷）中的溶液形式分别加入。

一般说来，上述催化剂是和可聚合原料一起加到反应器中，该反应器在其直壁部分的上方有一膨胀段。循环气体由反应器底部进入，向上通过气体分配器板进入到位于反应器的直壁部分的流化床。气体分配器板的作用是确保适当的气体分配，并在气体流中断时支撑树脂床。

离开流化床的气体会把树脂颗粒携带走，并在通过膨胀段（在此处流速减慢）时大部分树脂颗粒脱离出来。

为了满足某些对于乙烯树脂的最终应用，例如对于薄膜、注塑和旋转成塑的应用，现已使用类型Ⅳ和Ⅴ催化剂和烷基铝助催化剂。然而，试图在某些流化床反应器中使用载在多孔性硅石基体上的烷基铝助催化剂和类型Ⅳ和Ⅴ的催化剂以制备某些乙烯树脂，从实际工业化生产观点来看还不能完全令人满意，这主要由于在操作之后在反应器内生成“片状物”。这种片状物生成的特点是由某种熔融的聚合材料构成。

已经发现对产生片状物现象起作用的是静电机理，由于静电力使催化剂和树脂颗粒粘附在反应器壁上。如果在反应的环境下让其停留的时间足够地长，那么过高的温度就会导致颗粒的熔化。引起产生静电荷的原因很多。它们当中有由于不同材料摩擦起电，有限的静电散逸，将少量的亲静电剂（prostatic agent）引入工艺过程，过度的催化剂活性等等。片状物和过量静电荷（无论负电还是正电）的存在之间存在很密切的关系。由静电荷量的突然变化紧接着在反应器

壁上出现温度偏差的事实得以证明。其温度偏差可高可低。低的温度表明了颗粒的粘附导致了与床温隔热的结果。高的偏差表明了反应发生在有限的热传递区域。在这之后，在流化模型中破裂作用通常可见，中断催化剂的供料可能发生，产品的卸料系统产生堵塞，并在颗粒状产品中可看到有薄的熔化了了的块状物（片状物）。

片状物的大小变化范围很大，但它在许多方面是相类似的。它们通常约6.4-12.7mm厚，约0.3-1.52m长，有些样品甚至更长，其宽度大约76-460mm。该片状物有一芯心，它是由熔融的聚合物形成的，其取向于片状物的长度方向，其表面覆盖颗粒状树脂，它熔接在芯心上。由熔融聚合物拉成丝，片状物的边缘呈毛发状外观。

因此，本发明的一个目的是提供一种能大大地减少或消除在使用钛基化合物或钒基化合物作为催化剂和烷基铝作为助催化剂进行 α -烯烃的低压流化床聚合过程中生成的片状物的方法。

另一个目的是提供一种在用于制备聚烯烃树脂的流化床反应器中减少生成片状物的工艺过程，其中使用了钛基或钒基催化剂和烷基铝助催化剂。

这些目的以及其它目的将由以下结合附图进行的叙述中变得更加明显，该附图概括地指出了制备高密度和低密度聚烯烃所反映出对本发明的一些改进的一个典型的气相流化床聚合工艺过程。

从广义上来说，本发明提供了一种在一低压、流化床反应器中使用钛基或钒基化合物作为催化剂和烷基铝助催化剂进行 α -烯烃聚合过程中减少生成片状物的方法，它包括将足够量的水分引入所说的反应器中以保持在可能生成片状物处的一定静电值，在该静电值下既避免了生成片状物又基本上没有改变所说催化剂的效力。

加入反应器的水量取决于反应器中静电压，一般可在 0.1 到约 2 ppm 范围内（以乙烯进料为准）。一般说来，控制氮气流为对于大约 $0 \sim 22700 \text{ kg} / \text{小时}$ 的乙烯进料可允许的氮气流约 $0 \sim 5 \text{ kg} / \text{小时}$ 。在 O'Brien 箱中的水筒温度可在约 $10 \sim 40^\circ \text{C}$ 范围内。氮气压一般可在约 $14-28 \times 10^5$ 帕，最好约为 $22.4-25.9 \times 10^5$ 帕。

