



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98808293.4

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155639C

[22] 申请日 1998.6.24 [21] 申请号 98808293.4

[30] 优先权

[32] 1997.6.24 [33] FI [31] 972726

[86] 国际申请 PCT/FI1998/000553 1998.6.24

[87] 国际公布 WO1998/058975 英 1998.12.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.18

[71] 专利权人 波利亚里斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 A·哈林 K·阿拉斯塔洛

E·科尔霍南 J·基维莱

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 5 页 说明书 37 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制备丙烯均聚物和共聚物的方法和设备

[57] 摘要

在此介绍一种制备丙烯均聚物和共聚物的方法和设备,它包括将丙烯任选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,在升高的温度和压力下,在一种催化剂的存在下聚合,包含未反应单体的至少一个淤浆反应器的聚合产物被导入到第一个气相反应器而基本上没有未反应单体循环到所述淤浆反应器。因为气相反应器床材料直接得自回路反应器,本发明提供了快速启动。

1. 一种制备丙烯均聚物或共聚物的方法，包括将丙烯任选与共聚单体在一种催化剂的存在下，在 40-110℃ 的升高的温度和 3000-
5 10000kPa 压力下，在至少一个淤浆反应器，和在 50-115℃ 的升高的温度和 1000-4000kPa 压力下，在至少一个气相反应器中聚合，包含未反应单体的至少一个淤浆反应器的聚合产物被直接导入到第一个气相反应器中，基本上没有将未反应的单体循环到所述淤浆反应器中。
2. 按照权利要求 1 的方法，其中所述淤浆反应器的聚合产物包括
10 选自聚丙烯、丙烯共聚物和聚丙烯与丙烯共聚物的混合物的聚合物质。
3. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中所述淤浆反应器包括一个回路反应器并且其中在反应介质中丙烯的浓度超过 60 重量 % 以及所述产物形成颗粒物形式。
- 15 4. 按照权利要求 1 的方法，其中所述淤浆反应器在 60℃ 到 80℃ 的温度下操作，用于制备无规或三元共聚物。
5. 按照权利要求 1 的方法，其中所述淤浆反应器在 80℃ 到反应介质的临界温度的温度下操作。
6. 按照权利要求 1 的方法，其中所述淤浆反应器在高于反应介质的
20 临界温度和低于聚合物的软化温度下操作。
7. 按照权利要求 1 的方法，其中所述淤浆反应器在 3500 到 10000kPa 的压力下操作。
8. 按照权利要求 1 的方法，其中所述聚合产物经直接管道从淤浆反应器导入到第一个气相反应器。
- 25 9. 按照权利要求 1 的方法，其中聚合产物的反应介质在聚合产物被送入到第一个气相反应器前被蒸发。
10. 按照权利要求 9 的方法，其中聚合产物直接经一通过蒸汽加热用以提供至少一部分蒸发反应介质所需的能量的套层管线从淤浆反

应器导入到第一个气相反应器中。

11. 按照权利要求 1 的方法, 其中送到第一个气相反应器中的聚合产物包含含有 2-16 重量%的共聚单体的共聚物。

12. 按照权利要求 11 的方法, 其中附加的共聚单体被加入到第一个气相反应器中与从淤浆反应器导入到所述第一个气相反应器的聚合产物共聚。

13. 按照权利要求 12 的方法, 其中所述共聚单体含量被提高到高至 20 重量%。

14. 按照权利要求 1 的方法, 其中在第一个气相反应器中的聚合在没有附加的单体进料的情况下进行。

15. 按照权利要求 1 的方法, 其中聚合产物从气相反应器回收。

16. 按照权利要求 15 的方法, 其中来自第一个气相反应器的聚合产物是第二种聚合产物, 将该产物在附加的共聚单体的存在下进行再次的共聚合步骤, 以提供第三种聚合产物。

