



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98808289.6

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140554C

[22] 申请日 1998.6.24 [21] 申请号 98808289.6

[30] 优先权

[32] 1997.6.24 [33] FI [31] 972727

[86] 国际申请 PCT/FI98/00554 1998.6.24

[87] 国际公布 WO98/58976 英 1998.12.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.18

[71] 专利权人 波里阿利斯有限公司

地址 丹麦灵比

[72] 发明人 A·哈林 P·胡温南

K·阿拉斯塔洛 J·基维莱

E·科尔霍南

审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制备丙烯聚合物的方法

[57] 摘要

在此介绍的是制备丙烯共聚物的一种方法。所述方法包括下列步骤：将丙烯与共聚用单体在至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器中聚合，至少 10% 的聚合产物在气相反应器中产生；从淤浆反应器回收含未反应单体的共聚产物和将共聚产物导入到第一个气相反应器，其基本上没有将未反应的单体循环到所述气相反应器前的淤浆反应器中。所述方法将提供高无规度、非常柔软并具有改良的耐冲击性能的共聚物。

1. 一种制备丙烯共聚物的方法，它包括的步骤如下：
 - 将丙烯与共聚单体在 Zn 催化剂的存在下，在 60-85℃ 的升高的温度
 - 5 度和 4000-8000kPa 升高的压力下，在至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器中聚合，在所述气相反应器中产生了至少 10 重量%的聚合产物，
 - 从淤浆反应器回收包含未反应单体的共聚产物；和
 - 将共聚产物导入到第一个气相反应器，基本上没有未反应的单体
 - 10 循环回气相反应器前面的淤浆反应器中。
2. 按照权利要求 1 的方法，其中淤浆反应器在 60-75℃ 的温度下操作以制备无规共聚物或三元共聚物。
3. 按照权利要求 1 的方法，其中淤浆反应器在 75-85℃ 的温度下操作。
- 15 4. 按照权利要求 1 的方法，其中来自第一个气相反应器的聚合产物，在附加的共聚单体的存在下，进行再次的共聚合步骤而被共聚。
5. 权利要求 1 的方法，其中
 - 温度为至少 80℃；
 - 至少 40 重量%的聚合产物在气相反应器中产生。
- 20 6. 按照权利要求 5 的方法，其中所述聚合产物在共聚单体的存在下共聚，从而提供具改良的冲击性能的聚合产物。
7. 按照权利要求 5 的方法，其中所述共聚在与第一个气相反应器串联布置的第二个气相反应器中进行。

制备丙烯聚合物的方法

发明背景

5 发明领域

本发明涉及丙烯基均聚物和具有高的共聚用单体含量的共聚物以及改变了耐冲性的丙烯聚合物的制备。具体地说，本发明涉及在一个包括至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器的组合的反应器系统中制备丙烯聚合物的方法。

10 相关技术的描述

丙烯基聚合物的软度、耐冲击性和热合性能可通过将丙烯与其它烯烃诸如乙烯、异丁烯等共聚来提高。本体法和气相方法均得到了使用。但是，在聚合中所用的共聚用单体导致了聚合物在本体方法的聚合介质中溶胀。结果当溶胀和柔软的聚合物颗粒在聚合后闪蒸时，颗粒物的形态被破坏并且粉末化聚合物的堆积密度变得非常低。同时，无定形物质在粉末表面积聚。粘的、低密度物质易在闪蒸罐壁上积聚并产生输送上的问题。这些问题随共聚用单体比例的上升而增加。

为此，在现有技术中这种聚合主要通过使用气相方法来进行。因此，这些方法被提出用于胶粘、但可流动产品(EP 0237003)和橡胶状产品如 EPR 和 EPDM(EP 0614917)的制备。在所述方法中，流化床反应器的气体速度足以使颗粒物分离并其行为类似于流体。但是，流化床反应器中的聚合物基本上以活塞式流动的方式通过。

气相方法也适用于高共聚用单体含量产品，参看 EP 0674991、EP 0584574、EP 0605001 和 EP 0704464。

但是，与气相反应器相关的一个问题由其长的停留时间产生，其长的停留时间意味着长的转变时间和可能的生产损失。对于多反应器处理来说，情况更是如此。在气相方法中催化剂的生产率低，这意味着较高的催化剂费用和生产费用。

为了分别从淤浆本体反应器和气相反应器的汲取其不同的优点，本领域有人提出了一些用于制备丙烯共聚物的本体反应器和气相反应器的组合。但是，迄今，没有一种现有技术方法满足了使用同一工艺流程进行各种聚烯烃品级的生产确定的灵活性和低生产费用的要求。具体地说，较大量的未反应单体循环到淤浆反应器中(而这是已知方法的一个典型特征)削弱了回路反应器的动态并减慢了向新产品品级的转变。

美国专利 4740550 公开了一种用于在回路反应器和气相反应器的组合中丙烯聚合的改良的两阶段方法。US4740550 的主要目标是提供一种通过将具窄的停留时间分布的均聚物送到嵌段共聚合阶段的制备高质量嵌段共聚物的方法。所公开的方法包括下列阶段：在一本体回路反应器中均聚的第一阶段、在一气相反应器中第二阶段均聚、在第一阶段和第二阶段之间的旋风分离器中的料末去除和最后的在另一个气相反应器中的耐冲击共聚。

在回路反应器的聚合产物送入到气相前，其料末部分被去除并循环回回路反应器。一部分来自气相反应器的单体与所述料末一起直接循环到第一阶段回路反应器中。

该现有技术存在着某些严重的问题。因此，如果所有料末从回路反应器的反应器出口去除并循环回回路反应器，就存在着回路反应器最终被失活的催化剂或稍加聚合的废料末充满的极大危险。另一方面，如果一部分料末流与来自后一个反应器的产物混合，就会导致最终产物的不均匀性问题。还有，如果正如 US4740550 也提出的那样将一部分料末流分开收集并与一单独的均聚物共混，就会导致操作上的复杂以及经济上的重负。

25 本发明概述

本发明的一个目标是消除单反应器和多反应器处理的现有技术中存在的问题以及提供一种制备丙烯均聚物和共聚物的新方法。

本发明的另一目标是提供一种可用于制备宽范围的不同丙烯(共)

聚合物的高度通用的方法。

这些目标以及其它目标连同其优于已知方法的优点通过后文所述以及提出权利要求的本发明所达到，通过下面的本专利说明书的说明人们可清楚地了解这一点。

5 按照本发明的方法是基于串联连接的至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器的组合(这样形成了级联)。丙烯(共)聚合物在一种催化剂的存在下，在升高的温度和压力下制备。按照本发明，至少一个淤浆反应器的含未反应单体的聚合产物被送到第一个气相反应器中，其中极少或没有单体循环回淤浆反应器中。就本发明来说，已经发现高质量的耐冲击共聚物可用两阶段均聚接着一耐冲击共聚步骤来制备，其中在第一或第二阶段共聚后均没有任何料末去除和循环步骤。在本发明中，按照本发明的目的通过使用具体的反应器排序和通过选择每个反应器的相应生产量来尽可能减少循环量。

10

 按照本发明的另一方面，串联连接的至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器被用作反应器系统，所述的至少一个淤浆反应器是在高温或超临界温度下操作的本体回路反应器，并且包括共聚产物和含未反应单体的反应介质的所述淤浆反应器的内容物使用互连淤浆反应器和气相反应器的管道直接导入到气相反应器流化床中。