生成片状物的临界静电压值是由树脂烧结温度、操作温度、流化床中的电力、树脂颗粒大小的分布以及循环气体组成等的复杂函数。各种各样技术可以用来降低静电压，例如对反应器表面进行处理以减少静电荷的生成；注入抗静电剂以增加颗粒表面的导电性、促进颗粒的放电；安装与反应器壁相联的合适装置，用于产生高度集中的电场强度区域以促进放电；以及用注入或产生离子对，来自树脂床的相反极性的离子或带电粒子以中和电荷。

根据本发明，使用将水分加回到气相低压聚乙烯工艺过程中将有助于流化床中减少块状物的生成。这是由降低正的静电压值来实现的，它降低了反应体系中颗粒粘附力。

特别参见唯一的一个附图，这是一个用于 α -烯烃聚合的传统流化床反应系统，为了能提供加回水略作了些改进，它包括一个由反应区 12 和减速区 14 组成的反应器 10。

反应区 12 包括一个不断生长着的聚合物颗粒，已生成的聚合物颗粒和少量的催化剂颗粒组成的床层，该床层被不停地流动的可聚合的气体组分和改性的气体组分，以补充原料和循环气的形式通过反应区达到流态化。为了保持一个有效的流化床，大量气体流过流化床的流速一般要保持高于持续流态化所需的最低流速，较好地大约为

1.5 ~ 10 倍的 G_{mf} , 更好为大约 3 — 6 倍 G_{mf} 。 G_{mf} 作为要达到流态化所需的最低气体流速的缩写符号以可接受的形式被使用着 [C. Y. Wen 和 Y. H. Yu , "Mechanics of Fluidization ", Chemical Engineering Progress symposium Series , Vol . 62 , pg . 100 ~ 111 (1966)] 。

床层上总是有颗粒存在以防止形成局部的“热点”，并截留颗粒催化剂，将其分配到整个反应区，这里非常必要的。在启动时，在气体开始流动之前，反应器常装上一层颗粒聚合物粒子的底层，这些颗粒的性质可以与新生成的聚合物相同，也可以不同。当它们不同时，它与生成所需的聚合物颗粒一起作为第一批产品被排放出来，最后，所需的聚合物颗粒的流化床替代了启动时的床层。

在流化床中使用的合适的催化剂最好要贮存在贮槽 16 中以供操作时使用，并用对被贮存材料呈惰性的诸如氮气或氩气之类气体加以保护。

由高速气体返回床层或通过床层而达到流态化。气体流速一般为补充气体进料速率的 50 倍左右。流化床具有质量密集的可活动颗粒的一般特征。由于气体通过床层的穿流作用，可能产生自由涡流。通过流化床的压力降等于或略高于该床层的质量除以该横截面积的值，因此它与反应器的几何形状有关。

加入到床层的补充气体的速度和排放聚合物颗粒产品相同的速度。补充气体的组成由位于床层上方的气体分析仪 18 测定。该气体分析仪也测定循环气的组成，相应调节补充气体的组成，使反应区内气体组成保持基本稳定。

为了确保完全流化作用，可将循环气体（在需要时）还可将部分或全部的补充气体在床层底部20返回反应器。位于返回点上方的气体分配板22能确保气体的分配，并在气流中断时支撑树脂床。

在流化床中未反应的部分气流构成了由聚合区排出的循环气体，并最好让它通过床层上方的减速区14离开反应区，在此有机会将颗粒截留而返回床层。然后循环气体经压缩机24压缩后，通过热交换器26，在此除去反应热，而后再返回床层。由于不断地除去反应热，因而几乎没有温度梯度在床层上部出现。在床层底部大约6到约12吋的一床层内存在着进气口温度与床层其余部分温度之间的温度梯度，由此，可以看到该床层的作用是几乎可立即调节床层底部上方的循环气体的温度，使其与床层其余部分的温度保持一致，因而使床层本身在稳定条件下保持其基本恒定温度。然后循环气在底部20返回反应器，再通过分配板22进入流化床。压缩机24也可设置在热交换器26的下游位置上。

对于这里所期望的一类传统的聚合反应中，氢气可用作链转移剂。在乙烯用作单体情况下，在气流中氢和乙烯之比可在0到约20摩尔氢/每摩尔单体之间。

任何对催化剂和反应物呈惰性的气体也可存在于气流中。助催化剂可由分配器28通过管线30在与反应器连接的循环气流上游处加入。

众所周知，流化床反应器必须在低于聚合物颗粒烧结温度下进行操作。为了确保不产生烧结现象，操作温度低于烧结温度，这是必要的。对于制备乙烯聚合物，用于制备密度约为0.94到0.97的产品，操作温度最好约为90到约100℃；而用于制备密度约为