17. 按照权利要求 16 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。

18. 按照权利要求 16 或 17 的方法, 其中将所述第三种聚合产物进行再次的共聚合步骤, 以提供第四种聚合产物。

19. 按照权利要求 18 的方法, 其中进一步的共聚合反应在与第二个气相反应器串联布置的第三个气相反应器中进行。

20. 按照权利要求 18 的方法, 其中第二种聚合物在至少一个另外的反应器中经历了至少再一次的共聚反应。

21. 按照权利要求 1 的方法, 其中至少部分未反应的单体从第二和/或第三个气相反应器中回收并循环回前面的气相反应器中。

22. 按照权利要求 1 的方法, 其中未反应的单体从第一个气相反应器回收并循环回所述气相反应器。

23. 按照权利要求 1 的方法, 其中未反应的单体从第一个气相反应器回收并循环回所述淤浆反应器。

24. 按照权利要求 1 的方法, 其中一部分未反应的单体从第一个气相反应器回收并循环回所述淤浆反应器。

25. 按照权利要求 24 的方法, 其中所循环的单体的量包括淤浆反应器进料中单体量的 1-65 重量%。

5 26. 按照权利要求 1 的方法, 其中淤浆反应器的生产率为淤浆反应器和第一个气相反应器总生产率的 10-70 重量%。

27. 按照权利要求 26 的方法, 其中所述生产率为 20-65 重量%。

28. 按照权利要求 27 的方法, 其中所述生产率为 40-60 重量%。

29. 按照权利要求 1 的方法, 其中在至少一个反应器中氢气被用作摩尔质量调节剂。
10

30. 按照权利要求 1 的方法, 其中所用的催化剂在送入到所述处理过程前被预聚合。

31. 一种制备丙烯均聚物或共聚物的方法, 它包括下列步骤:

15 -将丙烯任选与共聚单体在一种催化剂的存在下, 在 40-110°C 的升高的温度和 3000-10000kPa 的压力下, 在至少一个淤浆反应器中聚合以生产第一种包含丙烯聚合物和未反应单体的聚合产物,

 -回收聚合物和未反应的单体,

 -将聚合物送到至少一个气相反应器中,

 -将基本上所有的未反应单体送到所述气相反应器中,

20 -将聚合物与未反应的单体在所述气相反应器中聚合以生产第二种包括丙烯聚合物和气相组分的聚合产物, 和

 -回收丙烯聚合物。

32. 按照权利要求 31 的方法, 其中所述丙烯聚合物被送到另一个气相反应器中进行共聚。

25 33. 按照权利要求 31 或 32 的方法, 其中在至少一个反应器中氢气被用作摩尔质量调节剂。

34. 按照权利要求 31 的方法, 其中在气相中的聚合在基本上没有附加的单体进料的情况下进行。

35. 按照权利要求 31 到 34 中任一项的方法, 其中第一次聚合产物被导入到闪蒸罐以降低其压力以及分离气态产物, 未反应的单体从所述气态产物中回收并且被导入到气相反应器中。

36. 按照权利要求 35 的方法, 其中从所述气态产物分离氢气和/或惰性烃类。

37. 按照权利要求 36 的方法, 其中氢气和/或惰性烃类通过膜或汽提分离。

38. 制备丙烯均聚物和共聚物的装置, 它包括:

-至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器, 串联布置形成一级联, 和

-一根互连至少一个淤浆反应器与至少一个气相反应器的管道, 用于将聚合物和基本上所有来自淤浆反应器的未反应单体直接导入到气相反应器中。

39. 按照权利要求 38 的装置, 其中没有用于将未反应的单体循环回同一反应器的连接淤浆反应器的管道。

40. 按照权利要求 38 或 39 的装置, 其中至少一个气相反应器配有互连所述气相反应器与至少一个淤浆反应器以供循环未反应单体的管道。

41. 按照权利要求 38 到 40 中任一项的装置, 其中所述互连淤浆反应器与气相反应器的管道包括一带夹层管线。

42. 按照权利要求 41 的装置, 其中所述管道配有蒸汽加热设备。

43. 制备丙烯均聚物和共聚物的装置, 它包括:

-至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器, 串联布置以形成一级联,

-一个用于将聚合物与包含未反应单体和挥发性化合物的反应介质分离的闪蒸罐, 所述罐具有一个聚合产物的进口和一个聚合物的出口和一个反应介质的出口,

-用于将挥发性化合物从反应介质中分离的分离设备, 所述分离设

备具有一个反应介质的进口、一个反应介质的出口和一个挥发性化合物的出口，

- 互连至少一个淤浆反应器与闪蒸罐进口的第一根管道，
- 互连聚合物出口与至少一个气相反应器的第二根管道，
- 5 -互连反应介质出口与分离设备进口的第三根管道，和
- 互连来自分离设备的反应介质出口与气相反应器的第四根管道。

制备丙烯均聚物和共聚物的方法和设备

5 发明背景

发明领域

本发明涉及丙烯的聚合。具体地说，本发明涉及一种在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的均聚物和共聚物的方法。本发明也涉及一种制备丙烯的均聚物和共聚物的设备。

相关技术的说明

在本领域已知有大量的制备丙烯均聚物和共聚物的方法。因此，例如当一种常规的载体上的高收率催化剂 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ 用于聚合时，可使用众多不同的淤浆和气相方法。本体方法是一种淤浆法，其中反应在纯的单体或在包含 60%(重量)以上单体的反应介质中进行。本体方法的主要优点来自于由于聚合在液态单体中进行带来的高催化剂活性。这意味着要获得工业上可接受的催化剂生产率(以每克催化剂的聚合物公斤数来表示)只需在反应器有短的停留时间。在反应器中短的停留时间意味着与例如流化床气相反应器相比其反应器可以用小的尺寸。小的反应器尺寸导致反应器中较低的聚合物存料量而加速了不同产物之间的转变。

气相方法因为其聚合在气态单体中进行而具有较低的活性。这导致较长的停留时间，因而增加了反应器尺寸并因此所需的聚合物存料量导致较慢的等级转变。另一方面，特别是由于较低的未使用单体的循环导致的较低的回收设备投资费用而使气相方法的投资费用较低(没那么复杂)。气相方法的另一优点是可以制备高共聚用单体含量的产物。还有一个优点是气相方法由于其比本体方法更低的单体存料量和更低的压力而具有更好的固有安全性。

为了吸取淤浆本体方法和气相方法的不同的特征方面的优点并克服其缺点，现有技术提出了本体和气相的组合方法。

对于氯乙烯的聚合来说，已经有人提出了一种淤浆/气相反应器级联，其第一个反应器是回路反应器，回路反应器的聚合物内容物
5 用沉降管浓缩并导入本身为流化床反应器的第二个反应器中。这可参照美国专利 3622553。聚合在流化床继续进行。为了减少转移到气相反应器中的反应介质，在回路中断续地使用沉降管构成出口管。

美国专利 4740550 公开了可在超临界条件下操作的在回路反应器中的丙烯的聚合。回路反应器的产物被导入到继续进行反应的气相
10 反应器。在进入气相前，回路反应器聚合产物的料末部分被去除并且被全部或部分地循环回到回路反应器。与料末一起，一部分来自气相反应器的未反应单体被直接循环到第一级回路反应器。

美国专利 4740550 的主要目标是提供一种通过将均聚物以窄的停留时间分布送到嵌段共聚阶段来制备高质量嵌段共聚物的方法。所
15 公开的方法包括下列阶段：在本体回路反应器中的第一级均聚、在第一和第二级之间的料末去除旋风分离、在气相反应器中的第二级均聚和在另一个气相反应器中的终耐冲击共聚。

