

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01822081.9

[51] Int. Cl.

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283669C

[22] 申请日 2001.12.5 [21] 申请号 01822081.9

[30] 优先权

[32] 2000.12.5 [33] US [31] 09/730,290

[86] 国际申请 PCT/US2001/046550 2001.12.5

[87] 国际公布 WO2002/046244 英 2002.6.13

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.17

[71] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 M·G·古德 C·C·威廉姆斯

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 3 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

溶液催化剂微滴的控制

[57] 摘要

一种在气相中进行的方法，该方法包括在聚合条件下，在包含流化态树脂粒子的流化床反应器中，使一种或多种烯烃与一种催化剂体系接触，该催化剂体系包含载气和固体与液体有机溶剂的混合物，该固体包括过渡金属化合物或配合物，条件是 (a) 固体和溶剂的混合物包含至少 95wt% 的固体，和 (b) 采用载气将混合物喷射到反应器的粒子贫乏区，或流化床。

1.一种在气相中进行的聚合方法，该方法包括在聚合条件下，在气相流化床反应器中，使一种或多种烯烃与一种催化剂体系的微滴接触，该气相流化床反应器包含流化状态中的树脂颗粒，所述催化剂体系含有载气和包括过渡金属化合物或配合物的固体和一种液体有机溶剂的混合物，条件是(a)所述固体和溶剂的混合物包含至少 95wt%的固体；和(b)所述混合物与载气一起喷雾到反应器的粒子贫乏区或流化床，其中载气对溶剂的重量比为 0.15:1 到 20:1，催化剂体系的温度为-20℃到 120℃，其中所述喷嘴尖端的温度为所述溶剂的露点或在露点以上。

2.一种在气相中进行的聚合方法，该方法包括在聚合条件下，在气相流化床反应器中，使一种或多种烯烃与一种催化剂体系的微滴接触，所述催化剂体系含有包括过渡金属化合物或配合物的固体和一种液体有机溶剂的混合物，所述催化剂体系通过一喷嘴提供给所述反应器中，并且用载气将所述催化剂体系喷雾到反应器中以形成微滴，其中所述微滴含有至少 95 重量%固体，其中载气对溶剂的重量比为 0.15:1 到 20:1，催化剂体系的温度为-20℃到 120℃；和

通过调节所述微滴的尺寸、微滴中催化剂的量和微滴中保留的液体的量来控制树脂的粒度，

其中在喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴中和所述喷嘴尖端的混合物的温度为所述溶剂的露点或在露点以上，

其中在喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴中和所述喷嘴尖端的温度为所述溶剂的露点或在露点以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中：

(a)首先将所述催化剂体系以液体形式与一种载气引入一个或多个喷嘴中，每个喷嘴在一端具有一入口和在另一端具有一出口尖端，该喷嘴适于将所述催化剂体系转变成微滴并将所述微滴喷射入流化床反应器中；

(b)引入每个喷嘴的催化剂体系的温度为-20℃~+120℃；

- (c)引入每个喷嘴的载气对溶剂的重量比为 0.15:1~20:1;
- (d)调节在条件(c)中提及的重量比以提供为溶剂露点或高于溶剂露点的喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴内的温度和每个喷嘴尖端的温度;
- (e)条件(d)中提供的温度使得在喷嘴尖端形成微滴, 该微滴包含至少 99wt%的固体; 和
- (f)将微滴从喷嘴喷射到所述反应器中。

4.权利要求 1、或 2 的方法, 其中所述固体和溶剂的混合物或微滴含有至少 99wt%的固体。

5.权利要求 2 或 3 的方法, 其中在每个喷嘴尖端的喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴中所述温度在所述溶剂的露点以上的 0~5℃。

6.权利要求 3 的方法, 其中条件(c)中的重量比为 0.25:1~6:1。

7.权利要求 1、2 或 3 的方法, 其中所述烯烃是乙烯、乙烯和一种或多种 α -烯烃、丙烯、或丙烯和一种或多种 α -烯烃。

8.权利要求 1、2 或 3 的方法, 其中所述过渡金属化合物或配合物是金属茂配合物。

9.权利要求 1、2 或 3 的方法, 其中所述有机溶剂由异戊烷、己烷、或所述溶剂的混合物组成。

10.权利要求 1、2 或 3 的方法, 其中所述载气是氮气。

11.根据权利要求 1 所述的方法, 其包括

(i)在聚合条件下, 在包含流化状态树脂颗粒的气相流化床反应器中, 使乙烯、乙烯和一种或多种 α -烯烃、丙烯、或丙烯和一种或多种 α -烯烃与一种催化剂体系的微滴接触, 该催化剂体系适于烯烃聚合, 包含氮气载气和包括金属茂配合物的固体和至少一种有机溶剂的混合物, 所述有机溶剂选自异戊烷、己烷、或该溶剂的混合物, 条件如下:

(a)首先将所述催化剂体系以液体形式引入一个或多个喷嘴，每个喷嘴在一端具有一入口和在另一端具有一出口尖端，该喷嘴适于将所述催化剂体系转变成微滴并将微滴喷入流化床反应器；

(b)引入每个喷嘴的催化剂体系的温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ；

(c)引入每个喷嘴的载气对溶剂的重量比为 $0.25:1 \sim 6:1$ ；

(d)调节在条件(c)中提及的重量比以提供为溶剂露点或高于溶剂露点的喷嘴尖端内 10.16cm 和喷嘴的每个尖端的温度；

(e)条件(d)中提供的温度使得在喷嘴尖端形成的微滴为固体；和

(f)将微滴从喷嘴喷射到流化床反应器的粒子贫乏区。

12.权利要求 1 的方法，其中通过喷嘴将所述催化剂体系供入所述反应器，并且所述喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴中和所述喷嘴尖端的温度为所述溶剂的露点或露点以上。

13.权利要求 1 或 2 的方法，其中通过喷嘴将所述催化剂体系供入所述反应器，并且所述喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴中和所述喷嘴尖端的温度为所述溶剂的露点。

14.权利要求 3 的方法，其中通过调节载气对溶剂的重量比来获得所述喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴尖端中和所述喷嘴尖端的温度。

15. 权利要求 13 的方法，其中通过调节载气对溶剂的重量比来获得所述喷嘴尖端内 10.16cm 的喷嘴尖端中和所述喷嘴尖端的温度。

16.根据权利要求 1 或 2 任一项所述的方法，其中所述催化剂体系进一步含有铝氧烷作为助催化剂。

溶液催化剂微滴的控制

本发明涉及用在生产过程中使用的催化剂微滴来控制聚合工艺参数。

在流化床反应器中，采用液体形式催化剂的烯烃气相聚合是公知的。在这样的体系中，可以通过将微滴形式的液体催化剂喷射入基本上没有树脂的区域(粒子贫乏区)来控制树脂粒度。该工艺允许在微滴接触已经在反应器中的聚合物粒子之前，允许喷射微滴在短时间内进行蒸发和固化，因此降低微滴粘附到已经形成的粒子上并形成附聚物的倾向。附聚物问题的一种解决方案描述于美国专利 6,075,101 并由使用垂直喷嘴与其它工艺条件一起而完成。

喷雾溶液负载的催化剂到流化床反应器提供有效的操作多功能性。由于喷雾微滴在非常高的速度，46-61m/sec(150-200)英尺每秒下运动，如上所述微滴必须在非常短时间内变成固体粒子以避免附聚物的形成。有许多因素如喷雾喷嘴的设计，套管的设计以及液体和气体流量影响喷雾效率，并且已经考虑了大多数这些因素。然而，工业界在不断地尝试改进催化剂喷雾系统和使用该系统的聚合工艺的效率。

因此，本发明的目的是提供由更有效液体催化剂喷雾输送服务的聚合工艺。其它目的和优点将在下文中显示。

根据本发明，已经发现这样的方法。一种在气相中进行的方法，该方法包括在聚合条件下，在包含流化态树脂粒子的流化床反应器中，使一种或多种烯烃与催化剂体系接触，该催化剂体系包含载气和固体与液体有机溶剂的混合物，所述固体包括过渡金属化合物或配合物，条件是(a)固体和溶剂的混合物包含至少 95wt%固体和(b)采用载气将混合物喷雾到反应器的粒子贫乏区，或流化床。

在更特定的实施方案中，一种在气相中进行的方法，该方法包括在聚合条件下，在包含流化态树脂粒子的流化床反应器中，使一种或多种烯烃与催化剂体系接触，该催化剂体系包含载气和固体与液体有机溶剂的混合物，该固体包括过渡金属化合物或配合物，条件如下：

(a)首先将催化剂体系引入一个或多个喷嘴，每个喷嘴在一端有一入口和在另一端有一出口尖端，该喷嘴适于将催化剂体系转变成微滴并将微滴喷雾入流化床反应器；

(b)引入每个喷嘴的催化剂体系的温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ (优选 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$)；

(c)引入每个喷嘴的载气对溶剂的重量比为 $0.15:1\sim 20:1$ ；

(d)调节在条件(c)中提及的重量比以提供约为溶剂露点的喷嘴内的温度和每个喷嘴尖端的温度；

(e)条件(d)中提供的温度使得在喷嘴尖端形成的微滴包含至少 95wt%的固体；和

(f)将微滴从喷嘴喷雾到反应器的粒子贫乏区，或流化床。

术语“基本上是固体”定义为包含至少 99wt%固体的固体和溶剂的混合物或微滴。此混合物也可称为“干燥的”。注意到当包括铝氧烷助催化剂时，该固体为粘性的并表现为玻璃状或凝胶状。术语“约为溶剂的露点”是溶剂的露点加或减 5°C ；范围内的温度越高，固体含量越大。因此，在露点加 5°C 的过热温度下，固体和溶剂的混合物基本上是固体或干燥的。术语“溶剂”包括下文提及的常规液体有机溶剂和任何其它的有机液体，例如，1-己烯，它们包括在催化剂体系中，并引入喷嘴或注射管中，可以在喷嘴或注射管中蒸发。