15

 更准确地说，按照本发明的方法主要是以权利要求1的特征部分中所述内容为特征的。

20

 本发明具有众多重要的优点。就其布置来说，已经发现送入到第一反应器的单体可在很大程度上或全部在淤浆反应器后面的气相反应器中消耗。这可能是由于随聚合产物排出少量气体的气相操作方面的原因。在级联中回路反应器的动态提供了快速的转变和高的生产率。也可以快速启动，因为气相床材料可直接来自回路反应器。

25

用回路反应器和气相反应器级联可生产多种不同的宽分子量分布或双态产品。因为可调的床水平和反应速率，其至少一个气相反应器提供了在产物的第一和第二部分之间的反应速率比率方面的高度适

用性。此外，没有溶解性限制的气相反应器使得其可以制备高和非常高共聚用单体含量的聚合物。

与气相-气相多反应器处理相比，所述回路-气相反应器组合极大地减少了停留时间和生产损失。

5 附图的简要说明

图1是本发明第一个优选的实施方案的工艺流程示意图；和图2是本发明第二个优选的实施方案的工艺流程示意图。

本发明的详细说明

定义

10 对本发明的目的来说，“淤浆反应器”是指在本体或淤浆中操作并且形成粒状形式聚合物的任何反应器，诸如连续或简单的搅拌釜反应器或回路反应器。“本体”是指在包含至少60%(重量)单体的反应介质中聚合。按照一个优选的实施方案，淤浆反应器包括一个本体回路反应器。

15 “气相反应器”是指任何机械混合反应器或流化床反应器。优选所述气相反应器包括一个具有至少0.2米/秒的气体速度的机械搅拌流化床反应器。

“高温聚合”表示高于已知对相应的现有技术的高收率催化剂有害的80℃的限定温度的聚合温度。在高温下，催化剂的立构有规性和聚合物粉末的形态会受损。下面所述的本发明所用的特别优选类型的催化剂并不会发生这种情况。所述高温聚合在限定温度以上和反应介质的相应临界温度以下的温度进行。

“超临界聚合”是指在高于反应介质的相应的临界温度和压力下进行的聚合。

25 “直接进料”是指包括聚合产物和反应介质的淤浆反应器的内容物直接导入到气相反应器的流化床中的方法。

“反应区”是指用于制备相同类型或相同特征聚合物的一个反应器或几个串联连接的相似类型的反应器。

短语“基本没有单体循环”和“极少或没有单体循环”具有相同的意义，用于指低于约30%(重量)、优选低于20%(重量)、特别是没有单体循环回到淤浆处理中。相反，在正常的淤浆方法中，50%(重量)或以上的单体被循环。

5 总体方法

本发明涉及一种多阶段方法，它包括含至少一个淤浆反应器的本体反应区和含在至少一个淤浆反应器后级联的至少一个气相反应器的气相反应区，极少或没有单体循环回到第一反应器并且直接或间接进料到气相中进行丙烯的均聚或共聚。

10 在直接进料方法中，淤浆反应器的内容物即聚合产物和反应介质被直接导入到流化床反应器中。淤浆反应器的产物流出可以是断续的，但优选是连续的。所述淤浆就这样导出，没有进行任何气体的分离或基于不同粒径的颗粒流的分离。没有颗粒物被送回到前反应器。为了只将部分或所有反应介质在其进入气相反应器聚合物床前
15 蒸发，可任选将淤浆反应器和气相反应器之间的管线加热。

所述反应在气相反应器中继续进行。所有或基本上所有(至少约90%)从淤浆反应器进入气相反应器的单体构成了反应器气体存料的一部分直到其被转变成聚合物。

20 在双反应器操作中，离开具有排出系统的气相反应器的聚合物进入一个固体/气体分离单元。聚合物从底部被送到下一个处理步骤并且气体被压缩并在纯化步骤后循环回到气相反应器。一般轻质惰性物质如甲烷和乙烷，以及较重的惰性物质如丙烷和低聚物在这些纯化步骤中去除。所述纯化可使用蒸馏或膜分离来进行。在蒸馏的情况下，单体主要以液态形式被循环回到气相反应器。

25 在三反应器操作中，离开第一个具有排出系统的气相反应器的聚合物进入一个固体/气体分离单元。聚合物从底部被进一步送到第二个气相反应器并且气体被压缩并在纯化步骤后循环回到第一个气相反应器。一般轻质惰性物质如甲烷和乙烷，以及较重的惰性物质如

丙烷和低聚物在这些纯化步骤中去除。所述纯化可使用蒸馏或膜分离来进行。在蒸馏的情况下，单体主要以液态形式被循环回到气相反应器。

5 任选在三反应器操作中，离开第一个具有排出系统的气相反应器的聚合物直接与伴随的气体，一起进入第二个气相反应器。

10 在三反应器操作中，离开第二个具有排出系统的气相反应器的聚合物进入一个固体/气体分离单元。聚合物从底部被送到进一步的处理步骤并且气体被压缩并部分直接循环回到第二个气相反应器，部分在纯化步骤后循环回到第二个气相反应器。一般轻质惰性物质如甲烷和乙烷，以及较重的惰性物质如丙烷和低聚物在这些纯化步骤中去除。所述纯化可使用蒸馏或膜分离来进行。在蒸馏的情况下，一富乙烯流被循环回到第二个气相反应器，同时一丙烯-丙烷流被送到丙烷和低聚物去除步骤。

15 使用催化剂来获得聚合产物。所述催化剂可以是任何在升高温度下具有足够活性的催化剂。优选的所用催化剂体系包括具有催化剂组分、助催化剂组分、一外给体和任选一内给体的高收率的 Ziegler-Natta 催化剂。另一种优选的催化剂体系是基于金属茂的催化剂，例如具有提供高立体选择性的桥连配位体结构以及以活性配合物的形式浸渍于载体上。

20 聚合温度至少为 60℃ 并优选为至少 65℃。淤浆反应器在至少 35 巴高至 100 巴的升高的压力下操作并且气相反应器在至少 10 巴高至露点压力的压力下操作。或者串联反应器中的任何反应器可在高于临界温度和压力下操作。

25 将丙烯和任选一种或多种其它的 C₂ 到 C₁₆ 烯烃例如乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯，二烯烃或环烯烃如乙烯基环己烷或环戊烯在串联连接的多个聚合反应器中分别进行聚合和共聚。作为共聚用单体的烯烃可在任何反应器中使用。在任何一个反应器中均可将不同量的氢气用作摩尔质量调节剂。

所需的丙烯(共)聚合物可从气相反应区的产物分离装置回收。

催化剂

通过使用催化剂获得聚合产物。对于催化剂来说,可使用任何在高温和可能的超临界聚合下具有高收率和有用的聚合物性质如全同立构规整度和形态的丙烯的立构有择催化剂。所用的优选的催化剂
5 体系包括具有催化剂组分、助催化剂组分、任选一外给体和一内给体的高收率的 Ziegler-Natta 催化剂。另一种优选的催化剂体系是具有提供高立体选择性的桥连配位体结构以及具有浸渍于载体上的活性配合物的金属茂催化剂。最终,所述催化剂优选任何在升高的温度
10 下提供足够活性的其它催化剂。

适用的催化剂体系的例子描述于例如芬兰专利 86866、96615 和 88047、88048 和 88049 中。

芬兰专利 88047 公开了可用于本发明的一种特别优选的催化剂。芬兰专利申请 963707 公开了另一种优选的催化剂。

15 PCT/FI 97/00191 和 PCT/FI 97/00192 公开了另外优选的催化剂。

预聚合

所述催化剂可在送入到所述串联的第一个聚合反应器前预聚合。在预聚合中,催化剂组分与单体诸如烯烃单体在送入到反应器前接触。适用的体系的例子描述于例如芬兰专利申请 FI 961152 中。

