



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101065408 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200580040692. 1

(22) 申请日 2005. 11. 22

(30) 优先权数据

0426057. 6 2004. 11. 26 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 05. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2005/004487 2005. 11. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02006/056763 EN 2006. 06. 01

(73) 专利权人 英尼奥斯制造业比利时有限公司

地址 比利时安特卫普

(72) 发明人 S · K · 李 D · 马里萨尔

B · R · 沃尔沃思

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 吕彩霞 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08F 10/00(2006. 01)

B01J 19/18(2006. 01)

B01J 19/24(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005028097 A1, 2005. 03. 31, 说明书第 1 页第 1 段, 第 3 页第 3 段, 第 4 页第 3 段, 第 5 页第 4 段, 第 7 页第 2 段, 第 8 页第 2 段, 第 11 页第 3-4 段, 附图 1.

W0 2005028097 A1, 2005. 03. 31, 说明书第 1 页第 1 段, 第 3 页第 3 段, 第 4 页第 3 段, 第 5 页第 4 段, 第 7 页第 2 段, 第 8 页第 2 段, 第 11 页第 3-4 段, 附图 1.

CN 1208046 A, 1999. 02. 17, 说明书第 10 页数据表第 2 列, 附图 1.

CN 1856357 A, 2006. 11. 01, 说明书第 1 页第 1 段, 第 2 页第 3 段至第 3 页第 1 段, 第 4 页第 4-5 段, 第 6 页最后 1 段, 附图 1.

审查员 胡新亮

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

浆料相聚合法

(57) 摘要

本申请公开包括在包含至少 2 个水平段和至少 2 个垂直段的回路反应器内, 在有聚合催化剂存在的稀释剂内, 聚合烯烃单体, 任选地, 与烯烃共聚单体一起聚合, 以生成包含固体粒状烯烃聚合物和稀释剂的浆料的方法, 其中在至少 20% 反应器回路垂直段长度内的夫劳德数小于至少 20% 回路水平段长度内夫劳德数的 85%。

1. 包括在包含至少 2 个水平段和至少 2 个垂直段的回路反应器内,在有聚合催化剂存在的稀释剂内,聚合烯烃单体,任选地,与烯烃共聚单体一起聚合,以生成包含固体粒状烯烃聚合物和稀释剂的浆料的方法,其中在至少 20% 反应器回路垂直段长度内的夫劳德数小于至少 20% 回路水平段长度内夫劳德数的 85%,夫劳德数定义为 $v^2/(g(s-1)D)$,其中 v 是浆料速度, g 是万有引力常数, s 是固体比重和 D 是管道内径,并且其中所述水平段不超过反应器长度的 20%。

2. 权利要求 1 中所述的方法,其中回路反应器内的平均夫劳德数被保持为等于或小于 20。

3. 如权利要求 2 中所述的方法,其中回路反应器内的平均夫劳德数被保持在 10 ~ 3 范围内。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的方法,其中回路反应器中上向循环垂直段内的夫劳德数保持在水平段内所用的最小夫劳德数的 30 ~ 85% 之间。

5. 如权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的方法,其中回路反应器中下向循环垂直段内的夫劳德数保持在水平段内所用的最小夫劳德数的 15 ~ 70% 之间。

6. 如权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的方法,其中水平段内的夫劳德数保持在 30 以下。

7. 如权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的方法,其中垂直段内的夫劳德数保持在 20 以下。

8. 如权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的方法,其中回路总压降小于 1.3 巴。

9. 如权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的方法,其中回路反应器的平均内径为至少 500mm。

10. 如权利要求 9 中所述的方法,其中回路反应器的平均内径在 600 ~ 750mm 范围内。

11. 如权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的方法,其中回路反应器的反应器长度与平均内径之比小于 500。

12. 如权利要求 11 中所述的方法,其中回路反应器的反应器长度与平均内径之比小于 250。

13. 包含至少 2 个水平段和至少 2 个垂直段的连续管式结构回路反应器,其中至少 20% 垂直段的内截面积比占水平段至少 20% 的最大内截面积大至少 5%,其中水平段的平均内径在 500 ~ 700mm 范围内,并且垂直段的平均内径在 600 ~ 900mm 范围内。