“粒子贫乏区”定义如下：一般不包含流化床的反应器部分，如脱离部分，气体循环系统，或以分布板以下的区域；或一般包含流化床的反应器部分，如这样的区域，其中聚合物树脂粒子密度，例如，比流化床中粒子密度低至少 2 倍，优选低 5 倍，和最优选低 10 倍。该区域是通过利用气体流使树脂与催化剂喷雾偏移而产生的。产生无粒子区域和喷雾催化剂的方法描述于美国专利 5,693,727 和 5,948,871。在优选的实施方案中，载气如氮气、氩气、烷烃或其混合物中的催化剂由至少一种气体围绕，当它进入流化区并离开催化剂入口区域时，该气体用于使床层中的树脂粒子移动或偏移出催化剂通道，因此提供粒子贫乏区。在特别优选的实施方案中，载气中的催化剂由至少两种气体围绕，第一种气体主要用于使床层树脂粒子偏移出液体催化剂通道，第二种气体主要防止催化剂注射管或喷嘴尖端产生堵塞。催化剂输送

系统包括粒子偏移管(也称为充压管),该粒子偏移管围绕可选择的尖端清洁管(也称为载体管或催化剂载体管),该尖端清洁管本身围绕催化剂注射管。这些管的每一个管中包含一种气体,该气体可用作粒子偏移剂。尖端清洁管中的气体单独地起到粒子偏移剂的作用。当载气中的催化剂由两种气体围绕时,认为催化剂将被覆盖。优选,粒子偏移充压气体可以是循环气体的全部或一部分并且尖端清洁气体可以是工艺中采用的一种或多种单体(例如,乙烯或丙烯)的全部或一部分。

控制微滴温度的方法有许多,并且从用催化剂溶液的最易挥发性组分预饱和载气到在离开喷雾喷嘴之前,使从中产生微滴的整个喷雾混合物通过换热器变化。此外,在混合之前可以控制喷雾混合物任何或所有组分的温度。这种组分的例子包括溶液中的活化或未活化的过渡金属化合物或配合物,补充溶剂,和载气。应当注意蒸发的溶剂可用作载气的替代物。

控制微滴温度的另一种方式是控制“载体管”或“充压管”气体的温度,即,气体围绕注射喷嘴流动,该喷嘴典型地用于保持树脂粒子离开喷嘴尖端或帮助产生向其中喷雾微滴的粒子贫乏区。如果微滴与这些气体接触足够长的时间,这些气体不仅仅改变微滴的直接环境温度,而且可影响喷嘴或注射管中液体催化剂的温度。通常需要通过简短而快速地加热液体催化剂或加热它的一种组分,然后就在注射之前将该组分与液体催化剂体系的其它组分混合,而使液体催化剂体系上的热应力最小。

在本发明的另一个和优选实施方案中,可以通过调节载气对溶剂的重量比控制喷嘴中和喷嘴尖端处的微滴温度。如上所述,在喷嘴入口点处载气对溶剂的初始重量比为 0.15:1-20:1,和优选为 0.25:1-6:1。增加比例则增加温度并且降低比例则降低温度。由于温度的变化影响微滴的固体含量,显然的是调节比例也控制了微滴的固体含量。

观察到当喷嘴尖端的温度增加时,催化剂(过渡金属化合物或配合物)/助催化剂/液体烯烃如 1-己烯,例如在己烷溶剂中相对于异戊烷富集。这意味着如果微滴含有更多的异戊烷,离开喷嘴的微滴不会如所希望的那样冷却。通过增加喷嘴温度,则微滴因此可在更高温度下在初期耗用更长的微秒数。可以通过改变 1-己烯或己烷(或其它高沸点溶

剂)对异戊烷(或其它低沸点溶剂)的比例达到相同的效果。考虑到高固体含量和低溶剂含量,保持更高微滴温度的方法不如采用高溶剂含量微滴有效。

催化剂微滴尺寸的控制描述如下:一般情况下,对于给定的双流体或气体辅助雾化喷嘴和给定的反应器压力,微滴尺寸是雾化气体流量,总液体流量,和粘度,密度和表面张力的液体性能的函数。在低液体粘度下,雾化气体的流量对微滴尺寸具有最强的影响,特别是对于垂直喷雾喷嘴。采用成象系统,在 9.1 千克每小时的催化剂溶剂的喷雾量上,在压力为 1962kPa(千帕)的离线反应器中测量垂直喷雾喷嘴的微滴尺寸分布。发现平均微滴尺寸随增加的氮气流量快速降低。一般情况下,对于气体辅助的雾化,在恒定气体进料速率下,总液体进料量的增加会增加微滴尺寸。(参见,例如, Lefebvre,A.H.雾化和喷雾,Taylor 和 Francis, Hemisphere Publishing Corporation, 1989.(228-264 页))。对于垂直喷雾喷嘴,在 5-10 千克每小时液体的实际输送范围内,在 9 千克每小时氮气雾化速率下,平均微滴尺寸基本上是恒定的。此外,在对于垂直喷雾喷嘴研究的范围内,通过离线反应器研究预测表明,当与雾化气体流量的影响相比时,采用另外的溶剂稀释的催化剂/助催化剂溶液的液体性能(密度,粘度,和表面张力)的变化,仅对微滴尺寸具有较小的影响。然而,离线研究并不解释这样的事实,即由于管子的加热,在催化剂注射管中蒸发的如果不是全部,而是相当部分的液体(溶剂,催化剂和活化物)进入气体载体。这可极大地增加喷嘴尖端的气体对液体比例并改变气体性能。预期的效果是降低微滴尺寸。此外,由于烷基铝或铝氧烷[MAO(甲基铝氧烷)和 MMAO(改性甲基铝氧烷)]的存在,剩余液体的粘度可急剧增加。特别是, MMAO 可形成基体,该基体保留了一些其它液体,特别是溶剂和催化剂。MAO 倾向于形成更为玻璃状的固体。然而,剩余化合物的粘度可极大地增加。预期这样的粘度增加会增加微滴尺寸。因此,当雾化尖端的液体数量降低时,微滴粒度可通过最小值,初始时由于尖端处增加的气体对液体比例而变得更小并且然后当混合物粘度增加时变得更大。

相似但不同的微滴粒度最小值由 Inamura 和 Magai 报导[外部和内部混合双流体雾化器的相对性能,第三届国际液体雾化和喷雾会议论文

集,伦敦,1985年7月,IIC/2/1-11页]。在均匀的速度下,通过垂直安装的圆筒形喷嘴使空气流动并使用宽度为1毫米的薄环形槽以沿喷嘴内壁注射液体。气体速度为120-300米每秒且气体对液体流的范围是1-10。在120和150米每秒的气体流速下,当气体对液体比例增加时,微滴尺寸为最小值。对于120米每秒的气体流速,最小尺寸是在气体对液体比例为3.5时,并且对于150米每秒的气体流速,最小尺寸是在气体对液体比例为4.5时。最小值归因于从“由线形成的雾化”到“由膜形成的雾化”的从一种雾化模式向另一种雾化模式的转变。在两种情况下,当一种情况下液体线和另一种情况下连续的薄膜在喷嘴边缘时,液体从喷嘴尖端出现。Inamura和Nagai的数据也确认不管空气速度如何液体粘度的增加导致了更粗的雾化。

也可以通过在孔口上使用另外的扩大控制设备来控制真实的催化剂微滴尺寸。这样的设备会允许孔口尺寸的扩大或缩小以调节微滴尺寸。此控制可以在线,手动或自动进行。在任何情况下,每个微滴,在形成时的温度为20-120℃,和优选温度为50-100℃,和最优选60-90℃。由于注射管中液体的蒸发,在喷嘴尖端处或靠近喷嘴尖端处的微滴形成时,微滴中载气对液体溶剂的重量比可为加入到体系中的载气对液体溶剂的重量比,典型地为0.15:1-6:1气体对液体比例,到基本上无穷大。注意到在喷嘴尖端处和喷嘴尖端内10.16cm(四英寸)处的温度大约相同。

树脂粒度的控制可以描述如下:反应器中最终树脂粒度由初始催化剂微滴尺寸,微滴中催化剂的数量确定,并且由反应器中微滴和树脂粒子之间的附聚程度确定。如上所述,微滴尺寸主要由雾化气体的流量或速度,喷嘴尖端处的气体对液体比例,以及蒸发液体的最终速度控制。微滴中催化剂的数量由加入到催化剂固体中的稀释剂(溶剂)数量,蒸发程度控制,并由微滴尺寸控制。可以由微滴尺寸,粒子中催化剂数量,催化剂活性和动力学行为,微滴初始温度,以及喷雾中微滴溶剂的蒸发速率影响在微滴和粒子之间的附聚程度。当喷雾中液体数量过量时,它不是本发明中的情况,微滴可聚结或冲击并粘结到流化床中的树脂粒子上,由于附聚生长而导致树脂平均粒度的整体增加。当液体数量逐渐减少时,微滴一般干燥到它们不能粘结到床层中

树脂粒子上的程度，反而形成离散的新聚合物粒子。可以有树脂涂敷和新粒子形成的结合，这仍然实现流化床中的稳定树脂粒度而没有失控的粒子生长。当液体基本上存在于喷嘴尖端时，粒子贫乏区特别有助于达到 0.0038cm-0.1651cm(0.015-0.065 英寸)的稳定优选树脂粒度。当液体数量进一步减少并且喷嘴尖端处或靠近喷嘴尖端处的温度达到溶剂露点温度或以上时，微滴变成更多的包含吸附或吸收液体的固体。根据规定的气体流量和气体对液体进料比，这导致最小的树脂平均粒度。通过改变气体流量和气体对液化比，进一步的调节是可能的。