0.91到0.94产品，操作温度宜为约75到95℃。

流化床反应器一般的操作压力高达约 $5.6-7.7 \times 10^5$ 帕（对于高密度），对于低密度和中密度说高达 $4.5-6.6 \times 10^5$ 帕。

催化剂注入床层的速率要等于它在分配板22上方点32处的消耗速率。用一种对催化剂呈惰性的诸如氮气或氩气之类的气体将催化剂带入床层。在分配板22上方的某点处注入催化剂是重要的特征。因为通常使用的这类催化剂活性很高，在低于分配板的地方注入催化剂，就会在此处开始聚合，最后会引起分配板的堵塞。如果不是注入到有效床层使催化剂分配到整个床层，那么就不可避免出现局部高催化剂浓度的点，就会导致“热点”的形成。

在给定的一组操作条件下，流化床保持基本恒定的高度，由流化床排出产品的速度等于颗粒聚合物产品生成的速度。由于热量的生成速率与产品的生成有关，因此通过反应器气体的温度（入口气体温度和出口气体温度之差）的测量确定了在恒定气流速率下颗粒聚合物生成的速率。

颗粒聚合物产品最好在点34处或靠近分配板22处卸出来。颗粒聚合物产品最好通过分离区40中一对定时阀门36和38的顺序操作很方便地卸料。当阀38关闭时，阀36被打开，将一股气体和产品放入到阀38和36之间的分离区40，然后阀36关闭，后打开阀38，把产品输送到外部的回收区，并在输送完之后关闭阀38等待下一次产品回收操作。

最后，流化床反应器还安装一个适当的排气系统，使得流化床启动和停车期间可进行排气。反应器不需要使用搅拌器和/或刮壁手段。

反应器一般由碳钢制成，并按上述规定的操作条件下进行设计。

为了更好地举例说明使用类型Ⅳ催化剂所易发生的问题，再一次参看附图。钛基催化剂（类型Ⅳ）在点32被送入反应器10。在生产某些树脂的传统操作条件下，在开始操作不久后在反应器10中，紧贴反应器壁并位于距流化床床层底部二分之一反应器直径高度处开始生成片状物。在分离区40中开始出现熔化了树脂的片状物，很快堵塞了系统，使反应器停止运行。更加典型的是在生产等于反应器中树脂床层重量的6~10倍之后就会开始生成片状物。

为试图发现并消除这种片状物生成已调查研究了许多可能的成因。在调查研究过程中，在气体分配板上方 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{2}$ 反应器直径的高处的反应器壁内侧安装一些热电偶，在一般操作条件下，“蒙皮”的热电偶指示出温度等于或略低于流化床温度。当出现片状物时，这些热电偶所指示出的温度偏差可以比流化床温度高出20℃之多，这样可以提供出现片状物生成的可靠指示。另外，还使用了一只静电电压计，将其12.7mm半球型电极放在气体分配板上方通常1.52-1.83m高距反应器壁径向距离25.4mm处流化床中，以测其电压值。选择该位置是由于片状物的生成常在距流化床底部上方 $\frac{1}{4} \sim \frac{3}{4}$ 反应器直径的高处区段内最初观察到。众所周知，对于流化床深处，这一区段与器壁附近混合强度最小的区段是相一致的，即一个无效区，在此处颗粒在器壁附近的运动一般会从向上运动变为向下运动。调查研究的可能原因包括流化床中影响混合的因素，反应器操作条件，催化剂和树脂颗粒大小，颗粒度分布及其它。已经发现了片状物产生与反应器壁附近的树脂颗粒上静电荷的结果有密切关系。当流化床反应器内反应器壁附近的特定区的树脂颗粒的静电压值低时，反应器运转正常，不会生成片状物。当这区静电压值超过临界值，就会生成无法控制的片状物，反应器必定停车。

进一步发现用控制流化床中靠近反应器壁处的静电压使之低于生成片状物的临界值时，可以大大地减少，甚至在某些情况下可完全消除片状物的生成。对于生成片状物的临界值并不是一个固定值，它是一个与各种变量有关的一个复杂函数，这些变量包括树脂的烧结温度、操作温度、流化床中的曳力、树脂颗粒大小分布以及循环气体组成。