20 也可以将所述预聚合在一种粘性物质诸如烯属蜡的存在下进行以提供存储和处理中稳定的预聚合的催化剂。在蜡中预聚合的催化剂可以容易地计量送入聚合反应器中的催化剂量。适用的体系的例子描述于例如芬兰专利 95387 中。一般约 1 份催化剂用于最多 4 份聚合物。

25 用于预聚合的单体可选自丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、乙烯基环己烷、环戊烯、1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯。

所述预聚合可在蜡中分批进行或者在一连续预聚合反应器中或者在一个连续活塞流式预聚合反应器中进行。

聚合

本发明是以称为级联的串联连接的至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器的组合为基础的。

5 聚合步骤的设备可包括任何适合类型的聚合反应器。所述淤浆反应器可以是任何在本体或淤浆中操作的连续的或简单的搅拌釜反应器或回路反应器并且聚合物以颗粒物形式在反应器中形成。本体是指包括至少 60%(重量)单体的反应介质中的聚合。所述气相反应器可以是任何机械混合反应器或流化床反应器。按照本发明, 所述淤浆反应器优选为本体回路反应器, 所述气相反应器优选为具有机械
10 搅拌器的流化床型反应器。

在所述处理中的任何反应器均可以是超临界聚合反应器。

当容许单体循环回到淤浆反应器时, 淤浆反应器和第一个气相反应器之间的生产量比例(production split)一般为 67:33 到 50:50。相反, 当不需要循环回到淤浆反应器时, 在淤浆反应器中的生产量少于或
15 等于第一个气相反应器中的生产量。在所有情况下, 淤浆反应器中的生产量均大于 10%。因此, 按照一个优选的实施方案, 10-70%(重量)、优选 20-65%(重量)、特别是 40-60%(重量)的聚合物在淤浆反应区中制备并且没有单体被循环回到淤浆反应器区。当 50-67%的聚合物在淤浆反应区中制备时, 可将少量的单体从气相反应区循环到淤
20 浆反应器。

按照本发明, 所述聚合方法包括至少下列步骤:

- 将丙烯和任选其它烯烃在第一个淤浆聚合区或反应器中聚合或共聚,
- 从第一反应区回收第一次聚合产物和反应介质,
- 25 -直接或间接地将第一次聚合产物送到气相聚合区或反应器,
- 任选将另外的丙烯和/或共聚用单体送到第二反应区,
- 将来自第一区的过量丙烯和/或共聚用单体和另加的丙烯和/或共聚用单体在第一次聚合产物的存在下进行第二次聚合反应以生产第

二次聚合产物，

-从第二反应区回收聚合产物，和

-从第二次反应产物分离和回收聚丙烯。

另外，本方法也可包括一个或多个下面的另外步骤

5 -用一种或多种单体预聚合催化剂，

-从第二反应区产物分离气体，

-将回收的前面区的聚合产物送到第三或第四反应区或反应器，

-任选将另外的丙烯和/或共聚用单体送到第三和第四反应区，

10 -将过量的丙烯和/或共聚用单体和另加的丙烯和/或共聚用单体在
前面区的聚合产物的存在下进行第三和第四次聚合反应以生产第三
或第四次聚合产物，和

-从第三或第四反应区回收聚合产物，和

-从第三或第四反应产物分离和回收聚丙烯。

15 在所述方法的第一步，丙烯和任选的共聚用单体与活化催化剂配
合物及任选的助催化剂和其它助剂组分一起被送入到第一个聚合反
应器中。催化剂可以预聚合或在送入处理前预聚合。作为摩尔质量
调节剂，氢气也可与前述组分一起按获得所需聚合物的摩尔质量的
需要量送入到反应器中。在没有循环物质送回淤浆反应器的实施方
案中，只有新的单体被送到第一个反应器中。

20 或者，在极少单体循环回淤浆反应器的实施方案中，反应器的进
料可包括通过一个回收系统从下面反应器循环的单体(即使有的话)、
以及加入的新的单体、氢气、任选的共聚用单体和催化剂组分。

25 在所有实施方案中，在丙烯、任选的共聚用单体、助催化剂和其
它助剂组分存在下，活化的催化剂配合物将在淤浆反应器中聚合
并形成以悬浮于在反应器中循环的流体中的颗粒形式的产物即聚合
物颗粒。

聚合介质一般包括单体和任选一种烃类并且所述流体或者为液态
或者为气态。在淤浆反应器的情况下，特别是在回路反应器的情况

下, 所述流体为液态并且聚合物的悬浮液在淤浆反应器中连续循环, 依此可制备更多的颗粒形式的聚合物在烃类介质或单体中的悬浮液。按照优选的实施方案, 第一次聚合或共聚反应在主要由丙烯组成的反应介质中进行。优选至少 60%(重量)的介质是丙烯。

- 5 选择淤浆反应器的条件而使得整个生产量的至少 10%(重量)、优选至少 12%(重量)在第一个淤浆反应器中聚合。其温度范围为 40 到 110℃、优选 50 到 100℃, 对于均聚物 and 高度无规共聚物来说更优选 80 到 100℃, 对于高共聚用单体含量的共聚物来说更优选 60 到 75℃。基于反应介质的蒸气压, 反应压力范围为 30 到 100 巴, 优选为 35 到 80 巴。

10 在淤浆聚合区中, 可串联使用一个以上的反应器。在这种情况下, 在惰性烃类或在第一个淤浆反应器中产生的单体中的聚合物悬浮液在没有将惰性组分和单体定期或连续分离的情况下送到下一个在比前淤浆反应器低的压力下操作的淤浆反应器中。

- 15 通过用冷却套管冷却反应器来除去聚合热。在淤浆反应器中的停留时间必须至少为 10 分钟并优选 20 到 100 分钟以获得足够程度的聚合。这对于获得每克催化剂至少 40 公斤聚丙烯的聚合物收率是必要的。当所述颗粒物溶胀时, 在高固体物浓度例如对均聚物来说 50% 和对一些共聚物来说 35 或 40% 的浓度对操作淤浆反应器是有利的。
- 20 如果回路反应器中的固体物浓度太低, 则增加了送到第二反应区或气相反应器中的反应介质的量。

淤浆反应器的内容物即聚合产物和反应介质被直接导入到气相反应器流化床中。

- 25 所述第二个反应器优选为气相反应器, 其中丙烯和任选的共聚用单体在气体或蒸气组成的反应介质中聚合。

尽管可使用其它类型的气相反应器, 但所述气相反应器可以是一个常规的流化床反应器。在流化床反应器中, 所述床由所形成并不断增加的聚合物颗粒以及与聚合物部分一起的仍然活性的催化剂组

成。所述床通过导入气体组分如以使所述颗粒物成流体的流速(至少0.2米/秒)导入的单体而保持在流化状态。所述流化气体也可包含惰性气体如氮气和也作为调节剂的氢气。在本发明中,并不推荐使用可能在回收部分产生问题的不必要的惰性气体。

- 5 所用的气相反应器可在50到115℃、优选60到110℃的温度范围和10到40巴的反应压力下操作,并且单体的分压优选在2到30巴之间或更高,但总是低于露点压力。