在工业实施中，液体物流通过由液体催化剂或催化剂溶液，溶剂，稀释剂载体液体，助催化剂，和/或任选的活化剂组成。通过改变加入到催化剂和助催化剂稳定流中以保持恒定聚合速率的稀释剂数量，调节总的液体流速。对于垂直喷雾喷嘴，作为高的离线(elevated off-line)，总液体流的增加导致更多相似尺寸微滴的形成和降低的催化剂含量。即使希望这导致树脂粒度的降低，由于对现有树脂粒子的涂敷和生长，获得的粒度反而增加了。

通过调节微滴尺寸和微滴中的催化剂数量，如果有的话，并调节保留在喷雾中的液体的量，可以控制最终树脂粒度。雾化速率的增加降低了微滴的粒度并降低树脂的平均粒度(APS)。依赖于条件，可以改变总液体速率以增加或降低最终树脂的 APS。然而，应当记住在本发明中，液体的量非常小。因此，液体效应最小，并且对于大多数情况最终树脂粒度由离开喷嘴的微滴的尺寸确定。

与催化剂一起加入的稀释剂量和工艺循环气体中的稀释剂蒸气量可以独立地变化。通常，用于稀释催化剂和助催化剂的另外的溶剂物流可以直接加入到工艺中作为诱导冷凝剂。以此方式，可以通过调节循环气体中的溶剂蒸气数量控制溶剂蒸发的相对速率。当循环气体中诱导冷凝剂(ICA)水平增加时，微滴的蒸发速率降低，它可在一些情况下导致增加的粒度。在此情况下，可以通过加入较少的溶剂与催化剂降低微滴中的溶剂数量，并且可以通过加入更多的雾化气体来降低微滴尺寸。以此方式，在升高露点或增加循环气体中冷凝的情况下，微滴可更容易地形成新的稳定粒子。在任何情况下，在反应器中注射的微滴具有高固体含量和低溶剂含量。

垂直喷雾喷嘴可产生所需平均尺寸(0.005-0.150 毫米)在窄尺寸分布内的催化剂微滴。通过调整液体和气体流量,可以调节微滴尺寸而不扰乱进行的聚合反应。0.005-0.150 毫米,优选 0.010-0.0750 毫米的微滴尺寸的窄分布,可防止大微滴的大附聚物的形成和小微滴的细粒的形成。然而,在许多条件下,宽微滴尺寸分布是可接受的,这是由于更小的微滴可与反应器中的树脂附聚到一定程度并且大微滴可形成至多 0.5 厘米的更大粒子,只要粒子分数足够低,优选小于床层中总树脂的 10wt%和更优选小于 2wt%,它们可容易地流化。

此微滴尺寸/流量模型的使用可以操作性地连接(通过计算机,有效操作者,或其它措施)具体的反应器条件和控制,它们可允许控制与反应器中聚合物粒度相关的催化剂微滴尺寸。在不希望的大粒子的存在下,聚合物堆密度会降低。随着堆密度的波动,存在床层水平和描述床层振动的流化带宽度的同等变化。如果树脂粒子太小,它们倾向于积累在反应器的顶部并可以由检测流化堆密度的变化,床层水平,和高床层水平而辨别。基于这样的知识,可以对喷嘴中液体和气体物流(或甚至孔口尺寸)进行适当的变化,以调节粒子到所需范围内以在聚合过程期间保持树脂尺寸。可以通过控制稀释剂含量独立地由催化剂流量而完成这样的控制。如由本领域技术人员理解的那样,可以使用自动化控制技术完成以上情况。

可以通过使用每个喷嘴有一个特定的微滴尺寸的多个垂直喷雾喷嘴或垂直喷雾喷嘴和其它雾化设备的结合来达到 APS 的辅助控制。然后可以改变相对催化剂进料速率以控制整体的 APS。此外,多个喷嘴可用于喷雾不同溶剂相容性和粒子形成倾向的不同催化剂,以在单一反应器中生产宽或双峰分子量和共聚单体分布的聚合物。

任何类型的聚合催化剂可用于本发明,条件是聚合催化剂是稳定的;聚合催化剂可以初始以液体形式制备;并且当它为具有高固体含量的微滴形式时,可以有效地喷雾。可以使用单一液体催化剂或催化剂的液体混合物。也可以使用包含载体上的催化剂的淤浆。这些催化剂可以与本领域已知的助催化剂和,任选地,活化剂,改性剂,和/或促进剂一起使用。合适催化剂的例子包括:

A. 齐格勒-纳塔催化剂,包括钛基催化剂如在美国专利 4,376,062

和 4,379,758 中描述的那些。齐格勒-纳塔催化剂典型地是与有机铝助催化剂结合使用的镁/钛/电子给体配合物。

注意：采用 ICA(诱导冷凝剂)如异戊烷或矿物油与异戊烷稀释剂加入的载体上的催化剂可以与尖端温度和露点控制一起使用。

B.铬基催化剂如在美国专利 3,709,853、3,709,954 和 4,077,904 中描述的那些。

C.钒基催化剂如在美国专利 5,317,036 中描述的氯化钒和乙酰丙酮钒。

D.金属茂催化剂。

E.阳离子形式的金属卤化物如三氯化铝。

F.钴催化剂如在美国专利 4,472,559 和 4,182,814 中描述的那些。

G.镍催化剂如在美国专利 4,155,880 和 4,102,817 中描述的那些。

H.稀土金属催化剂，即，包含周期表中原子数为 57-103 的金属的那些如铈、镧、镨、钆、和钕的化合物。特别有用的是羧酸盐、醇盐、乙酰丙酮化物、卤化物(包括三氯化钕的醚和醇配合物)、和这样金属的烷基衍生物。钕化合物，特别是新癸酸钕、辛酸钕、和支链烷烃酸(versatate)钕，是最优选的稀土金属催化剂。稀土催化剂用于生产丁二烯或异戊二烯的聚合物。

在这些不同催化剂体系中优选的是包括液体形式的金属茂催化剂和活化助催化剂的催化剂组合物。因此，催化剂组合物可包括用于淤浆、溶液、或气相烯烃聚合的任何未负载的金属茂催化剂。可以采用一种或多于一种金属茂催化剂。例如，如在美国专利 4,530,914 中所述，至少两种金属茂催化剂可用于单一催化剂组合物以获得变宽的分子量分布的聚合物产物。

金属茂催化剂是一种或多种 π -键合部分与 IIIB-VIII 族原子或周期表稀土金属原子结合的有机金属配位配合物。

桥接和未桥接的单、双、和三环烷二烯基/金属化合物是最通常的金属茂催化剂，一般具有如下通式：



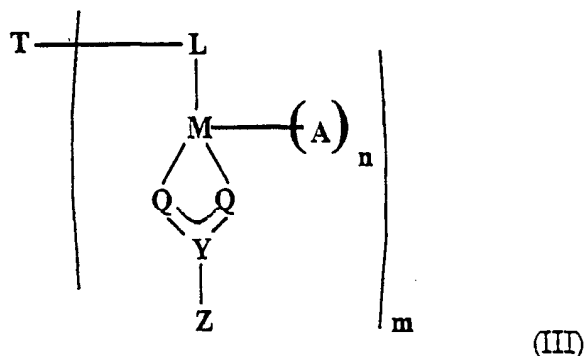
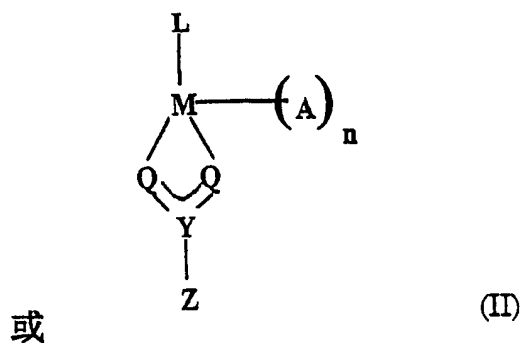
其中 M 是周期表 IIIB-VIII 族的金属；L 和 L' 相同或不同并且是配位到 M 上的 π -键合配体，优选任选地被一个或多个包含 1-20 个碳原子

的羟基取代的环烷二烯基如环戊二烯基、茛基或茛基； R^1 是含有 1-4 个碳原子的取代或未取代亚烷基、二烷基或二芳基锗或硅、或桥接 L 和 L' 的烷基或芳基磷或胺基团；每个 X 独立地是氢、芳基、烷基、烯基、烷芳基、或含有 1-20 个碳原子的芳烷基、含有 1-20 个碳原子的炔氧基、卤素、 R^2CO_2- 、或 $R^2_2NCO_2-$ ，其中每个 R^2 是包含 1-20 个碳原子的炔基并且可以相同或不同；y 是 0、1 或 2；根据 M 的价态 x 是 1、2、3 或 4；z 是 0 或 1 并且当 y 是 0 时 z 是 0；且 $x-y$ 大于或等于 1。