伴随着美国专利 4740550 方法的一个问题是如果从第一级回路反应器出口管去除的料末被循环回到回路反应器，就存在回路反应器
20 最终被失活的废催化剂或稍微聚合的废料末充满的危险。另一方面，如果该料末流的一部分与来自最后反应器的产物混合，就可能导致终产物不均匀的问题。还有如果如美国专利 4740550 也提出的那样该料末流的一部分单独收集并且与分开的均聚物产物混合，就会导致操作复杂和经济上不可接受。正如将在本发明的详细说明中讨论
25 的，我们已经发现高质量的耐冲击共聚物可用两级均聚后接着耐冲击共聚步骤来制备，其中在第一级或第二级均聚后没有进行料末去除和循环。

本发明的一个主要目标是通过反应器的特定排序和通过选择每个

反应器的相对生产量来尽可能降低循环量。该想法明显不是美国专利 4740550 的目标。这一点在该发明的详细说明和实施例中进一步澄清。

5 对于烯烃的聚合来说, 已知有一种方法, 其第一反应在液相中进行, 第二反应则在没有液体的存在下进行(参见英国专利 1532231)。

也有人提出了用于乙烯聚合的两步法。参见美国专利 4368291。

WO 88/02376 提出了与气相方法相连的淤浆预聚合。

10 EP-A 0560312 和 EP-A 0517183 提出了一种制备聚烯烃的气相方法, 其中使用了球形的特定催化剂。这种催化剂使用 5 份以上的聚合物和 1 份催化剂在回路反应器中预聚合, 其量高达总生产量的 10%(重量)。

15 日本专利申请(公开特许公报)58/065710、01/263107 和 03/084014 描述了包括淤浆反应器和气相反应器的组合的装置中丙烯-乙烯嵌段共聚物的制备。来自淤浆反应器的聚合物淤浆被送入安装在丙烯聚合器之间的分级系统并且含粗颗粒的淤浆被送入闪蒸器进行气体分离, 然后聚合物被送入乙烯-丙烯共聚器, 同时含料末的淤浆被送回到淤浆器。

20 分别伴随着本体方法和气相方法的一些缺点通过所建议的现有技术组合方法加以避免。但是, 其没有一种满足了由工业生产布局决定的适用性和低生产费用的要求。大量未反应的单体从第二级反应器循环回到第一级淤浆(本体)反应器增加了投资和生产费用并阻碍了在两个反应器中反应介质组成的独立控制。

本发明概述

25 本发明的一个目标是消除单反应器和多反应器方法的现有技术存在的问题以及提供一种制备丙烯(和其它 α -烯烃)的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丙烯的宽范围的不同均聚物和共聚物产物的高度通用的方法。

本发明的第三个目标是提供一种制备丙烯的均聚物和共聚物的新装置。

5 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。

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)。丙烯均聚物和共聚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
10 应器中，其中极少或没有单体循环回淤浆反应器中。

在所述淤浆反应器和第一气相反应器的组合中制备的均聚物或共聚物是均相即互溶的，任何橡胶状组分后加入。

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，并且包括聚合产物
15 和含未反应单体的反应介质的所述淤浆反应器的内容物被直接导入到气相反应器流化床中。

按照本发明的又一方面，至少一个淤浆反应器的反应产物通过降低其压力而蒸发掉挥发性组分来进行产物分离。产物分离操作的固体物质被送到气相反应器。包括未反应单体的蒸发的反应介质与其它挥发性组分分离后也被送到气相反应器，而存在的氢气和惰性烃类(例如低级链烷烃)则被除去。所分离的流可在另外的反应器如作为代替氢气进料的富氢气流使用，或者可将氢气回收用于其它用途。
20

所述装置包括一个反应器级联，它由与至少一个气相反应器串联连接的至少一个淤浆反应器以及用于将基本上所有未反应的单体从淤浆反应器导入气相反应器的连接所述一个淤浆反应器和所述一个气相反应器互连管道所形成。
25

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。

本发明装置的特征在于权利要求 37 的特征部分中的所述内容。

5 本发明有众多重要的优点。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的气相反应器中消耗。这由于少量气体随聚合产物排出的气相操作方面的原因而成为可能。在所述级联中回路反应器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。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的产品。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。