对于乙烯均聚物，乙烯—丁烯和乙烯—己烯共聚物生成片状物的临界值 V_c 主要是树脂烧结温度、反应器床的温度以及循环气体中氢气浓度的函数。

在反应器的操作条件下树脂的烧结温度是这样一种温度，即在该温度下，当树脂沉降床与用于制备树脂的反应器循环气体有相同组成的一种气体接触中，就会烧结；当该床层保持沉降 15 分钟之后，让它重新进行流化时，将产生附聚物。烧结温度随树脂密度的减少，熔融指数增加、溶解的单体的数量和单体类型的增加而减低。

在反应器操作期间，通过蒙皮的热电偶上高于流化床的温度偏差看出反应器刚刚开始出现片状物的征兆，由此所收集的数据可确定方程式中的常量。前述的电压探测器中指示的电压值描述了由于流化床随机性，随时间而变化。这样的临界电压 V_c 被表示为一个时间的平均电压。电压的测量值难于解释，这是因为当由于静电荷而生成的片状物从反应器壁上分离时会产生附加的静电荷。另外，生成片状物现象在开始时可作为一个非常局部的现象，但后来就会扩散开来，使电压的读数更加难以解释。

虽然片状物的生成构理还不完全清楚，但在流化床中产生了静电，使树脂颗粒带电这是可信的。当颗粒上的电荷达到这样值时，即当静电力试图将带电粒子保持在反应器壁的附近，而流化床中过量的曳力又

试图让颗粒离开器壁时，含催化剂正在聚合的树脂颗粒层在反应器壁附近形成一非流化层，从这一层中除去热量不足以除去聚合热，这是因为器壁附近非流化层与流化气体接触的机会比流化床中颗粒与流化气体接触机会要少。聚合热使反应器壁附近的非流化层的温度升高直至使颗粒熔化。在这一点处来自流化床中的其它颗粒粘附到熔化层上，使其颗粒度越来越大，直至从反应器壁上脱落为止。已往知道，一个电介质从导电体上分离（片状物从反应器壁上分离）时会产生附加的静电，这样又加速了以后的片状物的生成。

现有技术已知有多种方法可降低或消除静电压。这些方法有（1）降低电荷生成的速度，（2）提高电荷放电速度，（3）中和电荷。适用于流化床的一些方法包括（1）使用添加剂以提高颗粒的导电性，为放电提供了一条途径，（2）在流化床中按装接地装置为静电荷向地面放电提供附加的面积，（3）用放电法使气体或颗粒离子化生成离子以抵销颗粒上的静电荷，（4）使用放射线源生成的射线并由它生成离子对去抵销颗粒上静电荷。将这些技术应用到工业化生产的规模流化床聚合反应器也许不可行或不能实施。使用任何添加剂不得使聚合催化剂中毒，不能对产品的质量产生不良的影响。早先人们认为最广泛地用于降低颗粒上静电荷的添加剂—水是不能使用的，由于它会使催化剂严重中毒。

然而我们发现在某些特殊反应中，例如当类型Ⅳ和Ⅴ催化剂和烷基铝助催化剂用于流化聚合过程中时，添加经控制的少量的水份于反应器中会显著地减少产生片状物的倾向而对催化剂不会产生严重的不利影响。加入反应器的水量取决于反应器中存在的静电荷。

添加水过程可对传统的方法作简单的改进便可完成。为此再参见

图 1, 将一种惰性气体 (如干燥的氮气) 从氮气供应源 4 1, 引入一个通常在本专业中称作“O' Brien”的箱子中 (用图 4 2 表示)。“O' Brien”箱子一般包括一个或多个装有蒸馏水的水罐, 并装有温度和流量控制装置, 所有这些没有表示出来, 让氮气作鼓泡状通过水箱, 该水箱在温度控制外壳内装有蒸馏水的容积为一升的不锈钢圆筒。带饱和水份的氮气离开 O' Brien 箱 4 2, 经管线 4 4, 然后控制流量通过热量探测管进入烯烃供料线 (例如乙烯供料线) 4 6, 进行反应循环。乙烯中总的水浓度一般小于百万分之一 (按体积计)。装在乙烯供料线 4 6 上的水汽分析仪 4 8 可用于确定添加的水。对于氮气流量控制的典型范围为约 0 到 5 kg / 小时相对于 0 ~ 22700 kg / 小时范围的进料乙烯。水筒温度为 20 °C, 氮气压力为 24.5×10^5 帕时可获得含 0 - 0.3 ppm 的水分。调节水温或氮气压力可以改变该范围达到所需的水含量。