由通式 I 表示的说明性金属茂催化剂是二烷基金属茂如双(环戊二烯基)二甲基合钛、双(环戊二烯基)二苯基合钛、双(环戊二烯基)二甲基合锆、双(环戊二烯基)二苯基合锆、双(环戊二烯基)甲基和二苯基合铪、双(环戊二烯基)二新戊基合钛、双(环戊二烯基)二新戊基合锆、双(环戊二烯基)二苄基合钛、双(环戊二烯基)二苄基合锆、双(环戊二烯基)二甲基合钒；单烷基金属茂如双(环戊二烯基)甲基氯化钛、双(环戊二烯基)乙基氯化钛、双(环戊二烯基)苯基氯化钛、双(环戊二烯基)甲基氯化锆、双(环戊二烯基)乙基氯化锆、双(环戊二烯基)苯基氯化锆、双(环戊二烯基)甲基氯化钛；三烷基金属茂如环戊二烯基三甲基合钛、环戊二烯基三苯基合锆、和环戊二烯基三新戊基合锆、环戊二烯基三甲基合锆、环戊二烯基三苯基合铪、环戊二烯基三新戊基合铪、和环戊二烯基三甲基合铪；单环戊二烯基钛茂如，五甲基环戊二烯基三氯化钛、五乙基环戊二烯基三氯化钛、双(五甲基环戊二烯基)二苯基合钛；取代的双(环戊二烯基)钛(IV)化合物如：双(茛基)二苯基合钛或二氯化钛、双(甲基环戊二烯基)二苯基合钛或二卤化钛；二烷基、三烷基、四烷基和五烷基环戊二烯基钛化合物如双(1,2-二甲基环戊二烯基)二苯基合钛或二氯化钛、双(1,2-二乙基环戊二烯基)二苯基合钛或二氯化钛；和硅、磷、胺、或碳桥接的环戊二烯配合物如二甲基甲硅烷基环戊二烯基二苯基合钛或二氯化钛、甲基磷双环戊二烯基二苯基合钛或二氯化钛、亚甲基二环戊二烯基二苯基合钛或二氯化钛和其它二卤化物配合物以及桥接的金属茂化合物如异丙基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆、异丙基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆、二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆、二异丁基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆、二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆、

亚环己基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、异丙基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、二异丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、亚环己基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、异丙基(环戊二烯基)(苄基)二氯化钛、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化钛、二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化钛、二异丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化钛、二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化钛、亚环己基(环戊二烯基)(苄基)二氯化钛、二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)二氯化钛、外消旋-亚乙基双(1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅烷基双(1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(IV)、乙叉基(1-茚基四甲基环戊二烯基)二氯化锆(IV)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-叔丁基-1-环戊二烯基)二氯化锆(IV)、外消旋-亚乙基双(1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅烷基双(1-茚基)二氯化锆(IV)、外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆(IV)、乙叉基(1-茚基-2,3,4,5-四甲基-1-环戊二烯基)二氯化锆(IV)、外消旋-亚乙基双(1-茚基)二氯化钛(IV)、外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化钛(IV)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化钛(IV)、外消旋-二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化钛(IV)、外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅烷基双(1-茚基)二氯化钛(IV)、外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化钛(IV)、和乙叉基(1-茚基-2,3,4,5-四甲基-1-环戊二烯基)二氯化钛(IV)。

特别优选的金属茂催化剂具有如下通式的一种(II 或 III):



M 是周期表 IIIB-VIII 族的金属, 优选 Zr 或 Hf;

L 是取代或未取代的, 配位到 M 上的 π -键合配体, 优选取代的环烷二烯基配体;

每个 Q 独立地选自-O-、-NR³-、-CR³₂-和-S-, 优选氧;

Y 是 C 或 S, 优选碳;

Z 选自-OR³-、-NR³₂-、-CR³₃-、-SR³-、-SiR³₃-、-PR³₂-和-H, 条件是当 Q 是-NR³-时, 则 Z 选自-OR³-、-NR³₂-、-SR³-、-SiR³₃-、-PR³₂-和-H, 优选 Z 选自-OR³-、-CR³₃-和-NR³₂;

n 是 1 或 2;

当 n 是 2 时 A 是单价阴离子基团或当 n 是 1 时 A 是二价阴离子基团, 优选 A 是氨基甲酸酯、羧酸酯、或由 Q, Y 和 Z 结合描述的其它杂烯丙基部分;

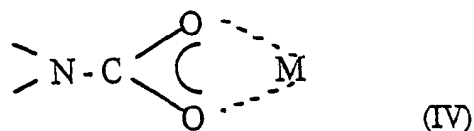
每个 R³ 独立地是包含碳、硅、氮、氧、和/或磷的基团并且一个或多个 R³ 基团可以连接到 L 取代基上, 优选 R³ 是包含 1-20 个碳原子的烃基, 最优选烷基、环烷基或芳基;

T 是选自如下的桥接基团: 包含 1-10 个碳原子, 任选被碳或杂原子, 锆、硅氧烷和烷基磷取代的亚烷基或亚芳基; 和

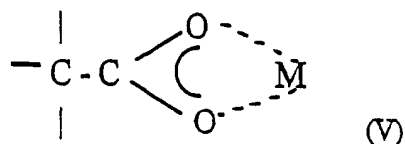
M 是 1-7, 优选 2-6 的整数, 和最优选 2 或 3。

由 Q, Y, 和 Z 形成的支撑取代基是由于它的高极性而施加电子效

应的带单电荷的多齿配体，相似于环戊二烯基。在本发明的最优选实施方案中，使用了二取代的氨基甲酸盐，

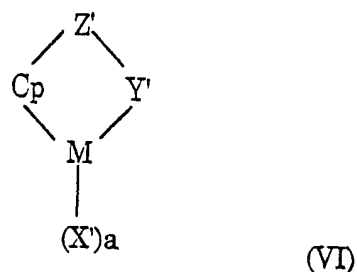


和羧酸盐。



根据通式 II 和 III 的金属茂催化剂的例子包括茚基三(二乙基氨基甲酸)锆、茚基三(新戊酸)锆、茚基三(对甲苯甲酸)锆、茚基三(苯甲酸)锆、(1-甲基茚基)三(新戊酸)锆、(2-甲基茚基)三(二乙基氨基甲酸)锆、(甲基环戊二烯基)三(新戊酸)锆、环戊二烯基三(新戊酸)锆和(五甲基环戊二烯基)三(苯甲酸)锆。这些金属茂催化剂的优选例子是茚基三(二乙基氨基甲酸)锆和茚基三(新戊酸)锆。

根据本发明可以使用的另一种类型金属茂催化剂是如下通式的受限几何尺寸催化剂：



其中：

M 是周期表 IIIB-VIII 族的金属；

Cp 是以 η^5 键合模式结合到 M 上的环戊二烯基或取代的环戊二烯

基；

Z'是包括硼，或周期表 IVB 族元素和任选硫或氧的部分，含有至多 20 个非氢原子的部分，和任选地，Cp 和 Z'一起形成稠环体系；

X'是含有至多 30 个非氢原子的阴离子配体基团或中性路易斯碱配体基团；

依赖于 M 的价数，a 是 0、1、2、3 或 4；和

Y'是包括氮、磷、氧或硫，并且含有至多 20 个非氢原子，结合到 Z'和 M 上的阴离子或非阴离子配体基团，并且任选地，Y'和 Z'一起形成稠环体系。

受限几何尺寸催化剂对本领域技术人员是公知的并公开于，例如，美国专利 5,026,798 和 5,055,438 和欧洲专利申请 0 416 815 中。

通式(VI)中取代基 Z'，Cp，Y'，X'和 M 的说明性但非限制性例子是：

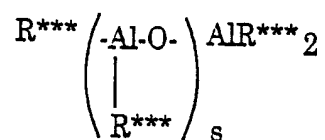
Z'	Cp	Y'	X'	M
二甲基甲硅烷基	环戊二烯基	叔丁基酰氨基	氯	钛
甲基苯基甲硅烷基	苐基	苯基酰氨基	甲基	锆
二苯二甲硅烷基	茛基	环己基酰氨基		钪
四甲基 1-亚乙基	四甲基环戊二烯基	氧代		
亚乙基				
二苯基亚甲基				

本发明还可以采用另一类的单位点催化剂前体，如在 PCT 申请 WO96/23010 中所述的二(亚胺)金属配合物。

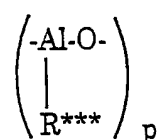
助催化剂是能够活化金属茂催化剂的化合物。优选地，助催化剂是如下物质的一种：(a)支化或环状低聚物聚(氧化烷基铝)，它包含通式 $-(Al(R^*)O)-$ 的重复单元，其中 R^* 是氢、包含 1-12 个碳原子的烷基或芳基如取代或未取代的苯基或萘基；(b)通式 $[A^+][BR^{**}_4-]$ 的离子盐，其中 A^+ 是能够从金属茂催化剂取出烷基、卤素、或氢的阳离子路易斯或布朗斯台德酸，B 是硼， R^{**} 是取代的芳族烃，优选全氟苯基；和(c)通式 BR^{**}_3 的烷基硼，其中 R^{**} 如上所定义。

优选地，助催化剂是铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)和改性甲基铝氧

烷(MMAO), 或烷基硼。铝氧烷的制备方法在本领域是公知的。它们可以由如下通式表示的低聚物线性烷基铝氧烷的形式:



或为如下通式的低聚物环状烷基铝氧烷的形式:



其中 s 是 1-40, 优选 10-20; p 是 3-40, 优选 3-20; 和 R^{***} 是包含 1-12 个碳原子的烷基, 优选甲基或芳基如取代或未取代的苯基或萘基。在 MAO 的情况下, 是 R^{***} 是甲基, 而在 MMAO 的情况下, 是 R^{***} 是甲基和含有 2-12 个碳原子的烷基的混合物, 其中甲基占 R^{***} 基团的 20-80wt%。