14. 如权利要求 13 中所述的回路反应器,其中垂直段的平均内径比水平段的平均内径大至少 5%。

15. 包含至少 2 个水平段、至少 2 个垂直段和一个或多个泵的连续管式结构回路反应器,所述泵位于一个或多个水平段,其中垂直段的平均内径比水平段的平均内径大 5 ~ 90%,其中回路反应器的平均内径大于 500mm。

16. 如权利要求 15 中所述的回路反应器,其中水平段的平均内径在 500 ~ 700mm 范围内,垂直段的平均内径在 600 ~ 900mm 范围内。

浆料相聚合法

[0001] 本发明涉及在浆料或悬浮相回路反应器内的烯烃聚合。

[0002] 烯烃的浆料相聚合是周知的,在其中,烯烃单体和任选的共聚单体在有催化剂存在的稀释剂内聚合,固体聚合物产物悬浮在稀释剂内并被输送。

[0003] 本发明具体地涉及在回路反应器内的聚合,其中浆料在反应器内一般靠泵或搅拌器而循环。全液回路反应器是本领域特别熟知的,且已描述在,例如, U. S. No. 3, 152, 872、3, 242, 150 和 4, 613, 484 中。

[0004] 聚合一般在 50 ~ 125℃ 温度范围内和 1 ~ 100 巴压力范围内进行。所用的催化剂可以是烯烃聚合中常用的任何催化剂,如氧化铬、齐格勒-那塔或茂金属型催化剂。包含聚合物、稀释剂、以及,在多数情况下,催化剂、烯烃单体和共聚单体的产物浆料可以被间歇或连续地排出,任选地用浓缩设备,如旋液分离器或沉降腿,来尽量减少随聚合物排出的流体量。

[0005] 回路反应器具有连续管式结构,包含至少 2 个,如 4 个,垂直段和至少 2 个,如 4 个,水平段。聚合热一般利用与至少部分管式反应回路周围的夹套内的冷却介质,优选水,的间接热交换除去。回路反应器的体积可变,但一般在 20 ~ 120m³ 范围内。本发明的回路反应器属于这种一般型。

[0006] 数年来工业设备的最大容量已不断增加。数十年来不断积累的操作经验已导致反应回路内浆料和单体浓度逐渐增大的操作,浆料浓度的增加一般已靠提高循环速度来实现,而循环速度的提高则用较高的反应器循环泵压 (pump head) 或多个循环泵来实现,如 EP 432555 和 EP 891990 所述。随浆料浓度的提高,提高的速度和泵压 (head) 要求已导致能耗增大。尽管操作经验增加了,但还必须增加单个聚合反应器的体积才能适应所期望的生产能力。

[0007] 新工业设备的建造和试车非常昂贵,因此新设计在寻求达到任何所需容量扩大的同时改变对新单元成功操作危险性最小参数。反应器回路的体积一般已通过在现有反应器回路上增加腿和 / 或长度或甚至通过连结 2 个现有回路而得以增加,同时保持反应器回路内径等于或小于约 24" (600mm)。对于固定直径,通过增加长度来增加反应回路的体积导致回路的绝对 (甚至比) 压降 (从而功耗) 不断增加。

[0008] 为增加反应器体积而增加工业规模反应器的直径已被认为比增加长度所带来的危险性更大。危险性的增大与在不过度增加聚合回路内的湍流 (例如循环速度) 和压降 (功率) 的前提下全面保持反应器横截面上良好的热、组成和颗粒分布有关。不恰当的截面分布会导致更严重的结垢、减小的传热和降低的聚合物产率和均匀性。

[0009] 此外,反应器一般被设计和构造成沿整个回路都有恒定的内径,除非,例如,配件,如循环泵,因特定理由在特定位置特地有一个不同的 (较大或较小) 直径。曾预期,在,例如,垂直段与水平段之间改变内径会导致结垢问题。我们发现情况并非如此。

[0010] 按照本发明,要提供包括在包含至少 2 个水平段和至少 2 个垂直段的回路反应器内,在有聚合催化剂存在的稀释剂内,聚合烯烃单体,任选地,与烯烃共聚单体一起聚合,以生成包含固体粒状烯烃聚合物和稀释剂的浆料的方法,其中在至少 20% 反应器回路垂直段

长度内的夫劳德数小于至少 20%回路水平段长度内夫劳德数的 85%。

[0011] 本发明的优点在于,在增加给定长度反应器的驻留时间的同时又尽量减小了反应器结垢危险性的增加。本发明能以更少的总能耗和比能耗设计和操作垂直浆料回路反应器。