按照一个优选的实施方案,除了各种冲洗所需的以外没有新的丙烯被送到第一个气相反应器中。

- 10 为了例如在闪蒸罐中分离部分的气态和可能的挥发性组分(例如用作催化剂原料的重共聚用单体和化合物),包括气体反应介质的第二次聚合产物的压力在第一个气相反应器后被降低。塔顶气流通过回收系统循环回第一个气相反应器或部分回到第一个气相反应器和部分回到淤浆反应器。一些单体,一般是较重的共聚用单体可循环到本体反应区。

- 15 如果需要,聚合产物可送入到第二个气相反应器并进行第三次聚合反应以生产可从中分离和回收聚丙烯的改性的聚合产物。第三次聚合反应在赋予第三次聚合产物性质如改良的冲击强度、延性或柔软度的共聚用单体的存在下在气相反应器中进行。一般,部分来自
- 20 第一气相反应器的气体在第二气相反应器前的减压步骤中去除。所去除的气体被压缩到回收部分并按双反应器情况下所述处理。或者,第二次产物可直接转移到第三反应器。

- 一般来说,如果共聚物是按照本发明方法制备的,那么它们含有至少0.5%(重量)的共聚用单体、特别是至少约2%(重量)的共聚用单
- 25 体并优选含高至20%(重量)的至少一种共聚用单体。送到第一气相反应器的共聚物的一般共聚用单体含量为约2-16%(重量)。产生的共聚物可展现出高度无规的性质(非常柔软的共聚物)。

特别是,所述聚合产物可被送到第二个气相反应器以通过形成改

性的聚合产物的第三次(共)聚合反应提供橡胶状共聚物。这种第三次聚合反应将提供例如改良的冲击强度的聚合产物性质。这种提供高弹体的步骤可以以各种方式进行。因此,优选高弹体通过将至少丙烯和乙烯共聚成高弹体来制备。共聚的条件在常规的 EPM 生产条件
5 限度内,这种 EPM 生产条件公开于例如第二版第 6 卷的 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 的 545 到 558 页。如果聚合物中的乙烯重复单元含量在一定范围内,就形成了橡胶状产物。因此,优选以最终使共聚物包含 10 到 70%(重量)乙烯单元的比率将乙烯和丙烯共聚成高弹体。具体地说,乙烯单元含量为所述共聚物丙烯/乙烯
10 高弹体的 30 到 50%(重量)。换句话说,乙烯和丙烯以 30/70 到 50/50 的乙烯/丙烯摩尔比率共聚成高弹体。

所述高弹体也可通过将预制或天然高弹体加入到第一气相反应器的聚合产物中来提供。

冲击改性聚丙烯一般包含约 5-50%(重量)、特别是约 10-45%(重量)并优选约 15-40%(重量)的上述高弹体。
15

一般来说,为了达到较高的摩尔质量而获得改善的冲击性能,第二次反应产物的氢气浓度在产物被送入到第二气相前被降低。

还可能将第二气相反应的产物转移到第三(第四等)聚合反应区,其中共聚在赋予第三聚合产物改良的性质的共聚用单体的存在下进行。
20

所述第三和第四气相反应器可在 60 到 80℃ 的温度下操作,反应压力可保持在 10 到 30 巴。

概括上面所述,本发明一个特别优选的实施方案包括(图 1)

-在一个压力为 40 到 80 巴、温度为 80 到 100℃ 的回路反应器中聚合丙烯,氢气被用于控制聚合产物的摩尔质量,
25

-从回路反应器回收聚合产物并传送到气相反应器流化床,

-任选将另加的丙烯和任选的共聚用单体送到气相反应器,

-任选将另加的氢气送到气相反应器以控制氢气/丙烯比率而提供

所需的聚合产物的分子质量，

-从气相反应器回收聚合产物并将其传送到闪蒸罐，其中产物的压力被降低以生产基本上含未反应丙烯和氢气的罐顶产物和主要包含聚合的固体物的底部产物，

5 -通过回收部分将罐顶产物或至少其主要部分循环到气相反应器，和

-回收作为闪蒸罐底部产物的聚丙烯聚合物。

按照第二种特别优选的实施方案(图 1)：

10 -在一个压力为 40 到 80 巴、温度为 60 到 80℃的回路反应器中，聚合丙烯和共聚用单体诸如乙烯或 1-丁烯或两者并且氢气被用于提供具有所需摩尔质量的聚合产物，

-将来自回路反应器聚合产物直接传送到气相反应器流化床，

-将任选另加的丙烯和共聚用单体送到气相反应器，

15 -将任选另加的氢气送到气相反应器以控制氢气/丙烯比率而提供所需摩尔质量的聚合产物，

-从气相反应器回收聚合产物并将其传送到闪蒸罐，其中压力被降低以生产基本上含未反应单体和氢气的罐顶产物和主要包含聚合的固体物的底部产物，

20 -通过回收部分将罐顶产物或至少其主要部分循环到气相反应器，和

-回收作为闪蒸罐底部产物的聚丙烯聚合物。

按照第三种特别优选的实施方案(图 2)：

25 -在一个压力为 40 到 80 巴、温度为 60 到 100℃的回路反应器中聚合丙烯和任选的共聚用单体并且氢气被用于控制聚合产物的摩尔质量，

-从回路反应器回收聚合产物并传送到气相反应器流化床，

-将任选另加的丙烯和任选的共聚用单体送到气相反应器，

-任选将另加的氢气送到气相反应器以控制氢气/丙烯比率而提供

所需分子质量的聚合产物，

-从第一个气相反应器回收聚合产物并将其传送到中间体闪蒸罐，其中产物的压力被降低以生产基本上含未反应单体和氢气的罐顶产物和主要包含聚合的固体物的底部产物，

5 -通过回收部分将罐顶产物或至少其主要部分循环到第一个气相反应器，

-通过聚合物进料系统，将来自中间体闪蒸罐底部的聚丙烯聚合物送到第三次聚合反应，

10 -在共聚用单体的存在下，在一气相反应器中进行第三次聚合反应，

-回收来自第二个气相反应器的聚合产物并传送到一个闪蒸罐，其中产物的压力被降低以生产基本上含未反应单体和氢气的罐顶产物和主要包含聚合的固体物的底部产物，

15 -可任选将来自第三次聚合的聚合产物直接或经一闪蒸罐传送到第三(第四等)气相聚合反应器，其中聚合在共聚用单体的存在下进行。

上述的两种优选的实施方案也显示在说明所用处理设备具体布置的附图中。其编号相应于下列具体设备：

	1; 101	预聚合反应器
20	30; 130	催化剂存储器
	31; 131	进料装置
	32; 132	稀释剂(任选)
	33; 133	催化剂/稀释剂混合物
	34; 134	单体
25	35; 135	助催化剂和可能用的给体
	40; 140	回路反应器
	42; 142	稀释剂进料(任选)
	43; 143	单体进料

	44; 144	氢气进料
	45; 145	共聚用单体进料(任选)
	46; 146	通过管线 46; 146 返回回路反应器 40; 140
	47; 147	一个或几个排气阀
5	150b	闪蒸分离器
	152b	移除管线
	60; 160; 160b	气相反应器
	61; 161; 161b	气体传送管线
	62; 162; 162b	压缩机
10	63; 163; 163b	单体进料
	64; 164; 164b	共聚用单体进料
	65; 165; 165b	氢气进料
	66; 166; 166b	传送管线
	67; 167	产物传送管线
15	68; 168	聚合产物回收系统如闪蒸罐
	69; 169	回收管线
	70; 170	单体回收系统