采用的助催化剂和金属茂催化剂的数量, 不论是当将它们引入反应区中时原位形成的或在引入反应区之前形成的, 可在宽范围内变化。当助催化剂是支化或环状低聚物聚(氧化烷基铝)时, 包含在聚(氧化烷基铝)中的铝原子对包含在金属茂催化剂中的金属原子的摩尔比一般为 2:1-100,000:1, 优选约 10:1-10,000:1, 和最优选 50:1-2,000:1。当助催化剂是通式 $[\text{A}^+][\text{BR}_4^-]$ 的离子盐或通式 BR_3^* 的烷基硼时, 包含在离子盐或烷基硼中的硼原子对包含在金属茂催化剂中的金属原子的摩尔比一般为 0.5:1-10:1, 优选约 1:1-5:1。 R^* 是氢、包含 1-12 个碳原子的烷基, 芳基如取代或未取代的苯基或萘基。

液体催化剂可以由与一种或多种助催化剂结合的一种或多种金属配合物组成。配合物和助催化剂可以称为催化剂体系。或者, 可以将所有或部分助催化剂单独加入到反应器中。通常将与任何特定聚合相关联的促进剂独立于助催化剂和/或金属配合物加入到反应器中, 但可

以与催化剂体系一起加入。

天然为液体形式的金属配合物，不是本发明的候选物除非可以将它们转化为催化剂组合物，该组合物为至少 95%的固体。可能的情况是当它干燥成固体或半固体时，这样的液体催化剂可以负载在助催化剂上并因此成为候选物。如果助催化剂为天然液体形式，它可以“纯”的形式引入粒子贫乏区(或流化床)。在此使用的“液体催化剂”或“液体形式”包括催化剂配合物与或不与助催化剂在初始阶段的纯溶液、乳液、胶体、悬浮液、分散体，和淤浆，即，如引入喷嘴或注射管中那样，但要注意，每种必须能够转化成至少 95%的固体。

可用于形成液体催化剂的溶剂是惰性溶剂，优选非官能烃溶剂，并且可包括脂族烃如丁烷、异丁烷、乙烷、丙烷、戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷、和十八烷；脂环族烃如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、环辛烷、降冰片烷和乙基环己烷；芳族烃如苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、二甲苯和四氢呋喃；石油馏分如汽油、煤油和轻质油；和矿物油。同样，也可以采用卤代烃如二氯甲烷、氯苯、和邻氯甲苯。“惰性”表示提及的材料在聚合反应区中在气相聚合条件下是非失活的，并且在催化剂位于反应区或离开反应区的范围内是非失活的。“非官能”表示溶剂并不包含可使活性催化剂金属位点失活的基团如强极性基团。

作为一些溶剂特征的例子，包括：比异戊烷重的溶剂对于 2.4 的气体对液体比，增加喷嘴尖端处的微滴露点从 52°C 到 58°C，对于 1.5 的气体对液体比，增加喷嘴尖端处的微滴露点从 66°C 到 71°C，和对于 0.75 的气体对液体比，增加喷嘴尖端处的微滴露点从 88°C 到 92.5°C。采用异戊烷溶剂干燥喷雾的一些固体/溶剂混合物，采用重质溶剂会是潮湿的。当使用重质溶剂时，采用异戊烷溶剂潮湿喷雾的混合物包含更高分数的液体。在混合物中包括 MMAO 会进一步升高尖端处的露点。

溶液中的并被提供到，例如，催化剂注射管进料(入口)部分的催化剂和/或助催化剂的浓度，可以高至使用的特定溶剂的饱和点。在此注射管中，溶剂蒸发到所需的程度，并且形成包含一些溶剂或基本上不包含溶剂的固体。然后注射管注射或喷雾催化剂/助催化剂入反应器。优选地，溶剂中初始的催化剂和/或助催化剂的浓度，为 0.01-10,000 毫

摩尔每升。对于工业规模气相反应器，催化剂，溶剂，助催化剂，和活化剂的液体流量为 5-250 千克每小时。包含至少 95wt%固体的固体/溶剂混合物的流量可以为 0.25-12.5 千克每小时。

可用于喷雾喷嘴(注射管)的气体，可以是对催化剂相对惰性的任何气体，以使得在喷嘴中不存在堵塞。气体的例子是 N_2 、Ar、He、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 CO_2 、 H_2 、和循环气。如果在反应器中活化催化剂，例如，其中单独加入助催化剂，可以使用反应性气体(例如，烯烃)。根据反应器尺寸和以上讨论的粒度控制，喷嘴中的气体流量可以为 0.5-200 千克每小时。

喷雾喷嘴也可用于输送非催化剂液体或固体或液体/固体混合物到反应器中，例如，溶剂、防垢剂、清除剂、单体、抗静电剂、仲烷基物、稳定剂和抗氧剂。一些具体的例子包括甲醇、邻二甲氧基苯、环氧丙烷、甘醇二甲醚、水、抗静电剂、氢气、通式 M^3R^5g 的烷基金属（其中是 IA、IIA 或 IIIA 族金属， R^5 是烷基或芳烷基并且 g 是 1、2、或 3）、烷基锌、 $CHCl_3$ 、 $CFCl_3$ 、 CH_3CCl_3 、 CF_2ClCCl_3 、三氯乙酸乙酯和烷基铝，最优选三异丁基铝。这些添加剂的加入可以在反应器中任何位置，例如，加入到床层中，在床层下方，在床层上方，或加入到循环管线中，它的使用是本领域公知的。如果这些添加剂是固体，或作为催化剂的一部分，这些添加剂可以单独或独立于催化剂加入到反应区中，条件是它们并不干扰所需的雾化。为成为催化剂溶液的一部分，添加剂应当是液体或能够溶解在催化剂溶液中，但它们也必须能够保留在高固体，低溶剂的混合物中。

优选，使用的喷嘴(注射管)可承受高的压力(至多 4200kPa)，高的温度(至多 300℃)，和严格的化学环境(例如，烷基铝或 HCl)，并且在高压(至多 3500kPa)下输送喷雾物。它们也应当能够容易和安全地引入反应器并从反应器中取出而不扰乱反应器的操作。选择所用的那些喷嘴应当不容易由悬浮的固体污染物堵塞并且应当不允许反应性单体的回流。

避免聚合物污染反应器可以这样进行，通过使用偏移气体，即，用于减小在喷嘴入口处或靠近喷嘴入口处树脂密度的气体，该气体在粒子贫乏区，即基本没有聚合物的区域中，允许催化剂进入反应器。

如果此偏移气体流过喷嘴的孔口，它会吹扫过任何树脂，保持孔口清洁。美国专利申请系列 No.08/659,764 公开了如何配置这样的偏移气体。在本发明的优选实施方案中，载气(例如，氮气、氩气、烷烃、或其混合物)中的液体催化剂由至少一种粒子偏移和/或尖端清洁气体如循环气体、单体气体、链转移剂(例如，氢气)、惰性气体、或其混合物围绕。优选，粒子偏移气体是循环气体的全部或一部分并且尖端清洁气体是用于工艺的单体(例如，乙烯或丙烯)的全部或一部分。

喷嘴可以由任何材料构成，该材料在选择聚合条件下不反应，包括，但不限于，铝、铝青铜、HastalloyTM、InconelTM、IncoloyTM、MonelTM、碳化铬、碳化硼、铸铁、陶瓷、铜、镍、碳化硅、钽、钛、锆、碳化钨、以及某些聚合物组合物。特别优选是不锈钢。喷嘴的远端可以具有任何几何构型，例如，球状的、圆形的、抛物线的、圆锥形的、矩形的、或半圆形的，但为限制湍流，喷嘴优选为以与水平面(管子的中心轴)成 5-15 度的锥形。可以允许更高的锥形角，条件是从水平面的锥形是逐渐的。由于可用于催化剂和聚合物积累的小区域，锥形尖端也污染最小。工业宽角度喷雾喷嘴通常要求大的尖端以增加喷雾角。这样的宽尖端可在气相流化床反应器中，提供用于催化剂和聚合物可接受积累的大区域。然而，由具有细锥形尖端的喷嘴，可以达到宽角度喷雾。如上所述，喷嘴可具有许多不同的构型。此可包括具有旋转设计的孔口或具有膛线以向液体赋予旋转的喷嘴。超声喷嘴具有压电晶体，该晶体可自动控制以影响粒度的变化。

喷嘴的例子是美国专利 6,075,101 中描述的标准气动垂直喷雾喷嘴，它简单地是锥形管。在此喷嘴中，采用任选的雾化气体将固体和稀释剂载送到管子的中心轴。一些小微滴悬浮在气体流中并通过一个到三个孔口在锥形端离开喷嘴，至少一个孔口离管子的中心轴至少 10-20 度，优选 20-60 度，最优选 60-90 度。液体不在催化剂注射管中蒸发，对于大部分情况，流下管子作为壁上或液体粘液中的膜。当将载气强制通过孔口时，将这些粘液或膜雾化成细喷雾物。喷嘴可以设计成有一个或多个孔口。可以在锥形部分或在圆筒形部分中钻孔口，并且任选地，可以在尖端处钻另外的孔口。可以对于给定范围的包含至少 95%固体的微滴和对于基本上为固体的微滴，设计孔直径。采用

20:1-150:1, 优选 25:1-125:1 的气体(包括蒸发的液体)对微滴质量流量比, 获得最好的结果。设计直径使得气体表面出口速度为 4-100 米每秒(m/s), 优选 9-75m/s, 最优选 14-40m/s。单个的孔口尺寸不是关键的, 相反孔口的总表面积是确定因素。在喷嘴尖端末端处的孔是任选的。它的目的是允许气体流在尖端处流出, 因此防止在尖端处产生停滞区。在一个例子中, 沿喷嘴锥形侧面设置一个或多个孔并在喷嘴尖端末端处没有孔, 代之以大致垂直于喷嘴的中心轴, 刚好就在锥形边缘上的孔后的点处切断喷嘴。

喷嘴的几何形状可以有許多变化。例如, 可以使用 1 毫米(mm)x3mm 的垂直于管子中心轴的狭槽代替用于孔口的孔。可以沿圆筒形部分的轴垂直于管子切割狭槽, 圆筒形部分靠近尖端或在锥形部分上。或产生越过尖端末端的狭槽。