以下介绍的情况仅作为例子来说明将水分加入反应器的浓度的测算:

1. 测定 O' Brien 箱中在某温度下的水蒸汽压 (P_{H_2O})
2. 用锐孔组件 (integral orifice) 测定氮气流量 (W_{N_2})
3. 由反应器底部的头压 (D_{N_2}) 加上管线中压力降来测定氮气压力。

4. 测定供入反应器的乙烯流量 ($W_{C_2H_4}$)

5. 测算带饱和水的氮气

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{N_2}} \times W_{N_2} \times \frac{18}{28} = \text{水流量 } (W_{H_2O})$$

$$\frac{W_{H_2O}}{W_{C_2H_4}} \times \frac{28}{18} \times 10^6 = \text{ppm 水分 (在乙烯进料中)}$$

在 20℃ 时 $P_{H_2O} = 0.024 \times 10^5$ 帕

$P_{N_2} = 22.7 \times 10^5$ 帕 (当反应器在 21×10^5 帕时)

$W_{N_2} = 0 - 11.36$ ppm (典型流量为 3 ppm)

$W_{C_2H_4} = 18000$ pph'

$$\text{水的浓度} = \frac{(0.339)}{325} \frac{(3)(10)}{18000} = 0.174 \text{ ppm}$$

反应中静电压可用在反应器流化床中分配器板上方大约 1.52m 高处插入一个或多个静电压指示器监测反应器壁附近的电压值, 其范围为 $-15000 \sim +15000$ 伏特。随着反应的进程由于载满水汽的氮气加入到乙烯气流中, 中和了电荷, 使静电压从 0 变到正。如果不这样地进行, 那么随之而来的烧结生成将很有可能产生一个不正常的工艺过程。必须小心地操作以避免水过量, 否则会导致不希望出现负的静电压。

该系统操作过程中使用许多流量阀和单向阀, 这是本技术领域中公知的, 在此不作说明, 另外, 管线 44 最好是保温的, 并在气流进入供气管线 46 之前对其测量。

在本发明中主要涉及的, 并在钛催化剂存在下会引起上述生成片状物问题的聚合物为乙烯的线型均聚物或主要摩尔% ($\geq 90\%$) 的乙烯和较小摩尔% ($\leq 10\%$) 的一种或多种 $C_3 \sim C_8$ α -烯烃的线型共聚物。 $C_3 \sim C_8$ α -烯烃在其较第四碳原子更接近的任何其它碳原子上不应含有任何支链。优选的 $C_3 \sim C_8$ 的 α -烯烃为丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、庚烯-1 和辛

烯-1。

上面的叙述并不想排除本发明可以使用不以乙烯为单体的 α -烯烃均聚物和共聚物。

这些均聚物和共聚物的密度范围从约0.97到0.91。共聚物的密度，在给定熔融指数范围内主要是靠与乙烯共聚的 $C_3 \sim C_8$ 共聚单体的数量来调节。因此逐步加大共聚物中的共聚单体量就会逐步降低共聚物的密度。在相同的反应条件下，要达到相同效果所需的各种共聚单体($C_3 \sim C_8$)量，因不同单体而异。如果不加共聚单体，乙烯就会发生均聚反应。

均聚物和共聚物的熔融指数是其分子量的反映。具有相当高分子量的聚合物具有相当高的粘度和低的熔融指数。

在利用本发明的目的减少生成片状物的一个典型模式中，如图1所示的反应器，用上述材料使用类型IV和V催化剂和一种烷基铝助催化剂进行聚合过程中易于产生片状物问题的一种反应器部分地装满颗粒状聚乙烯树脂，用非反应气体（如氮气）进行清洗，然后用上述的非反应气体以高于颗粒聚乙烯的最小流化速度（ G_{mf} ），最好为3—5 G_{mf} 的流速通过反应器进行循环使其进行流态化。反应器由循环气体而升到操作温度，并将催化剂和助催化剂加入反应器开始发生反应。在反应期间，静电压值达到了产生片状物的程度，然后提高O'Brien箱中的压力、温度和流量使氮气成为饱和水汽的氮气。带有饱和水汽的氮气直接经气体进料管线进入反应器。监测对载满水汽的气体进料流很敏感的反应器中电压值，该过程继续进行直到静电压值达到不产生片状物的程度。