[0012] 本发明涉及在垂直细长管式回路反应区内连续聚合烯烃,优选 α -单烯烃的方法和设备。烯烃被连续地加入并与烃稀释剂中的催化剂接触。单体聚合成固体粒状聚合物悬浮在聚合介质或稀释剂内的浆料。本发明尤其涉及夫劳德数沿回路变化的方法。

[0013] 夫劳德数是一个指示浆料中颗粒悬浮与沉降趋势之间平衡的无量纲参数。它提供自颗粒至管壁和流体至管壁的动量转移过程的相对量度。较低的夫劳德数表示较强的颗粒-壁(相对于流体-壁)相互作用。夫劳德数(Fr)定义为 $v^2/(g(s-1)D)$,其中 v 是浆料速度, g 是万有引力常数, s 是固体比重和 D 是管道内径。固体聚合物的比重,即聚合物的密度与悬浮介质的密度之比,以基本脱挥发之后和任何挤出之前一刻的脱气聚合物的退火密度为基础,正如用 ISO 1183A 测定。

[0014] 至少 20%反应器回路垂直段长度内的夫劳德数小于至少 20%回路水平段长度内夫劳德数的 85%。

[0015] 回路内的平均夫劳德数优选被保持为等于或小于 20,例如,20 ~ 1,优选 15 ~ 2,更优选 10 ~ 3。

[0016] 在聚乙烯的浆料聚合法中,反应器内的浆料一般将包含粒状聚合物、烃稀释剂、(共聚)单体、催化剂、链终止剂如氢以及其它反应器添加剂。浆料尤其将包含占浆料总重量 20 ~ 75 重量%,优选 30 ~ 70 重量%的粒状聚合物和占浆料总重量 80 ~ 25 重量%,优选 70 ~ 30 重量%的悬浮介质,这里,悬浮介质是反应器内所用流体组分的总和,将包含稀释剂、烯烃单体和任何添加剂;稀释剂可以是惰性稀释剂,也可以是反应性稀释剂,尤其液态烯烃单体;在主要稀释剂是惰性稀释剂时,烯烃单体一般将占浆料的 2 ~ 20 重量%,优选 4 ~ 10 重量%浆料。

[0017] 反应器内浆料中的固体浓度一般将大于 20 体积%,优选约 30 体积%,例如,20 ~ 40 体积%,优选 25 ~ 35 体积%,其中体积%是 $[(\text{浆料总体积} - \text{悬浮介质体积})/(\text{浆料总体积})] \times 100\%$ 。以重量%测量且等于以体积%测量的固体浓度将随生成的聚合物而变,但更尤其随所用的稀释剂而变。当生成的聚合物是聚乙烯以及稀释剂是烷烃如异丁烷时,优选固体浓度大于浆料总重量的约 40 重量%,例如,40 ~ 60 重量%,优选 45 ~ 55 重量%。

[0018] 本发明的具体特点在于,在可变的,优选低夫劳德数下的浆料相聚合操作,能使反应器在高固体含量下运行。本发明的一个优选实施方案是包括在回路反应器内,在有聚合催化剂存在的稀释剂尤其异丁烷内,聚合烯烃单体,尤其乙烯,任选地与烯烃共聚单体一起聚合,以生成包含固体粒状烯烃聚合物和稀释剂的浆料的方法,其中在至少 20%反应器回路垂直段长度内的夫劳德数小于至少 20%回路水平段长度内夫劳德数的 85%。

[0019] 本发明优选在比传统浆料聚合中所用的反应器直径更大的反应器内进行。例如,优选平均内径大于 500mm,尤其大于 600mm,例如 600 ~ 750mm 的反应器。因此,本发明的另一个优点在于,可以在较低循环速度和/或较大的反应器回路直径下实现高浆料浓度。本发明的又一个实施方案是包括在回路反应器内,在有聚合催化剂存在的稀释剂内,聚合烯烃单体,任选地,与烯烃共聚单体一起聚合,以生成包含固体粒状烯烃聚合物和稀释剂的

浆料的方法,其中至少 20%反应器垂直段长度内的夫劳德数小于至少 20%回路水平段长度内夫劳德数的 85%,以及反应器的平均内径在 600 ~ 750mm 范围内。