提供输送液体和气体到喷嘴的常规装置。将这些装置连接到喷嘴的入口端。

管子直径可以为 1/8 英寸(3.175mm)-1/2 英寸(12.7mm)。孔口可以为 0.25mm-6mm, 优选 1.5mm-3mm。喷嘴尖端典型地位于加热单体的 450-1400 千克每小时的尖端清洁气体的喷射流中, 该单体喷射流本身位于工业装置 4,000-30,000 千克每小时循环气体的喷射流中。

喷嘴的另一个例子是垂直泡腾喷嘴, 其中在同心外管中存在一内管。通过在管子之间的环形空间载运液体并通过内管载运气体。或者, 可以通过内管加入液体并通过环隙加入气体。通过喷嘴的入口单独加入液体和气体。由于气体和液体直到靠近喷嘴尖端才混合, 在该点之前存在少量的或基本没有液体蒸发。在内管中靠近喷雾尖端处有小孔, 它允许在液体达到孔口之前, 气体与液体接触。外管的喷雾尖端如上为锥形的。此外, 朝向外管的远端存在至少一个孔口, 其中孔口离管子中心轴至少 10-20 度, 优选 20-60 度, 和最优选 60-90 度。优选可将喷嘴的气体加入到内管并且液体催化剂在外管中, 两者以相同的方式加入, 流向孔口。当气体离开内管中的孔并促使液体到外管的外壁时, 气体在液体中形成气泡。因此, 当少量液体, 如果有的话, 通过孔口离开, 气体协助展开液体。

可以根据本发明生产的说明性聚合物是如下物质: 一般为聚烯烃,

更具体地,包括乙烯均聚物和采用一种或多种 C_3 - $C_{12}\alpha$ -烯烃的乙烯共聚物和丙烯均聚物和采用一种或多种 C_2 和/或 C_4 - $C_{12}\alpha$ -烯烃的丙烯共聚物的聚乙烯和聚丙烯;聚异戊二烯;聚苯乙烯;聚丁二烯;与苯乙烯共聚的丁二烯聚合物;与丙烯腈共聚的丁二烯聚合物;与异戊烯共聚的异丁烯聚合物;乙烯丙烯橡胶和乙烯丙烯二烯烃橡胶;和聚氯乙烯。

在气相中,在流化床反应器中或两个或多个串联连接的流化床反应器中进行本发明的方法。可以采用包括冷凝模式和液体单体技术的常规气相聚合方法。

在聚合条件下,在聚合催化剂存在下,将包含一种或多种单体的气体流连续通过流化床反应器而实施生产树脂的常规流化床方法。从反应器取出产物。将未反应单体的气体流从反应器连续取出并与加入到循环流的补充单体一起循环到反应器。

冷凝模式聚合描述于美国专利 4,543,399, 4,588,790, 5,352,749 和 5,462,999 中。还可以参见美国专利 5,834,571, 6,096,840, 5,453,471, 6,063,877, 5,436,304, 5,405,922, 和 5,352,7409。在流化床聚合中采用这些冷凝模式工艺以达到更高的冷却能力,因此,达到更高的反应器产率。典型地,将循环流冷却到低于露点的温度,导致冷凝所有或一部分循环流。将循环流返回到反应器中。可以通过增加反应/循环系统的操作压力和/或增加可冷凝流体的百分比和降低循环流中不可冷凝气体的百分比,升高循环流的露点。可冷凝流体对催化剂,反应物,和生产的聚合物产物是惰性的,但它也可包括单体和共聚单体。除来自聚合工艺自身的可冷凝流体以外,对聚合为惰性的其它可冷凝流体可以引入以“诱导”冷凝模式操作。合适可冷凝流体的例子可以选自包含 2-8 碳原子的液体饱和烃(例如,丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、异己烷、和其它饱和 C_6 烃,正庚烷、正辛烷和其它饱和 C_7 和 C_8 烃,及其混合物)。

可冷凝流体也可包括可聚合可冷凝共聚单体如烯烃, α -烯烃、二烯烃、包含至少一种 α -烯烃的二烯烃、及其混合物。在冷凝模式中,需要快速分散和蒸发进入流化床的液体。

液体单体聚合公开于美国专利 5,453,471, 和 PCT 专利申请 WO95/09826 和 WO95/09827 中。当在液体单体模式中操作时,液体可

以在整个流化床中存在，条件是床层中存在的液体单体吸附在或吸收到床层中存在的固体粒状物质如生产的聚合物或流化助剂(例如，炭黑)，只要在大于进入聚合区的点以上的短距离处不存在多出显著量的游离液体单体。典型地，区域中的温度和通过区域的气体速度用于完成此目的。液体模式使得可以在气相反应器中，使用冷凝温度远高于生产常规聚烯烃温度的单体，生产聚合物。一般情况下，在具有聚合区的搅拌床或气体流化床反应容器中进行液体单体工艺，聚合区包含生产聚合物粒子的床层。该工艺包括连续引入一种或多种单体和，任选地，一种或多种惰性气体或液体的物流到聚合区中，连续或间断地将聚合催化剂引入聚合区中，连续或间断地从聚合区取出聚合物产物，从区域连续取出未反应的气体，并压缩和冷却气体同时保持区域中的温度低于区域中存在的至少一种单体的露点。如果仅在气体-液体流中存在一种单体，优选存在至少一种惰性气体。

如上所述通过喷雾包含至少 95%固体的可包含催化剂，助催化剂和其它添加剂的微滴到一个或多个流化床反应器中，并且优选通过喷雾基本上为固体或以干燥模式的这种微滴来达到本发明的优点。优点如下：聚合物树脂形态的改进控制，树脂粒度和粒度分布，流化床中新树脂粒子的形成而没有附聚物生长，偏移气体流的降低，没有粒子偏移气体的操作，和在冷凝模式操作下的改进树脂形态。

除非另外说明，所有的分子量为重均分子量。

由如下实施例说明本发明。

实施例 1-9

实施例 1

用于此实施例的反应器是工业反应器如在美国专利 5,693,727 中描述的含有催化剂输送系统的反应器，催化剂输送系统包括围绕尖端清洁气体管的粒子偏移气体管，尖端清洁气体管本身围绕催化剂注射管。甲基环戊二烯基三新戊酸锆催化剂用作精制正己烷中的 2wt%溶液。将它在 0.82kg/hr(1.8 磅每小时)下加入到反应器并与在 0.36kg/hr(0.8 磅每小时)下流动的 1-己烯物流混合。然后在 0℃下将形式为异戊烷中 MMAO(采用异丁基改性的甲基铝氧烷)的 7.1wt%铝与此催化剂/己烷/

己烯物流混合 45-60 分钟。调节 MMAO 催化剂进料速率使得 Al 对 Zr 的摩尔比为 200:1。这通常要求 2.72kg/hr(6 磅每小时)的 MMAO 溶液。采用大约 7.26kg/hr(16 磅每小时)的异戊烷,将催化剂/助催化剂/己烷/异戊烷/己烯的溶液进一步稀释到总液体的总计 11.34kg/hr(25 磅每小时)。然后将溶液与 27.2kg/hr(60 磅每小时)氮气混合和通过 0.64cm(四分之一英寸)注射管输送到垂直喷雾喷嘴,该喷嘴位于聚合物产物的流化床中,在分布器以上 2.4m(8 英尺)高度处并水平延伸入反应器 0.61-1.2m(2-4 英尺)。注射管大约垂直于外反应器壁并朝向反应器的径向中心进入。喷嘴尖端由尖端清洁和粒子偏移气体流围绕。尖端清洁气体是在喷嘴尖端,通过围绕 0.64cm(1/4 英寸)注射管的 1.9cm(3/4 英寸)载体管,输送的 1134kg/hr(2,500pph 或磅每小时)热乙烯流。粒子偏移或充压气体是 11340kg/hr(25,000pph)循环气体流。

0.05cm(0.02 英寸)热电偶位于注射管内部,喷嘴上游 7.6cm(三英寸)。它能刚好就在通过喷嘴喷雾混合物之前,测量氮气/液体混合物。热电偶在不锈钢护套中且总长度为 3.05m(10 英尺)。它从反应器外部通过 Buffalo-ConaxTM 压缩填料螺纹连接并向下 0.64cm(1/4 英寸)注射管的长度到离喷嘴尖端约 5.08-7.62cm(0.02 英寸)的点。它提供离开喷嘴的固体/溶剂混合物的温度测量。注射管中的第二个 0.05cm(0.02 英寸)热电偶位于反应器容器外部,就在载气与催化剂和溶剂混合之后以在其进入尖端清洁和粒子偏移气体的同轴管之前测量它的温度。

在相似条件,即, 16.2-16.9kg/cm²(230-240psia)乙烯, 0.04 摩尔比 C₆/C₂(1-己烯对乙烯), 500-700ppm 氢气, 和 75℃下进行一系列实施例(称为试验)。氮气流量保持在 27.2kg/hr(60 磅每小时)并且总液体进料流量保持为 11.34kg/hr(25 磅每小时), 提供 2.4 的气体对液体进料重量比。在实施例进行过程期间, 改变经过 1.9cm(3/4 英寸)载体管(和围绕 0.64cm(1/4 英寸)催化剂注射管)的乙烯温度, 使得也改变离开喷嘴的催化剂体系固体和载气的温度。发现获得的粒度变化。因此, 可以通过离开喷雾喷嘴的微滴形式混合物的温度调节控制平均粒度(APS)。在下表 I 中发现变量和结果。