参照图 1, 可注意到来自存储器 30 的催化剂与来自管线 32 的任
 20 选的稀释剂一起送到进料装置 31。进料装置 31 将催化剂/稀释剂混
 合物经管线 33 送入到预聚合室 1。单体通过 34 送入, 助催化剂和可
 能用的给体可通过管线 35 送入到反应器 1 或者优选将助催化剂和给
 本体互混合并在管线 35 送入。

优选直接通过管线 36 将预聚合的催化剂从预聚合室 1 移除并传
 送到回路反应器 40。在回路反应器 40 中, 通过将来自管线 42 的任
 25 选的稀释剂、来自管线 43 的单体、来自管线 44 的氢气和来自管线 45
 的任选的共聚用单体经管线 46 加入来使聚合持续进行。任选的助催
 化剂也可导入到回路反应器 40 中。

聚合物-烃类混合物从回路反应器 40 被送通过一个或几个例如芬

兰专利申请 971368 或 971367 中所述的排气阀 47。在回路反应器 40 和气相反应器 60 之间有一根直接产物传送管线 67。

5 在气相反应器 60 的下部，有一张由聚合物颗粒组成的流化床，聚合物颗粒通过将从反应器 60 的顶部移除的气体以正常方式经管线 61、压缩机 62 和热交换器(未显示)到反应器 60 的下部进行循环来保持
10 在流化状态。反应器 60 可有益地配有混合器(在芬兰专利申请 933073 中所述，在图中未显示)，但这并不是必需的。向反应器 60 的下部以已知的方式导入来自管线 63 的单体、来自管线 64 的任选的共聚用单体和来自管线 65 的氢气。产物可通过传送管线 66 从反
15 应器 60 连续或定期排放到闪蒸罐 68。回收系统的顶部产物经单体回收系统循环到气相反应器。

图 2 所示的实施方案只是在来自气相反应器 160 的产物被送到另外的气相反应器 160b 的意义上不同于图 1。聚合物颗粒从闪蒸罐 168 和聚合物进料罐 150b 经移除管线 152b 移出并送到气相反应器 160b。
15 所述气相反应器有利地配有混合器(未显示)。

闪蒸分离器 168b 的顶部产物被部分循环到气相反应器 160b 和部分循环到单体回收系统。

在上述的两种实施方案中，编号 70 和 170 表示能将气相反应器 (60、160 和 160b)或分离器(68、168 和 168b)的循环单体与氢气和/或
20 一般沸点低于单体的轻惰性烃类分离的分离装置诸如膜单元或汽提塔。

聚合物

按照本发明生产的产物包括含聚丙烯三元共聚物在内的聚丙烯共聚物。具体地说，可以借助于本发明生产非常软的高无规共聚物。
25 所述共聚物包含至少 0.5%(重量)共聚用单体、特别是至少约 2%(重量)并优选高至 20%(重量)的共聚用单体。一般的共聚用单体含量为约 2 到 12%(重量)。本发明的一项基本特征是优选 75℃ 以上的高聚合温度，其可在共聚中提供更均匀的共聚用单体分布。由傅立叶

转换红外光谱测得的无规度，在 60℃ 的聚合温度时为 69%，在 65℃ 时为 71%，在第一个反应器 75℃ 的聚合温度和在第二个反应器 80℃ 的聚合温度下为 74%。

5 通过本发明生产的另外的产物包括冲击改性的丙烯聚合物，优选包含改善了产物的耐冲击性的橡胶状共聚物、特别是乙烯-丙烯共聚物。所述高弹体具有约 5-40%(重量)的聚丙烯的比例。

下面非限定性实施例用于说明本发明的机理。

实施例 1

10 模拟生产规模的聚丙烯均聚物的连续制备设施。制备设施包括催化剂、烷烃、给体、丙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器，并同时向回路反应器送入氢气和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气和丙烯送入到 GPR。在各反应器的生产率分别为：预聚合反应器 300
15 公斤/小时、回路反应器 15 吨/小时和 GPR 10 吨/小时。

预聚合回路反应器在 56 巴的压力和 20℃ 的温度下操作。回路反应器在 55 巴的压力和 85℃ 的温度下操作。通过控制氢气进料，将在回路反应器中生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 1。

20 GPR 在 35 巴的压力和 85℃ 的温度下操作。通过控制氢气的分压将 GPR 生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 13。将 5 吨/小时的丙烯从 GPR 出口循环回回路反应器。丙烯的单程转化率为 83%。

实施例 2

25 模拟连续生产具良好冲击性能的聚丙烯均聚物的生产规模的设施。所述设施包括催化剂、烷烃、给体、丙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和两个流化床气相反应器(参见图 2)。

将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合

反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器，并同时向回路反应器送入氢气和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气和丙烯送入到第一个 GPR。

5 在进入第二个 GPR 前，将来自第一个 GPR 的聚合物减压。将乙烯和另加的丙烯送入到第二个 GPR。

在各反应器的生产率分别为：预聚合反应器 300 公斤/小时、回路反应器 15 吨/小时、第一个 GPR 10 吨/小时和第二个 GPR 6 吨/小时。

10 预聚合回路反应器在 56 巴的压力和 20℃ 的温度下操作。回路反应器在 55 巴的压力和 85℃ 的温度下操作。通过控制氢气进料将在回路反应器中生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 20。

第一个 GPR 在 35 巴的压力和 85℃ 的温度下操作。通过控制氢气的分压将第一个 GPR 生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 20。将 4.3 吨/小时的丙烯从 GPR 出口循环回回路反应器。

15 第二个 GPR 在 20 巴的压力和 70℃ 的温度下操作。通过控制氢气的分压将第二个 GPR 生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 13。将 2.7 吨/小时的丙烯从第二个 GPR 出口循环回回路反应器并将 1.6 吨/小时的乙烯循环到第二个 GPR。

实施例 3

20 模拟连续生产无规的聚丙烯聚合物的生产规模的设施。所述设施包括催化剂、烷烃、给体、丙烯和乙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和一个流化床气相反应器(GPR)。

25 将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器。向回路反应器送入乙烯、氢气和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气、乙烯和丙烯送入到 GPR。在各反应器的生产率分别为：预聚合反应器 300 公斤/小时、回路反应器 15 吨/小时和 GPR 10 吨/小时。

预聚合反应器在 56 巴的压力和 20℃ 的温度下操作。回路反应器

在 55 巴的压力和 75℃ 的温度下操作。通过控制氢气进料将在回路反应器中生产的无规聚丙烯的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 7, 并通过乙烯进料将乙烯含量调节到 3.5%(重量)。

5 GPR 在 35 巴的压力和 80℃ 的温度下操作。通过控制氢气的分压将 GPR 生产的无规聚丙烯的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 7, 并通过调节乙烯的分压将乙烯含量设定在 3.5%(重量)。将 5 吨/小时的丙烯和 33 公斤/小时的乙烯从 GPR 出口循环回回路反应器。丙烯和乙烯的单程转化率分别为 83%和 96%。

实施例 4

10 模拟连续生产具良好冲击性能和蠕变性质的聚丙烯共聚物的生产规模的设施。所述设施包括催化剂、烷烃、给体、乙烯和丙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器、闪蒸罐和两个流化床气相反应器。

15 将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器, 并同时向回路反应器送入氢气和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆送入到将丙烯和聚合物分离的闪蒸罐。

20 将来自闪蒸罐的聚合物送入到第一个 GPR。将来自闪蒸罐的丙烯在去除氢气后送入到第一个 GPR。将乙烯和另加的丙烯送入到第一个 GPR。将来自第一个 GPR 的聚合物送入到第二个 GPR。将乙烯、一些氢气和另加的丙烯送入到第二个 GPR。