陈述了本发明的一般情况之后，下面将列举本发明的具体实施例

加以说明。然后应理介为本发明不仅仅限于这些例子，因为实际应用本发明时还可作各种改进。

例 1 和例 2 是在通用的流化床反应器中进行。使用的催化剂是齐格勒型的，以多孔性硅石为载体的钛基催化剂，其制备和早先所述的类型 IV 一样。所用的助催化剂为三乙基铝。例中制得的产品为乙烯和丁烯的共聚物。氢气用作链转移剂以控制聚合物的熔融指数。

例 1

流化床反应器被设计成制备一种薄膜级低密度乙烯共聚物产品的操作条件下开始运行，其产品密度为 0.918 ，熔融指数为 1.0 ，粘结温度为 104°C 。反应器中预先装上与所制备产品相类似的颗粒树脂床，往反应器中加入催化剂使反应开始。催化剂是 5.5 分四氯化钛， 8.5 分氯化镁和 14 分四氢呋喃的混合物沉积在 100 分的硅石 (Davison 级 955) 上的，硅石在沉积前在 600°C 下脱水并用 4 分三乙基铝处理，沉积后再用 35 分的三正己基铝进行活化，在加入催化剂之前，将反应器和树脂床升温到操作温度 85°C ，并将氮气通过树脂层打循环以清除杂质。乙烯、丁烯和氢气的浓度各自定为 53% 、 24% 和 11% 。助催化剂以每分催化剂添加 0.3 分三乙基铝的速度加入。

反应器正常起动，生成产品 29 个小时，其产量等于流化床重量的 $6\frac{1}{2}$ 倍之后，由热电偶可以观察到温度偏差比流化床温度高出 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ (该热电偶装在反应器壁内侧距气体分配板 $\frac{1}{2}$ 反应器直径的高处)。由先前的经验表明，该温度偏差为正偏差，它表明树脂片状物正在流化床内生成。同时流化床电压在 3 分钟的周期内由大约 $+1500\sim +2000$ 伏特的读数上升到大于 $+5000$ 伏特的读数，然后又降

回到 + 2 0 0 0 伏特 (该电位差是使用静电伏特计测量的, 与伏特计连接的 12.7 mm 直径的半球型电极放在距气体分配板上方 $\frac{1}{2}$ 反应器直径高、离反应器壁 25.4 mm 处的地方)。温度和电压偏差持续约 1 2 小时, 上升得很频繁, 偏差量也很大。在这期间, 在树脂产品中熔化的聚乙烯树脂的片状物开始出现, 片状物的生成变得更加明显, 即温度偏差比流化床温度高 2 0 °C, 而且这个高温维持时间很长, 电压的偏差也变得更加频繁, 反应器由于片状物的不断增加被迫关闭。

例

2

将用于例 1 的流化床反应器开动操作制备一种适于挤塑或旋转模塑的线型低密度乙烯共聚物, 其密度为 0 . 9 3 4, 熔融指数为 5, 粘结温度为 1 1 8 °C。在预先装有与所制备产品相类似的颗粒树脂床反应器中加入与例 1 中所用催化剂相类似, 但不同的是用 2 8 分三—正—己基铝活化的催化剂使反应开始。在加入催化剂之前, 将反应器和树脂床升温到操作温度 8 5 °C, 并用氮气来清除杂质。将乙烯 (浓度为 5 2 %)、丁烯 (浓度为 1 4 %)、氢气 (浓度为 2 1 %) 加入反应器。助催化剂三乙基铝加入量为 0 . 3 分 (按每分催化剂量计)。反应器连续操作 4 8 小时, 在这期间生成的树脂等于床层中所含树脂量的 9 倍。经过 4 8 小时平稳操作之后, 熔融树脂的片状物开始和正常的颗粒产品一起出现。这时在分配板上方 $\frac{1}{2}$ 反应器直径高处测量的电压的平均值为 + 2 0 0 0 伏特, 其范围为 0 ~ + 1 0 0 0 0 伏特, 而在这同一高度由蒙皮热电偶指示的温度偏差比流化床温度高出 1 5 °C 以上。由反应器卸出的产品中发现最初片状物之后 2 小时, 必须停止向反应器添加催化剂和助催化剂以减少树脂生产速率, 这是因为片状物正在堵塞树脂的排料系统。一个小时后, 重新开始加入催化剂和