表 I

试验	微滴温度 (°C)	APS 响应	树脂堆密度响应
1	82	稳定在 0.99mm(0.039 英寸)	稳定在 304kg/m ³ (19lb/ft ³)
2	93	从 0.89 增加到 1.1mm(0.035 英寸-0.043 英寸)并且趋势继续向上	从 304 增加到 352kg/m ³ (19lb/ft ³ -22lb/ft ³)并且趋势继续向上
3	74	从 1.1 降低到 0.9mm(0.043 英寸-0.0355 英寸)并且趋势继续向下	保持在 344kg/m ³ (21.5lb/ft ³)
5	20	从 0.9 增加到 1.07mm(0.0355 英寸-0.042 英寸)并且趋势继续向上	从 344 降低到 304kg/m ³ (21.5lb/ft ³ -19lb/ft ³)并且趋势继续向下

还发现树脂固定堆密度也按照异常响应随 20-93°C 的尖端温度而变化，它初始随增加的温度而增加，然后降低，然后再次增加。试验的催化剂和载体流的蒸气-液体平衡如下。对于试验 1, 2, 和 3, 己烷/异戊烷/己烯在喷嘴尖端都是气体并且催化剂和 MMAO 基本上为固体。随相对于 59°C 露点温度变化过热程度，所有的液体蒸发并离开喷嘴，露点温度对应于蒸发所有液体的最小温度。测量的喷嘴尖端温度对于试验 1 是 82°C，对于试验 2 是 93°C 并且对于试验 3 是 74°C。对于试验 5, 尖端温度是 20°C，离开喷嘴的流体是液体和气体的混合物。根据它的组成和温度计算混合物的蒸气-液体平衡。没有蒸发的液体的重量分数是 70%且由如下物质组成：己烷和异戊烷的 1-己烯富集组合物与溶液中的 MMAO 和催化剂。没有蒸发的总液体分数在 0°C 喷嘴温度下是 86%，在 10°C 下是 79%，在 30°C 下是 58%，在 40°C 下是 42%，在 50°C 下是 22%和在 58°C 下是 0%。

在相似条件下操作相同的反应器，和尖端温度，即，在喷嘴尖端处的微滴温度增加到 100°C。在此点，注意到树脂堆密度增加到 433kg/m³(27 磅每平方英尺)。堆密度通常为 288-401kg/m³(18-25 磅每平方英尺)。因此，显然可以通过增加尖端温度到最高水平而增加堆密度。此温度浓缩微滴中的催化剂使得微滴形成基本上是固体的密集的粒

子；增加促进固体粒子形成的初始催化剂活性；或一部分被拉入乙烯尖端气体中的树脂短暂地熔融或软化使得填充入粒子空隙。在中间温度下的堆密度的异常增加也可归于液体(可能是由于 MMAO 的高粘度淤浆)的相似效果或存在。

根据 2.4 气体对液体进料比，氮气中液体组分(催化剂，1-己烯，己烷，和异戊烷)的饱和温度预测为 59℃。试验 1，2，和 3 输送催化剂到基本上干燥且没有溶剂(尽管 MMAO 可存在为粘性液体)具有不同过热程度的反应器。在采用 74℃尖端温度(最接近饱和温度)的试验 3 中的操作可提供树脂堆密度的少量增加。由于较小的残余溶剂，在采用 82℃尖端温度的试验 1 中的堆密度可能降低。在采用 93℃尖端温度的试验 2 中，树脂软化或动力学效果可引起堆密度再次增加。这样的效果可独立于树脂 APS 和粒度分布。

试验 5 输送气体和液体的两相流体到仅具有 30wt%蒸发液体，即，7.9kg/hr(17.5 磅每小时)液体和 31kg/hr(67.5 磅每小时)总气体(氮气和蒸发液体)的反应器。液体的存在以及雾化喷雾物的粒度和分布有助于获得的树脂粒度和堆密度。

试验 4(未在表中列出)在规定的反应条件和氮气，异戊烷，己烷，1-己烯和催化剂流量下进行，但太简短而不能获得有意义的树脂 APS 和堆密度数据。乙烯隔绝温度是 45℃并获得的尖端温度是 40℃。当在喷嘴尖端处喷雾混合物时，存在大约 42wt%加入的液体。

实施例 2

在异戊烷和氮气流之间的接触导致异戊烷的快速蒸发直到氮气饱和。当混合 1 磅每小时异戊烷和 27kg/hr(60 磅每小时)氮气(两者初始在 20℃和 19kg/cm²(270psig))时，由于所有的异戊烷蒸发，温度下降到 15℃。由于混合物更富集异戊烷，温度继续下降，当氮气由 4 磅每小时异戊烷饱和时达到 2℃。另外的异戊烷并不闪蒸并且混合物温度缓慢增加，在 10 磅每小时异戊烷下达到 3℃。在 0-1.8kg/hr(0-4.0 磅每小时)异戊烷下，摩尔蒸气分数(为蒸气的混合物摩尔数)是 1.0，并且当液体冷凝时缓慢降低。

这展示当液体进料流量增加直到达到饱和时，在喷嘴尖端的温度应当稳定地降低。饱和可代表最低的尖端温度并且溶剂的进一步增加

仅少量增加饱和以上的尖端温度。

实施例 3

当在喷嘴注射管中溶液催化剂接触氮气雾化气体时，溶剂蒸发开始。溶液催化剂与实施例 1 中相同，即在初始与氮气混合之后，在 20 °C 下催化剂，己烷，1-己烯，异戊烷，和 MMAO 处于所述比例。在 1.9cm(3/4 英寸)载体管中，将喷嘴或注射管插入反应器中。将大约 1134kg/hr(2500 磅每小时)热乙烯流通过载体管。将溶液催化剂和氮气加热到 80 °C，加热时间为它们达到喷嘴尖端的时间。采用 59 °C 的饱和温度，在催化剂混合物离开喷嘴之前，如果不是全部，许多的异戊烷，1-己烯，和己烷在注射管中蒸发。开始处的管子部分包含溶剂并且靠近喷嘴的管子部分基本上没有溶剂。在管子中的一些点，气体饱和。在后面的点，气体过热。由于气体在管子中的汹涌或有时液体的不完全蒸发，液体和气体的蒸发两相沸腾可引起尖端溅射液体。

实施例 4

在将实施例 1 的溶液催化剂加入到反应器中之前，将氮气和异戊烷混合并通过喷嘴加入到反应器中。反应器包含树脂种子床并且在 19kg/cm²(270psig) 压力和 75 °C 的初始温度下。通过载体管将 1134kg/hr(2500 磅每小时)乙烯加入到反应器(参见实施例 1)。将乙烯温度控制在大约 87 或 112 °C。

情况 1:

对于 13.6kg/hr(30 磅每小时)氮气，采用 4.5kg/hr(10 磅每小时)异戊烷和 112 °C 的乙烯温度，尖端温度达到 103.5 °C。基本上所有的异戊烷蒸发。当异戊烷流量增加到 13.6kg/hr(30 磅每小时)同时保持氮气流量在 13.6kg/hr(30 磅每小时)时，尖端温度降低到 87 °C。在这些条件下，基本上所有的异戊烷也蒸发。采用 15.9kg/hr(35 磅每小时)异戊烷，在 84 °C 下氮气达到饱和。在 18.1kg/hr(40 磅每小时)异戊烷下，尖端温度降低到 81.4 °C 并且 27wt% 的异戊烷为液体。在 27.2kg/hr(60 磅每小时)异戊烷和 13.6kg/hr(30 磅每小时)氮气下，尖端温度为 81.7 °C 并且 51wt% 的异戊烷为液体。

温度情况来自两相沸腾传热。氮气饱和及两相流的开始可以由在尖端温度中加或减 1-3 °C 的快速振动检测。只要基本上所有或大多数异

戊烷蒸发，这些振动并不发生。相信振动来自喷嘴中的液体腾涌并且当仅保留少量(小于 20-30wt%)原始液体时，振动较小。当更多液体存在于喷嘴尖端时，振动显现振幅的增加。

情况 2:

采用 87°C 的乙烯温度获得相似的情况。在 13.6kg/hr(30 磅每小时)氮气和 4.5kg/hr(10 磅每小时)异戊烷下，基本上所有的异戊烷蒸发并且尖端温度为 82.7°C。增加异戊烷流量到 9kg/hr(20 磅每小时)降低尖端温度到 72.5°C 和基本上所有的异戊烷蒸发。在 11.3kg/hr(25 磅每小时)异戊烷下，尖端温度为 69.9°C，20wt%的异戊烷为液体。在 13.6kg/hr(30 磅每小时)异戊烷下，尖端温度为 69.1°C 和 35wt%的异戊烷为液体。在 18.1kg/hr(40 磅每小时)异戊烷下，尖端温度为 71.4°C，48wt%的异戊烷为液体。当基本上所有的异戊烷蒸发和/或相似于 112°C 乙烯经历过热时，尖端温度稳定。然而，当液体在 87°C 乙烯下存在时，相比于在载体管上的 112°C 乙烯，尖端温度显现在饱和时的较小振动。

情况 3:

在 112°C 乙烯条件下进行另外的实验以确定减小氮气流量的效果。采用 13.6kg/hr(30 磅每小时)的异戊烷，将氮气调节到 6.8kg/hr(15 磅每小时)。尖端温度为 90°C 且 34wt%的异戊烷为液体。这相比于采用 13.6kg/hr(30 磅每小时)氮气的较早情况，其中基本上所有的异戊烷蒸发：在喷嘴尖端处 90°C 下的 4.5kg/hr(10 磅每小时)液体对由于氮气流量的小降低，在 87°C 下基本上无液体存在(干燥)。

根据这些实施例，清楚的是氮气和/或液体进料流量以及载体管中流体温度的小变化可对喷嘴喷雾表现具有极大的影响。喷雾物可容易地从“干燥”变成“潮湿”，极大地影响树脂形态和催化剂性能。喷嘴尖端条件的理解在定量化喷嘴的喷雾行为中是必须的。