在各反应器的生产率分别为: 预聚合反应器 300 公斤/小时、回路反应器 10 吨/小时、第一个 GPR 10 吨/小时和第二个 GPR 6 吨/小时。

25 预聚合反应器在 56 巴的压力和 20℃ 的温度下操作。回路反应器在 55 巴的压力和 85℃ 的温度下操作。通过控制氢气进料将在回路反应器中生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 100。

所述 GPR 在 35 巴的压力和 80℃ 的温度下操作。通过控制反应

器之间的生产量比例和闪蒸的丙烯的氢气去除效率将所述 GPR 的聚丙烯的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 0.4。通过调节乙烯的分压和控制反应器之间的生产量比例将乙烯含量设定在 2%(重量)。

5 第二个 GPR 在 20 巴的压力和 70℃ 的温度下操作。通过控制氢气的分压和通过控制反应器之间的生产量比例将第二个 GPR 生产的聚丙烯共聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 0.3。将少量的丙烯从第二个 GPR 循环回回路反应器。

实施例 5

10 模拟连续生产具良好蠕变性质的聚丙烯共聚物的生产规模的设施。所述设施包括催化剂、烷烃、给体、乙烯和丙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器、闪蒸罐和流化床气相反应器。

将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器，并同时向回路反应器中送入乙烯和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆送入到将单
15 体和聚合物分离的闪蒸罐。

将来自闪蒸罐的聚合物送入到 GPR。将来自闪蒸罐的丙烯在去除乙烯后送入到 GPR。将氢气和另加的丙烯送入到 GPR。

在各反应器的生产率分别为：预聚合反应器 300 公斤/小时、回路反应器 10 吨/小时和第一个 GPR 10 吨/小时。

20 实施例 6

使用连续运行的中试设备生产聚丙烯均聚物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

25 将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器，并同时向回路反应器送入氢气和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气和丙烯送入到 GPR。

移去来自 GPR 的聚合产物后，分离所形成的聚合物和未反应的

丙烯。

所用的催化剂是按照美国专利 5234879 制备的高度活性和立体有择的 ZN-催化剂。在送入到预聚合反应器前，将所述催化剂与三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 250, Al/Do 为 40(摩尔))接触。

将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲洗加入到预聚合反应器中。所述预聚合反应器在 51 巴压力和 20℃ 的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 7 分钟。

将预聚合的催化剂、丙烯和其它组分转移到回路反应器。所述回路反应器在 50 巴的压力和 80℃ 的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 1 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 7。

将来自回路反应器的聚合物淤浆转移到 GPR。所述 GPR 反应器在 29 巴的总压力和 21 巴的丙烯分压下操作。温度为 90℃ 并且催化剂的平均停留时间为 1 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)为 7 并且通过调节氢气的分压来控制。反应器之间的生产量比例为：预聚合反应器为 1%、回路反应器为 49%和 GPR 为 50%。催化剂生产率为每克催化剂 32 公斤聚丙烯。

实施例 7

使用连续运行的中试设备生产聚丙烯均聚物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器，并同时向回路反应器送入氢气和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气和丙烯送入到 GPR。

将形成的聚合物和未反应的丙烯在从 GPR 移出后分离。

所用的催化剂是按照芬兰专利申请 963707 制备的高度活性和立

体有择的 ZN-催化剂。在送入到预聚合反应器前，将所述催化剂与三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 250, Al/Do 为 40(摩尔))接触。

5 将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲入到预聚合反应器中。所述预聚合反应器在 53 巴压力和 20℃ 的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 7 分钟。

将预聚合的催化剂、丙烯和其它组分转移到回路反应器。所述回路反应器在 52 巴的压力和 85℃ 的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 1 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 7。

10 将来自回路反应器的聚合物淤浆转移到 GPR。所述 GPR 在 29 巴的总压力和 21 巴的丙烯分压下操作。GPR 的温度为 80℃ 并且催化剂的平均停留时间为 1 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)为 7 并且通过控制氢气的分压来调节。反应器之间的生产量比例为：预聚合反应器为 1%、回路反应器为 53%和 GPR 为 48%。催化剂生产率为每克催化剂 50 公斤聚丙烯。

实施例 8

20 使用连续运行的中试设备生产聚丙烯均聚物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器，并同时向回路反应器送入氢气和更多的丙烯。将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气和丙烯送入到 GPR。

25 将形成的聚合物和未反应的丙烯在从 GPR 移出后分离。

所用的催化剂是按照美国专利 5234879 制备的高度活性和立体有择的 ZN-催化剂。在送入到预聚合反应器前，将所述催化剂与三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 250, Al/Do

为 40(摩尔))接触。

将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲入到预聚合反应器中。所述预聚合反应器在 58 巴压力和 20℃ 的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 7 分钟。

5 将预聚合的催化剂、丙烯和其它组分转移到回路反应器。

所述回路反应器在 57 巴的压力和 80℃ 的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 2 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 375。

10 将来自回路反应器的聚合物淤浆转移到 GPR。所述 GPR 在 29 巴的总压力和 16 巴的丙烯分压下操作。反应器的温度为 80℃ 并且催化剂的平均停留时间为 2 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯均聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)为 450 并且通过控制氢气的分压和通过控制反应器间的生产量比例来调节。生产量比例调节为：预聚合反应器为 1%、回路反应器为 50%和 GPR 为 49%。

15 实施例 9

使用连续运行的中试设备生产聚丙烯无规聚合物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯和乙烯供料系统、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

20 将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气、丙烯和乙烯送入到 GPR。将形成的聚合物和未反应的丙烯在从 GPR 移出后分离。

所用的催化剂是按照美国专利 5234879 制备的高度活性和立体有择的 ZN-催化剂。所述催化剂按照芬兰专利 95387 用丙烯分批预聚合(聚丙烯/催化剂的质量比率为 10)。在送入到回路反应器前，将所述
25 预聚合的催化剂与三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 140, Al/Do 为 10(摩尔))接触。

将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲入到回路反应器中。所述回路反应器在 50 巴压力和 75℃ 的温度下操作，催化剂

的平均停留时间为 1 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 4。通过控制乙烯进料将乙烯含量控制到 3.5%(重量)。

5 将来自回路反应器的聚合物淤浆转移到 GPR。所述 GPR 反应器在 29 巴的总压力和 21 巴的丙烯分压下操作。GPR 的操作温度为 80℃并且催化剂的平均停留时间为 1.5 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)通过控制氢气的分压调节到 4。乙烯含量通过控制乙烯分压调节到 3.5%(重量)。反应器之间的生产量比例为：回路反应器为 55%和 GPR 为 45%。

10 实施例 10

使用连续运行的中试设备生产聚丙烯无规聚合物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯和乙烯供料系统、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

15 将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自回路反应器的聚合物淤浆及另加的氢气和丙烯送入到 GPR。将形成的聚合物和未反应的丙烯在从 GPR 移出后分离。

所用的催化剂是按照美国专利 5234879 制备的高度活性和立体有择的 ZN-催化剂。所述催化剂按照芬兰专利 95387 用丙烯分批预聚合(聚丙烯/催化剂的质量比率为 10)。在送入到回路反应器前，将所述
20 预聚合的催化剂与三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 135, Al/Do 为 10(摩尔))接触。

将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲入到回路反应器中。所述回路反应器在 50 巴压力和 75℃的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 1 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 0.2。通过控制乙
25 烯进料将乙烯含量调节到 3.5%(重量)。