[0020] 垂直段的平均内径可以与水平段的平均内径相同、更大或更小。水平段的平均内径一般为 500 ~ 700mm,例如,600 ~ 650mm。垂直段的平均内径一般为 600 ~ 900mm,例如,650 ~ 750mm。各水平段和各垂直段的平均内径可以相同或不同。沿一个水平或一个垂直段的内径可保持相同或可变,优选保持相同。垂直段的平均内径可以比水平段的平均内径大 90%以下,例如,大 5 ~ 50%,尤其大 10 ~ 30%。

[0021] 垂直和水平应分别指基本垂直和基本水平,例如,分别与几何垂直或几何水平之差不超过 10°,优选不超过 5°。

[0022] 泵送聚合混合物或浆料环绕较光滑路径的环状回路反应体系的流体速度足以 (i) 保持聚合物悬浮在浆料内和 (ii) 保持合格的截面浓度和固体含量梯度。

[0023] 已经发现,反应器回路的垂直段可以用反应器垂直段内的夫劳德数大大低于水平段所需最小夫劳德数的夫劳德数操作,以保持可靠的反应器操作。虽然在这种情况下,颗粒相对于流体向管壁的动量转移过程显著降低了,但已发现仍能保持合格的传热和传热系数而不影响设备的可靠性。

[0024] 垂直段内的夫劳德数优选保持在水平段所用最小夫劳德数的 15 ~ 85%之间。上向循环垂直段内的夫劳德数优选保持在水平段内所用最小夫劳德数的 30 ~ 85%之间。下向循环垂直段内可以用低得多的夫劳德数。下向循环垂直段内的夫劳德数优选保持在水平段所用最低夫劳德数的 15 ~ 70%之间。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,回路水平段内的夫劳德数被保持在 30 以下,优选小于 20,最优选小于 10,以及垂直段内的夫劳德数被保持在 20 以下,优选小于 10,最优选小于 5。

[0026] 在本发明的一个优选实施方案中,至少 20%反应器回路下向循环垂直段长度内的夫劳德数被保持在至少 20%回路上向循环垂直段长度内夫劳德数的 85%以下。

[0027] 在本发明的又一个实施方案中,在至少 20%反应器回路垂直段长度上的内截面积比至少 20%回路水平段长度上的最大截面积大至少 5%。

[0028] 在本发明的还有一个实施方案中,至少 20%反应器回路下向循环垂直段长度内的夫劳德数被保持在至少 20%回路上向循环垂直段长度内夫劳德数的 85%以下。

[0029] 优选水平段不超过反应器长度的 20%和 / 或不超过反应器体积的 20%。

[0030] 在一个具体实施方案中,把下向流动段的尺寸制造到最大化反应器体积和催化剂生产率,即使在这种情况下传热系数不如一般期望的那样高。在这种情况下,下向流动垂直段的循环速度甚至能小于反应器内颗粒的最低沉降速度。在优选实施方案中,下向流动垂直段内的夫劳德数被保持在 1 ~ 5 之间,优选 1 ~ 3。虽然在这种情况下,反应器总长度可以大于从纯传热考虑所需的长度,但已发现,该设计理念导致平衡催化剂产率和泵功率的最佳新设计点。

[0031] 对于固定反应器体积,随反应器直径的增大,有效传热面积减小。本发明的另一个优点在于,已经发现,在大直径反应器内,能在较低循环速率下允许高浆料浓度,因为随循环速度的降低,传热系数也减小(所有其它条件都相同)。当利用本发明的全部优点时,任何反应器设计受传热的限制很可能更甚于受催化剂产率和时空产率的限制,这意味着,可

以使达到的催化剂残留量比以现有技术方法所设计的相同反应器更少。

[0032] 已经发现,反应器能以低于现有技术中高固体含量下所要求的单位反应器长度和单位质量聚合物的比压降和回路总压降进行设计并操作。本发明允许回路总压降低于 1.3 巴,一般低于 1 巴,优选低于 0.8 巴,甚至在聚合物产率高于 25t/h,甚至高于 45t/h 时也如此。在回路中可以用一个或一个以上的泵,优选位于一个或多个水平段上;它们可以放在同一水平段或不同段上。一个或多个泵的直径可与安放泵的反应器段的内径相同或较大或较小,优选相同。优选用单个泵,而且本发明的特点在于对泵的个数和功率的要求不如传统工艺那样麻烦。