通过氮气和异戊烷进料流量和尖端清洁载体管上乙烯温度的控制，可以控制喷嘴尖端处的温度和离开喷嘴的流体性质，而不管是干燥的，潮湿的，饱和的，或过热的，并控制蒸气-液体组成。

实施例 5

对于在实施例 3 中提及的液体体系中的 27kg/hr(60 磅每小时)氮气和 13.6kg/hr(30 磅每小时)总液体，气体对液体重量比是 2。当喷嘴温度

是 54℃ 时，喷嘴尖端的液体溶剂对总溶剂重量比仅为 0.23 以使得 10.5kg/hr(23.1 磅每小时)溶剂蒸发且 3.1kg/hr(6.9 磅每小时)为液态。

喷嘴尖端的气体流量是 37.7kg/hr(93.1 磅每小时)且富含异戊烷，己烷和 1-己烯。尖端的气体对液体重量比是 12.0，相比于在注射管开始处的 2.0。与加入到注射管的那些相比，在喷嘴尖端处液体和气体的粘度，密度，和表面张力，以及温度和压力显著不同。这些参数极大地影响喷雾喷嘴的性能并影响获得的树脂平均粒度，粒度分布，树脂形态，和树脂堆密度。

实施例 6

重复实施例 5，区别在于进入气体对液体重量比为 2.4, 1.5, 和 0.75。计算包括重质溶剂如己烷和 1-己烯的露点，相比于仅有异戊烷的露点，尖端处露点温度对于 2.4 比例从 52 增加到 58℃，对于 1.5 比例从 66 增加到 71℃，和对于 0.75 比例从 88 增加到 92℃。

在实施例 6 期间使用的流量和温度条件如下。在“潮湿模式”中的操作期间，当液体澄清地离开喷嘴尖端时，在冷模式中显示相互关联，提供了微滴尺寸的预测。当溶剂蒸发时，混合物的粘度显著增加，并且希望微滴直径随粘度增加，导致树脂粒度的增加。

实施例 7

当溶剂在催化剂注射管和喷嘴中蒸发时，剩余的液体富含高沸点己烷和 1-己烯。例如，在 27.2kg/hr(60 磅每小时)氮气，0.86kg/hr(1.9 磅每小时)己烷，0.38kg/hr(0.836 磅每小时)1-己烯，和 10.1kg/hr(22.38 磅每小时)异戊烷的情况下，结果是异戊烷的重量分数从 0.877 降低到 0.733，己烷的分数从 0.085 增加到 0.194，1-己烯的分数从 0.037 增加到 0.073。

己烷和 1-己烯的富集影响新形成催化剂微滴的蒸发冷却，当它干燥时它的最小温度，以及质量传递，扩散效果，和聚合物粒子在它的较早进展阶段中的溶胀，影响获得的树脂粒子形态，尺寸和分布。

实施例 8

再检验实施例 1 的反应条件和数据。变量和结果见表 II。

表 II

试验	试验时间 (小时)	乙烯换热器 (°C)	载体管 乙烯温度(°C)	注射管 尖端温度(°C)	载体氮气 kg/hr (lbs/hr)	总催化剂 液体进料 kg/hr (lbs/hr)	气体对 液体进料 重量比	尖端 处的液 体 (wt%)	APS mm(in)	树脂堆密 度 kg/m ³ (lb/ft ³)
1	79	115	101	82	27.2(60)	11.3(25)	2.4	0	0.9(0.039)	304(19.0)
2	14	125	113	93	27.2(60)	11.3(25)	2.4	0	1.1(0.043)	368(23.0)
3	16	105	92	74	27.2(60)	11.3(25)	2.4	0	0.9(0.0355)	344(21.5)
4	6	--	44	40	27.2(60)	11.3(25)	2.4	42	---	---
5	9	--	17	20	27.2(60)	11.3(25)	2.4	70	1.4(0.042)	288(18.0)
6	21	102	90	61	27.2(60)	18.1(40)	1.5	23	0.9(0.035)	348(21.7)
7	19	120	107	71	27.2(60)	18.1(40)	1.5	0	0.97(0.038)	336(21.0)
8	12	120	107	76	13.6(30)	18.1(40)	0.75	40	0.9(0.035)	344(21.5)
9	7	120	108	87	27.2(60)	11.3(25)	2.4	0	---	---
10	12	105	93	76	27.2(60)	11.3(25)	2.4	0	0.9(0.034)	341(21.3)

表 II 备注:

*关于尖端处的液体, 零的数值表示基本为零。

乙烯换热器=向催化剂载体管的用于乙烯供应的换热器温度。

使用热电偶测量催化剂流体的温度, 热电偶从喷嘴尖端同轴插入催化剂注射管到 5-7.6cm(2-3 英寸)的位置。从测量的温度和催化剂液体/氮气进料组成计算尖端的液体。由乙烯换热器的温度控制载体管上乙烯的温度。在十个试验的五个中, 基本上所有的液体蒸发。

发现树脂平均粒度受由离开喷嘴的催化剂液体的“干燥性”或“潮湿性”的强烈影响。降低液体的数量引起 APS 降低到相应于其中基本上所有或大多数液体蒸发(根据平均态)的区域的最小值。当尖端温度进一步增加时, 树脂 APS 稳定增加。

发现当催化剂喷雾物变干时, 树脂固定堆密度增加。然而, 在一些点, 当它达到干燥或约该点时, 在小温度范围内堆密度降低。在更高尖端温度下, 相应于过热, 在 93°C 尖端温度下, 树脂形态改进使得堆密度增加到大于 368kg/m³(23 磅每立方英尺)(lbs/cu ft)。至多 97-100 °C 的尖端温度导致大于 433kg/m³(27lbs/cu ft)的堆密度。

这些实施例的显著之处在于作用如改变加入到喷嘴的液体或气体进料可对树脂 APS 和堆密度具有不可预测的效果, 而不用了解喷嘴尖端处的物理状态。通过知道尖端处的流体状态, 可以操作气体和液体流用于树脂形态控制。

实施例 9

在催化剂注射管的上游，将作为甲苯中 0.02M 溶液的锆金属茂催化剂与异戊烷中改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂溶液混合。加入另外数量的异戊烷和/或己烷，以稀释混合的催化剂/MMAO 溶液并控制锥形单孔雾化喷嘴尖端处的气体/液体比。Al/Zr 摩尔比为 300-700。

使用由载体管围绕的毛细管注射管和 2.54cm(1 英寸)循环气体净化流，将结合的催化剂和助催化剂进料喷入气相流化床聚合反应器。毛细管注射管由连接到 1.4mm(0.055 英寸)i.d.(内径)可除去尖端的 3.2mm(1/8 英寸)管线组成。将注射管安装在包含氮气的 19mm(3/4 英寸)载体管覆盖物中。尖端的末端延伸过覆盖物大约 5cm(2 英寸)。氮气覆盖物用于将催化剂注射管定中心和最小化在毛细管尖端周围的乙烯数量。注射管和氮覆盖物(shroud)包围在循环气体净化流内部，该净化流用于在注射尖端周围形成无树脂区域。通过最小化在蒸发催化剂微滴和流化床之间的碰撞，此设计促进新催化剂粒子的形成。循环气体净化流通过位于压缩机和冷却器之间的 2.54cm(1 英寸)接入线从循环气体管线转移。公称在 2.3kg/hr(5pph(磅每小时))下，将氮气载体和雾化协助气体加入到催化剂注射管中。

采用反应器中 $140,620\text{kg/m}^2$ (200psi)的乙烯分压，将聚合温度保持在 85℃。总反应器压力是 $246,085\text{kg/m}^2$ (350psi)。氢气用于控制分子量且己烯-1 用于控制聚合物密度。获得的 MI 为 0.50-2.61dg/min，密度为 0.923-0.925g/cc。喷嘴尖端处催化剂和载体流体的温度为 22-31℃，该温度由通过注射管的流体的传质传热计算来计算。尽管由于异戊烷和己烷载体进入氮气载气的蒸发，存在显著的冷却，在进入氮气覆盖物的外罩之前，流体的温度返回到接近环境。不加热此氮气覆盖流，使得尖端温度相对较低。

进行几个试验作为试验性设计的一部分，以研究不同异戊烷和己烷载体流对树脂平均粒度和固定堆密度的影响。异戊烷载体为 58-400cc/hr。己烷载体为“0”-309cc/hr。

在 230cc/hr 异戊烷和 110cc/hr 己烷流量下，存在 0.6mm(0.025 英寸)的 APS 最小值和约 296kg/m^3 (18.5lbs/cu ft)的堆密度最大值。对于每种情况，根据尖端温度，流体组成和压力预测喷雾物的组成和液体含

量，不管是“干燥的”或“潮湿的”。看到 APS 通过局部最小值且堆密度通过局部最大值，与实施例 11 中获得的结果相一致。结果表明可以通过改变对催化剂注射管的进料组成，即，调节轻和重溶剂和/或载体的相对数量，完成在“潮湿”和“干燥”之间的转换。

注意到当对于低己烷和无己烷干燥情况将异戊烷从 150 增加到 300cc/hr 时，APS 和堆密度等值线图分别显示小的最小值和最大值。

检查尖端压力的效果。可以看出当注射管中的假定压力增加时，尖端蒸发的“操作”曲线改变并不很多。经过氮气载体管线到反应器，包括流过 3.05m(10 英尺)的注射管的两相流的总压降仅为 $42,186\text{kg/m}^2(60\text{psi})$ ，使得可能的是经过尖端的压降小于 $7,031\text{kg/m}^2(10\text{psi})$ 。