将来自回路反应器的聚合物淤浆转移到 GPR。所述 GPR 反应器在 29 巴的总压力和 21 巴的丙烯分压下操作。GPR 的操作温度为 80

℃并且催化剂的平均停留时间为 1.5 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)通过控制氢气的分压调节到 3。乙烯含量通过调节反应器间的生产量比率设定到 1.8%(重量)。所需的乙烯含量在回路反应器为 40%和 GPR 为 60%的生产量比例下获得。

5 所述预聚合反应器在 56 巴的压力和 20℃的温度下操作。回路反应器在 55 巴的压力和 75℃的温度下操作。在回路反应器中生产的无规聚丙烯的 MFR(2.16 kg, 230℃)低于 0.1 并且乙烯含量通过控制乙烯进料而调节到 3.5%(重量)。

所述 GPR 反应器在 35 巴的压力和 80℃的温度下操作。通过控制氢气分压将所述 GPR 生产的聚丙烯共聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 0.3。通过调节反应器之间的生产量比例将乙烯含量设定在 1.8%(重量)。

从闪蒸气体回收回路反应器出口的乙烯并循环回回路反应器。将 GPR 出口的丙烯回收并在除去氢气后送到回路反应器。丙烯和乙烯的单程转化率分别为 83%和 84%。

实施例 11

使用连续操作的中试设备来生产具良好冲击性能和蠕变性质的聚丙烯共聚物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯和乙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和两个流化床气相反应器(GPR)。

20 将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送入到回路反应器，并同时向回路反应器送入氢气、乙烯和另加的丙烯。

将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的氢气和丙烯送入到第一个 GPR。将来自第一个 GPR 的聚合物送入到第二个 GPR。将乙烯、一些氢气和另加的丙烯送入到第二个 GPR。将形成的聚合物和未反应的丙烯在从第二个 GPR 排出后分离。

所用的催化剂是按照美国专利 5234879 制备的高度活性和立体有择的 ZN 催化剂。在送入到预聚合反应器前，将所述催化剂与三乙基

铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 150, Al/Do 为 10(摩尔))接触。

5 将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲入到回路反应器中。所述预聚合反应器在 51 巴压力和 20℃ 的温度下操作, 催化剂的平均停留时间为 7 分钟。

所述回路反应器在 50 巴的压力和 75℃ 的温度下操作并且催化剂的平均停留时间为 1 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 7。通过控制乙烯进料将乙烯含量调节到 3.5%(重量)。

10 将来自回路反应器的聚合物淤浆转移到第一个 GPR。第一个 GPR 反应器在 29 巴的总压力和 21 巴的丙烯分压下操作。其操作温度为 80℃ 并且催化剂的平均停留时间为 1.5 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)通过控制氢气的分压调节到 10。乙烯含量通过调节反应器间的生产量比率设定到 2%(重量)。

15 将来自第一个 GPR 的聚合物转移到第二个 GPR。第二个 GPR 在 10 巴的总压力和 7 巴的单体分压下操作。其操作温度为 80℃ 并且催化剂的平均停留时间为 1.5 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯共聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)通过控制氢气的分压调节到 7。乙烯含量通过调节乙烯的分压和通过控制反应器间的生产量比率设定到 10%(重量)。

20 在预聚合反应器为 1%、回路反应器为 40%、第一个 GPR 为 40% 以及第二个 GPR 为 19% 的生产量比例下获得所需的性质。

实施例 12

25 使用连续运行的中试设备生产非常柔软的聚丙烯共聚物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯和乙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送到回路反应器并同时向回路反应器中送入氢

气、乙烯和另加的丙烯。

将来自回路反应器的聚合物淤浆和另加的乙烯、氢气和丙烯送到 GPR。将形成的聚合物和未反应的单体在从 GPR 移出后分离。

5 所用的催化剂是按照美国专利 5234879 制备的高度活性和立体有择的 ZN 催化剂。在送入到预聚合反应器前，将所述催化剂与三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 150, Al/Do 为 10(摩尔))接触。

10 将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲入到回路反应器中。所述预聚合反应器在 51 巴的压力和 20℃ 的温度下操作并且催化剂的平均停留时间为 7 分钟。

所述回路反应器在 50 巴压力和 75℃ 的温度下操作，催化剂的平均停留时间为 1 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 4。通过控制乙烯进料将乙烯含量调节到 3.8%(重量)。

15 将来自回路反应器的聚合物淤浆转移到第一个 GPR。第一个 GPR 反应器在 29 巴的总压力和 21 巴的丙烯分压下操作。其操作温度为 80℃ 并且催化剂的平均停留时间为 1.2 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)通过控制氢气的分压调节到 2.5。乙烯含量通过调节反应器间的生产量比率和乙烯的分压而设定到 8%(重量)。

20 所需的性质在预聚合反应器为 1%、回路反应器为 45%和 GPR 为 55%的生产量比例下获得。

来自所述 GPR 的聚合物可转移到另一个 GPR 中，通过在第二个 GPR 中具有更高的乙烯分压而生产出更软的聚丙烯共聚物。

25 实施例 13

使用连续运行的中试设备生产具良好蠕变性质的聚丙烯共聚物。所述设备包括催化剂、烷烃、给体、丙烯和乙烯供料系统、预聚合反应器、回路反应器和流化床气相反应器(GPR)。

将催化剂、烷烃、给体和丙烯送入预聚合反应器。将来自预聚合反应器的聚合物淤浆送到回路反应器并同时向回路反应器中送入氢气和另加的丙烯。

5 将来自回路反应器的聚合物淤浆送到将单体和聚合物分离的闪蒸罐中。将来自闪蒸罐的聚合物送到 GPR。将来自闪蒸罐的丙烯在除去氢气后送到 GPR。将乙烯、另加的氢气和另加的丙烯送到 GPR。

所用的催化剂是按照美国专利 5234879 制备的高度活性和立体有择的 ZN-催化剂。在送入到预聚合反应器前, 将所述催化剂与三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)(Al/Ti 比率为 140, Al/Do 为 10(摩尔))接触。

将所述催化剂按照美国专利 5385992 进料并用丙烯冲入到回路反应器中。所述预聚合反应器在 51 巴的压力和 20℃ 的温度下操作并且催化剂的平均停留时间为 7 分钟。

15 所述回路反应器在 50 巴压力和 75℃ 的温度下操作, 催化剂的平均停留时间为 1 小时。通过控制氢气进料将回路反应器中生产的聚丙烯无规聚合物的 MFR(2.16 kg, 230℃)调节到 10。

所述 GPR 反应器在 29 巴的总压力和 16 巴的丙烯分压下操作。其操作温度为 80℃ 并且催化剂的平均停留时间为 1.1 小时。所述 GPR 生产的聚丙烯共聚物的 MFR(2.16 kg, 230℃)通过控制氢气的分压和通过控制反应器间的生产量比例而调节到 5。乙烯含量通过控制反应器间的生产量比率和乙烯的分压而调节到 3.5%(重量)。