[0033] 反应器体积一般大于 20m^3 ,尤其大于 50m^3 ,例如, $75 \sim 150\text{m}^3$,优选在 $100 \sim 125\text{m}^3$ 。

[0034] 能在垂直段内以低夫劳德数操作就能考虑更大的反应器直径并能以反应器长度与平均内径之比小于 500,优选小于 300,例如,小于 250,建成大于,例如, 80m^3 的反应器体积。反应器长度与平均内径之比的减小可最大限度地减小沿反应回路的组成梯度并能在反应回路上只用一个试剂入口就使每个反应器的产率大于 25t/h,例如,大于 40t/h。或者,也可以用多个入口把反应物(如烯烃)、催化剂或其它添加剂输进回路反应器。

[0035] 在本发明的优选实施方案中,回路的设计使回路水平段上游的 5 个管道直径,优选 10 个,最优选 15 个管道直径内的所有回路垂直段内的夫劳德数被保持为不低于管道水平段内夫劳德数的 90%,优选约 100%。这将确保流体在进入水平段前已达到与水平段差不多相同的条件。

[0036] 在回路中所用的压力足以保持反应体系“全液”,即稀释剂和试剂(即单体和链终止剂)基本在液相中,所用的通常压力为 1 ~ 100 巴,优选 30 ~ 50 巴。在乙烯聚合中,最常把乙烯分压选为 0.1 ~ 5MPa,优选 0.2 ~ 2MPa,更尤其 0.4 ~ 1.5MPa。所选的温度使基本上所有生成的聚合物基本上是 (i) 不发粘且不聚集的固体粒状,和 (ii) 不溶于稀释剂。聚合温度依赖于所选的烃稀释剂和所生成的聚合物。在乙烯聚合中,温度一般低于 130°C ,典型地, $50 \sim 125^\circ\text{C}$,优选 $75 \sim 115^\circ\text{C}$ 。例如,在异丁烷稀释剂内的乙烯聚合中,回路中所用的压力优选为 30 ~ 50 巴,乙烯的分压优选为 0.2 ~ 2MPa 以及聚合温度为 $75 \sim 115^\circ\text{C}$ 。时-空产率,即用本发明的方法单位回路反应器体积的聚合产率,为 $0.1 \sim 0.4\text{t/h/m}^3$,优选 $0.2 \sim 0.35\text{t/h/m}^3$ 。

[0037] 按照本发明的方法适用于制备含烯烃(优选乙烯)聚合物的组合物,该组合物可包含一种或多种烯烃均聚物和/或一种或多种共聚物。按照本发明的方法尤其适合于制备乙烯和丙烯聚合物。乙烯共聚物一般包含 α -烯烃,其量可变,可达 12 重量%,优选 0.5 ~ 6 重量%,例如,约 1 重量%。

[0038] 在这类反应中一般所用的 α -单烯烃单体是一种或多种每个分子内含最多 8 个碳原子且在双键的 4-位之内无支化的 1-烯烃。典型实例包括乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1 和辛烯-1 以及乙烯与丁烯-1 或乙烯和己烯-1 之类的混合物。对于乙烯共聚,丁烯-1、戊烯-1 和己烯-1 是特别优选的共聚单体。

[0039] 在这类 α -单烯烃聚合中所用的典型稀释剂包括每个分子含 3 ~ 12 个,优选 3 ~ 8 个碳原子的烃,如线形烷烃,如丙烷、正丁烷、正己烷和正庚烷;或支化烷烃,如异丁烷、异戊烷、甲苯、异辛烷和 2,2-二甲基丙烷;或环烷烃,如环戊烷和环己烷,或它们的混合物。在乙烯聚合的情况下,稀释剂在至少 50% (优选至少 70%) 生成的聚合物不溶于其中的温

度下,对催化剂、助催化剂和生成的聚合物一般是惰性的(如液态脂族、环脂族或芳族烃)。特别优选异丁烷作为乙烯聚合的悬浮介质。

[0040] 操作条件也能使单体(例如,乙烯、丙烯)像在所谓本体聚合的情况中一样起主要悬浮介质或稀释剂的作用。已经发现,以体积%限制的浆料浓度也能独立地应用,与悬浮介质的分子量、悬浮介质是惰性的还是反应性的、液体还是超临界的均无关。尤其优选丙烯单体作为丙烯聚合的稀释剂。