10 此外，下面图 3 所示的一种优选的实施方案(包括在回收的单体被送到气相反应器前进行轻组分的分离)使得其可以独立地分别控制在淤浆反应器和气相反应器中的反应条件，从而提供了聚合物“合金”制备的最大灵活性。

总之，可通过本发明提供：

- A. 一种制备标准和新的丙烯均聚物和共聚物的方法；
- B. 一种极少或没有单体循环回到第一级反应器的低耗生产的方法；
- 20 C. 一种与现有最好工艺相当或更低耗的制备标准均聚物、丙烯-乙烯无规共聚物和丙烯-乙烯耐冲击共聚物品种的方法；
- D. 一种以没有显著高于现有最好工艺进行相应标准级生产的费用或以与现有最好工艺进行相应标准级生产相当的费用制备新的丙烯均聚物、丙烯- α -烯烃无规共聚物、丙烯-乙烯- α -烯烃三元共聚物和丙烯-乙烯(α -烯烃)耐冲击共聚物品种的方法；
- 25 E. 一种通过直接进料综合了第一级的高生产率、快速动态特性和紧凑型反应器尺寸与第二级的高单程转化率、产物和停留时间灵

活性和进料单体蒸发能力的方法；

F. 一种结合了一个第三级耐冲击共聚反应器并且还配有能将来
自第二级的可能过量氢气在第三级前除去的、在第二级和第三级之
间的产物传送系统的如 E 中所述的方法；

5 G. 一种可以制备具有宽的摩尔质量分布和/或高的共聚用单体含
量的新聚合物品种的如 E 中所述的方法；

H. 一种可以制备具有宽的摩尔质量分布和/或高的共聚用单体含
量的新聚合物品种的如 F 中所述的方法；

10 I. 一种经分离单元将第一级的高生产率、快速动态特性和紧凑
型反应器尺寸与第二级的高单程转化率、产物和停留时间灵活性以
及进料单体蒸发能力相结合的方法；

J. 一种结合了一个第三级耐冲击共聚反应器并且还配有将来自
第二级的可能过量氢气在第三级前除去的、在第二级和第三级之间
的产物传送系统的如 I 中所述的方法；

15 K. 一种可很大程度上独立地控制反应器的组成而可制备相当新
的聚合物品种的如 I 中所述的方法；

L. 一种可很大程度上独立地控制反应器的组成而可制备相当新
的聚合物品种的如 J 中所述的方法；和

20 M. 一种按上述目标任一项所述的方法，其中为了提高生产率、
改善热去除和提供紧凑型反应器尺寸而将第一级反应器在高温或超
临界温度下操作。

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；

图 2 是本发明第二个优选的实施方案的工艺流程示意图；

25 图 3 是本发明第三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

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，诸如连续或简单的批量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。

- 5 “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”表示高于已知相对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
10 合物粉末的形态会受损失。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。

- 15 “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下一级气相反应器的流化床中的方法。

“间接进料”是指其中聚合产物经一反应介质分离单元并且反应介质作为来自分离单元的气体的将淤浆反应器的内容物送入到气相
20 反应器流化床中的一种方法。在反应介质进入气相前，一些组分如氢气可用各种技术手段诸如膜全部或部分地除去。

“分离单元”是指一些轻组分如氢气或任选的氮气可用各种技术手段诸如膜、蒸馏、汽提或排出冷凝全部或部分地与单体分离的单元操作。

- 25 “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 30%(重量)、优选低于 20%(重量)、特别是 0%(重量)的淤浆反应器进料单体循环回到淤浆处理中。相反，在常规方法

中，一般 50%(重量)或以上的淤浆处理进料被循环回到淤浆反应器中。

总体方法

5 本发明涉及一种多级方法，它包括含至少一个淤浆反应器的本体反应区和含至少一个气相反应器的气相反应区。所述气相反应区以级联形式布置在至少一个淤浆反应器后极少或没有单体循环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。所述淤浆就这样导入到气相反应区，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回路反应器。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蒸发，可任选将淤浆反应器和气相反应器之间的管线加热。