所需的性质在预聚合反应器为 1%、在回路反应器为 40%和在 GPR 为 59%的生产量比例下获得。

25 可将来自 GPR 的聚合物转移到另一个 GPR 中, 通过第二个 GPR 中更高的乙烯分压而生产出具有更好冲击性质的聚丙烯共聚物。

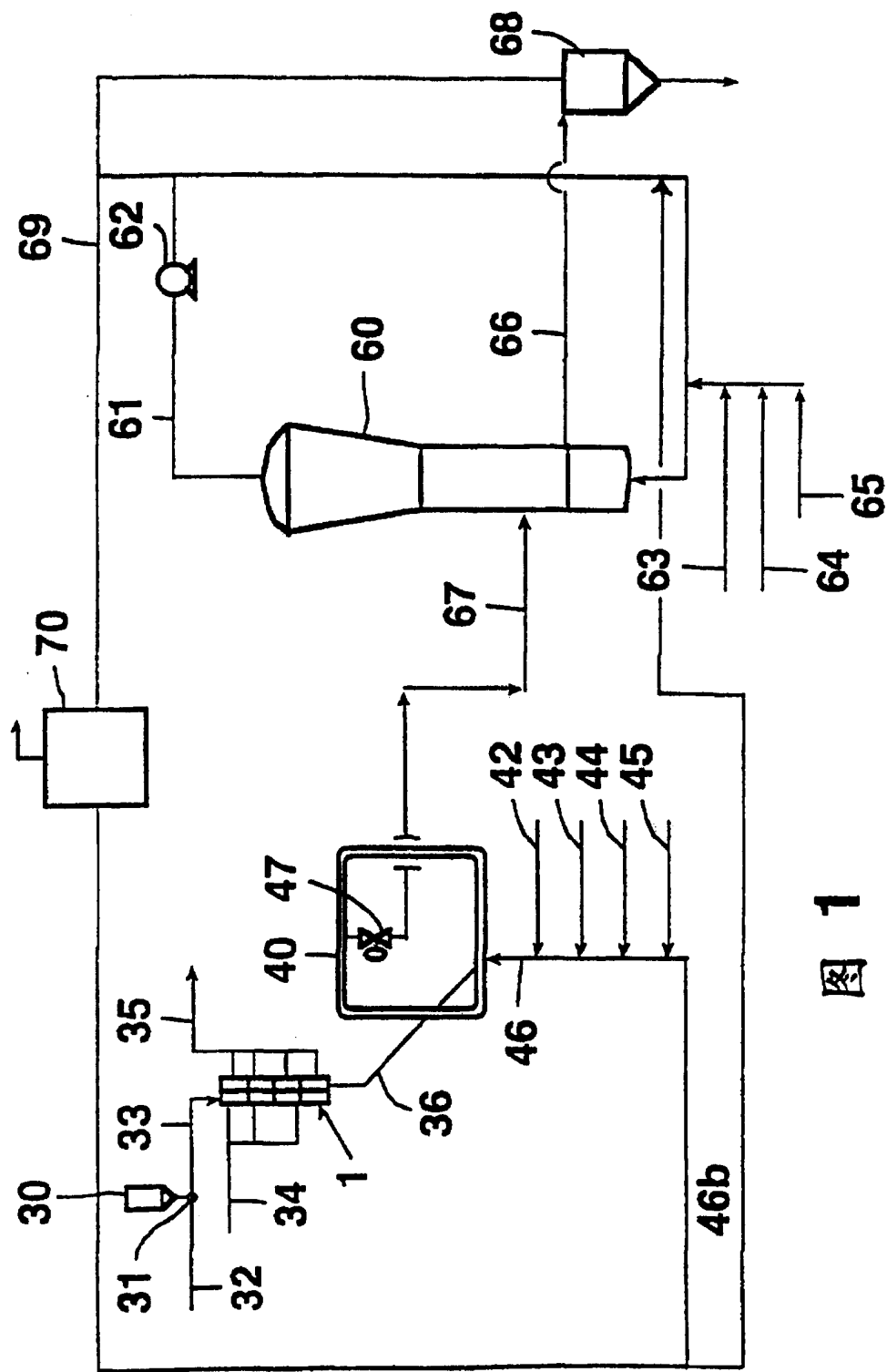


图 1

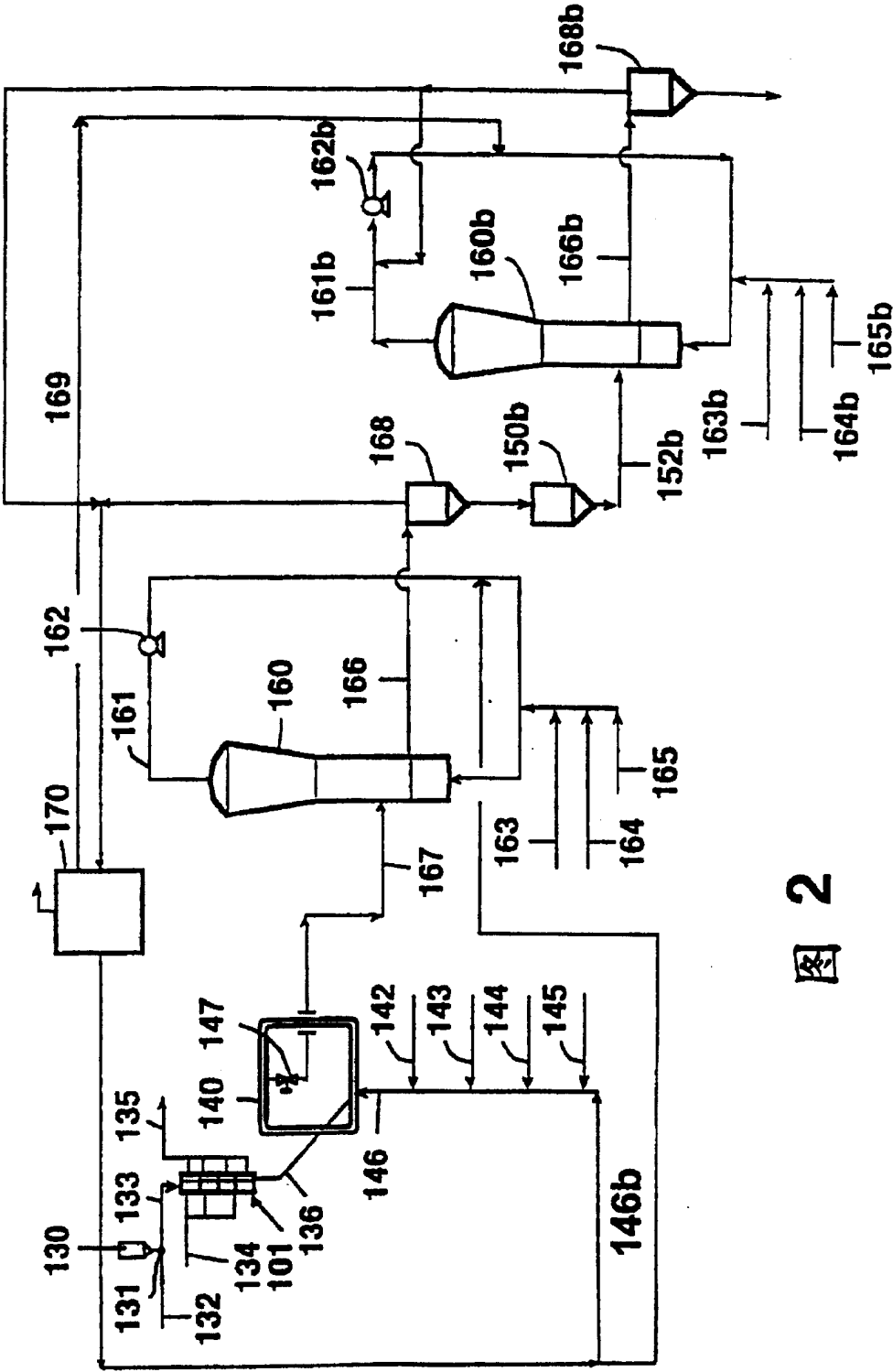


图 2