助催化剂。片状物继续生成，2个小时之后，再停止加入催化剂和助催化剂，反应是以注入一氧化碳而终止的。这时的电压为大于 +12000 伏特，而热电偶偏差继续直至注入一氧化碳毒化为止。在反应因生成片状物而中止之前，反应器总共操作53小时，生成10½倍树脂床体积的产品。

下面举例说明在反应器中高电压期间向进料气中加入水分以防止片状物的生成。

例 3

将例1和例2的反应器按图1所示加以改进，并连续地制备一种高密度薄膜级聚乙烯树脂，其密度为0.946，流动指数为7.5，粘结温度为124℃。该产品为一种乙烯-己烯共聚物，在其聚合过程中使用一种钒基催化剂和一种烷基铝助催化剂以及卤素促进剂。将每克母体含有0.29毫摩尔的催化剂和1.2%的铝（以二乙基铝氯化物的形式）加入到大小为30-130微米的 Darison 硅石载体上。76%的乙烯、1.6%的氢气、1.2%的己烯和其余含量的惰性氮气体、甲烷、异戊烷等等，在反应器压力为 22×10^5 帕，流化床温度为98℃的条件下进行反应。加入三乙基铝要在所制得树脂中保持200 ppmv，以此来控制助催化剂。氟里昂作为促进剂加入，并保持每摩尔三乙基铝对0.7摩尔氟里昂的比例。其生产速度保持在大约20000 pph 或时空产率为80g/小时/m³（床体积）。

在生产中，在达到稳定生产之后大约18个小时，在分配板上方1.52m的反应器壁处测得的静电压开始逐渐上升。电压以每1~5分钟为从0到100~300伏特小的静电峰值开始增长。这种趋势继续

上升，由基线转换为从0到1000~5000伏特，而随着频率增加静电峰值转变为10000~15000伏特。和静电相联系的是在分配板上方0.91-1.82m的反应器壁处测量的表皮温度的偏差。该温度偏差一般为负偏差，它表明了由于树脂累积粘附在反应器壁上引起的隔热作用。如果让其生成片状物现象继续发生，那么就会堵塞卸料系统或在分配板上因失去流化作用而生成大量块状物引起的堵塞最终导致反应器的关闭。

这时用如下方法加入水分，即以大约每小时5磅氮气进料通过含有20℃蒸馏水的园筒，并以 24.5×10^5 帕的压力进入乙烯进料管线，最后进入反应器。在乙烯中水分浓度为0.2 ppmv。调节并控制静电压接近零。注意小心操作以避免加入过量的水分，过量水分会产生不需要的负静电偏差，随之而来也会生成片状物。

静电压值被控制接近零，这样避免了片状物的生成并保持稳定的反应器操作，不会因生成片状物而出现不希望的关闭。

例 4

使用例3的改进反应器制备一种线型低密度薄膜级树脂。所制备的树脂为乙烯-己烯共聚物，其密度为0.917，熔融指数为2.7，粘结温度为102℃，使用的催化剂为载于硅石载体上的钛基催化剂。钛的负载量为0.25毫摩尔每克母体。氯化镁、二乙基氯化铝和三正-己基铝以各自相对于钛含量的3、0.02、0.02的摩尔比加入。硅石载体为Darison 955，微米级范围为10-80。29%的乙烯、11%的氢气、5%的己烯-1和其余含量的惰性氮气、乙烷、甲烷和异戊烷在流化床温度为76℃下进行反应。加入助催化剂控制树脂中为300 ppmw的三乙基铝。在这

些条件下催化剂产率为每kg催化剂生产2200kg的聚乙烯。生产速率为8170kg /小时或72时空产率。

乙烯浓度的突然增加结果表示催化剂活性增加。反应器壁附近的静电压在10分钟周期内由近似0增加到6000伏特。反应器壁表皮温度出现上升现象表明了分配板上方1.82m高处沿着反应器壁突然生成了聚合物片状物。如果任其继续，就会因产品卸料系统堵塞而将迫使反应器关闭。

以4pph的流量氮气通过外壳温度控制在20℃的水筒，开始添加水分。在乙烯中的水分含量低于0.2ppm，静电压很快回复到接近于零。反应器表面温度偏差在10分钟退回原值，反应器的正常生产又恢复了。

说明书附图