[0041] 分子量调节法是本领域周知的从而不需要详细描述。当用齐格勒-那塔型、茂金属型和三齿状后过渡金属(tridentate late transition metal)型催化剂时,优选用氢,较高的氢压导致较低的平均分子量。当用铬型催化剂时,优选用聚合温度来调节分子量。

[0042] 在工业设备中,从稀释剂中分离出粒状聚合物的方法要使稀释剂不暴露于污染,这样就只要很少的纯化,如果要纯化,即能把稀释剂回收到聚合区。从稀释剂中分离出用本发明的方法生成的粒状聚合物一般可以用本领域已知的任何方法,例如,可涉及(i)用不连续垂直沉降腿使浆料横穿过其开口的流动形成聚合物颗粒能在一定程度上自稀释剂中沉降下来的一个区域,或(ii)产物经由一个或多个出料口被连续排出,出料口的位置可以在回路反应器的任何地方,但优选靠近回路水平段的下游端。所有连续出料口的内径将一般都在2~25cm范围内,优选4~15cm,尤其5~10cm。

[0043] 对排出聚合物浆料用浓缩设备,优选旋液分离器(一个,或在多个旋液分离器的情况下,并联或串联),还能以高能效方式提高回收稀释剂,因为避免了大的压降和回收稀释剂的蒸发。

[0044] 已经发现,反应器回路内的浆料浓度和可接受的最小夫劳德数可以通过控制反应器回路内粉末的平均颗粒尺寸和/或颗粒尺寸分布而得以优化。粉末平均颗粒尺寸的主要决定性因素是在反应器内的驻留时间。催化剂的颗粒尺寸分布会受多个因素的影响,包括喂进反应器的催化剂的颗粒尺寸分布、起始和平均催化剂活性、催化剂载体的坚固性和反应条件下粉末的易破碎性。对排自反应器回路的浆料可以用固体分离设备(如旋液分离器)来进一步有助于控制反应器内粉末的平均颗粒尺寸和颗粒尺寸分布。浓缩设备的排料点位置和浓缩设备体系,优选至少一个旋液分离器循环回路,的设计和操作条件,也能控制反应器内的颗粒尺寸和颗粒尺寸分布。平均颗粒尺寸优选在100~1500 μm 范围内,最优选250~1000 μm 。

[0045] 对排出的且优选经浓缩的聚合物浆料进行减压并任选地加热后引进第一闪蒸器。优选物流经减压后再加热。

[0046] 在初级闪蒸器内回收的稀释剂和所有单体蒸气一般都要经冷凝,优选不再加压并重新用于聚合过程。第一闪蒸器的压力优选控制到能用易得的冷却介质(如冷却水)使几乎所有的闪蒸蒸气在再加压前都冷凝,在所述第一闪蒸器内的这个压力通常将是4~25巴,例如,10~20巴,优选15~17巴。优选让回收自第一闪蒸器的固体通进第二闪蒸器,以除去残留挥发物。或者,也可以让浆料通进压力比上述第一闪蒸器更低的闪蒸器,因而需要再加压来冷凝回收的稀释剂。优选用高压闪蒸器

[0047] 按照本发明的方法可用来生产比密度为0.890~0.930(低密度)、0.930~0.940(中密度)或0.940~0.970(高密度)的树脂。

[0048] 按照本发明的方法与所有烯烃聚合催化剂体系相关,尤其与选自齐格勒型催化剂

的那些,尤其衍生自钛、锆或钒和选自热活化二氧化硅或无机负载氧化铬催化剂和选自茂金属型催化剂的那些相关,茂金属是过渡金属尤其是钛或锆的环戊二烯衍生物。

[0049] 齐格勒型催化剂的非限定性实例是包含选自周期表 IIIB、IVB、VB 或 VIB 族的过渡金属、镁和卤素的化合物,获得的方法是混合镁化合物与过渡金属化合物和卤化化合物。卤素可任选地形成镁化合物或过渡金属化合物的整体部分。

[0050] 茂金属型催化剂可以是被铝氧烷(alumoxane)或离子化剂活化的茂金属,如专利申请 EP-500,944-A1(Mitsui Toatsu Chemicals)所述。

[0051] 最优选的是齐格勒型催化剂。其中,具体实例包括至少一种选自族 IIIB、IVB、VB 和 VIB 的过渡金属、镁和至少一种卤素。用包含下列组分的那些获得了良好结果:10 ~ 30 重量%过渡金属,优选 15 ~ 20 重量%,

[0052] 20 ~ 60 重量%卤素,优选 30 ~ 50 重量%,

[0053] 0.5 ~ 20 重量%镁,通常为 1 ~ 10 重量%,

[0054] 0.1 ~ 10 重量%铝,一般为 0.5 ~ 5 重量%,

[0055] 余量一般由它们制造中所用产物所出现的元素如碳、氢和氧构成。过渡金属和卤素优选是钛和氯。

[0056] 聚合,尤其齐格勒催化剂聚合,一般在有助催化剂存在下进行。可以用本领域内已知的任何助催化剂,尤其包含至少一个铝-碳化学键的化合物,如任选地可包含氧或周期表内 I 族元素和铝氧烷的卤化有机铝化合物。具体实例是下列有机铝化合物:三烷基铝,如三乙基铝;三链烯基铝,如三异丙烯基铝;单和二烷氧化铝,如乙氧化二乙基铝;单和二卤化烷基铝,如氯化二乙基铝;单和二氢化烷基铝,如氢化二丁基铝以及包含锂的有机铝化合物,如 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 。有机铝化合物,尤其未卤化的那些很适用。三乙基铝和三异丁基铝尤其好。

[0057] 优选铬-基催化剂包含负载在含二氧化钛载体,如二氧化硅和氧化钛复合材料载体上的负载氧化铬催化剂。特别优选的铬-基催化剂可包含相对于含铬催化剂为 0.5 ~ 5 重量%的铬,优选约 1 重量%铬,如 0.9 重量%铬。载体包含相对于含铬催化剂为至少 2 重量%的钛,优选约 2 ~ 3 重量%钛,更优选约 2.3 重量%钛。铬-基催化剂的比表面积可以是 $200 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$,优选 $400 \sim 550 \text{ m}^2/\text{g}$,以及孔隙率大于 $2 \text{ cm}^3/\text{g}$,优选 $2 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

[0058] 负载在二氧化硅上的铬催化剂一般要在空气中,在高活化温度下,经受起始活化步骤。活化温度优选在 $500 \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内,更优选 $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 。

[0059] 反应器回路可优选用来制造多峰聚合物。多峰聚合物可以在单个反应器或多个反应器内制造。反应器回路可包含一个或多个串联或并联的回路反应器。反应器回路也可以在不是回路反应器的聚合反应器之前或之后。

[0060] 在串联反应器的情况下,在串联中的第一反应器内供给催化剂和助催化剂,而且在各后续反应器内至少供给乙烯和产自串联中前一反应器的浆料,该混合物包含催化剂、助催化剂和串联中前一反应器内生成的聚合物混合物。任选地,可以在第二反应器和/或,如果合适,至少一个后续反应器内供给新鲜催化剂和/或助催化剂。但优选仅在第一反应器内引进催化剂和助催化剂。

[0061] 在设备包含 2 个以上串联反应器的情况下,熔体指数最高的聚合物和熔体指数最低的聚合物可以在 2 个相邻或不相邻的串联反应器内生成。氢的浓度如下:(i) 在制造高

分子量组分的反应器内,保持在低浓度下,例如,包括 0 ~ 0.1 体积%氢,和 (ii) 在制造低分子量组分的反应器内,保持在很高浓度下,例如,0.5 ~ 2.4 体积%氢。数个反应器可等同地操作,以在相继反应器内生成基本相同的聚合物熔体指数。

[0062] 但是,曾经把对增大反应器直径(和相关的截面组成、热或颗粒梯度)的特殊敏感性与已知高或低分子量树脂聚合物会导致更严重结垢问题的聚合物树脂的生产相联系。特别在生产分子量低于 50 千道尔顿或大于 150 千道尔顿的聚合物时。曾特别确认,在反应器回路中低聚合物固体浓度下,这些问题尤其突出。但是,当在大直径反应器内生产分子量低于 50 千道尔顿或大于 200 千道尔顿(熔体指数低于 0.1 以及高于 50)的聚合物时,已意外地发现,当固体含量增加到 20 体积%以上,尤其 30 体积%以上时,结垢减少了。