15 在间接进料到气相反应器的过程中，淤浆反应器的内容物被首先导入到反应介质分离单元。聚合物从所述分离单元导入到气相反应区流化床中。从分离单元的排出气以气体形式导入到气相反应器。但是，在进入气相前排出气用各种技术手段例如膜或汽提完全或部分地去除如氢气。或者可将排出气冷凝，以及任选在液态单体被送到气相反应器前将氢气或其它轻组分去除。气态单体可被送到气相反应器中的任何合适的位置如反应器循环管线，或者直接导入到反应器中。液态单体可任选送入到分布板上方的聚合物床，例如送入到粉末进料管线或送入到在循环冷却器前面或后面的循环管线中。

20 所述反应在气相反应器中继续进行。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。

在双反应器操作中，离开具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，以及较重的情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气相反应器。

5 在三反应器操作中，离开第一个具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第一个气相反应器。一般轻质情性物质如甲烷和乙烷，以及较重的情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气相反应器。

10 任选在三反应器操作中，离开第一个具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。

在三反应器操作中，离开第二个具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第二个气相反应器，部分在
15 纯化步骤后循环回到第二个气相反应器。一般轻质情性物质如甲烷和乙烷，以及较重的情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。

20 所述聚合产物通过使用催化剂来获得。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，其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
25 的形式浸渍于载体上。

均聚物的聚合温度至少为 80℃，共聚物的聚合温度至少为 60℃并优选为至少 65℃。淤浆反应器在至少 35 巴至高达 100 巴的升高的压力下操作并且气相反应器在至少 10 巴至高达到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例如芬兰专利申请 954814 中所述的高于临界温度和压力下操作。

5 将丙烯和任选一种或多种其它的 C_2 到 C_{16} 烯烃例如乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯，二烯烃或环烯烃在串联连接的多个聚合反应器中分别进行聚合和共聚。任选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。

所需的丙烯均聚物或共聚物可从闪蒸器或从气相反应区的产物排放罐回收。

催化剂

10 聚合产物通过使用催化剂获得。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。

15 所用的优选的催化剂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，所述催化剂还优选任何在升高的温度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。

20 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。

25 可用于本发明方法中的一种催化剂体系可通过卤化镁化合物与四氯化钛和一种内给体的反应来制备。所述卤化镁化合物例如选自氯化镁、氯化镁与低级醇的配合物和其它氯化镁的衍生物。 $MgCl_2$ 可这样使用或者通过用含 $MgCl_2$ 的溶液或淤浆填充硅石的孔来将其与硅石混合。所用的低级醇可优选甲醇或乙醇，特别优选乙醇。

用于催化剂前体(procatalyst)制备的钛化合物优选为具有钛的 3 或 4 氧化态的有机或无机钛化合物。其它过渡金属化合物诸如钒、

锆、铪、钼和钨的化合物也可使用或者与钛化合物相混合。所述钛化合物通常为卤化物或卤氧化物、有机金属卤化物或纯的金属有机化合物(其中只有有机配位体与过渡金属连接)。特别优选的是卤化钛、特别是 TiCl_4 。优选意味着用 TiCl_4 进行催化剂载体处理的钛酸盐以两个或三个步骤来进行。

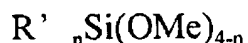
所用的邻苯二甲酸酯的烷氧基包括至少五个碳原子, 优选至少 8 个碳原子。因此, 可使用例如邻苯二甲酸丙基己基酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬(dionyl)酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二(十一烷)酯、邻苯二甲酸二(十三烷)酯或邻苯二甲酸二(十四烷)酯。邻苯二甲酸酯和卤化镁的摩尔比率优选为约 0.2。

通过上述方法制备的催化剂与有机金属助催化剂和外给体一起使用。所述外给体具有通式:



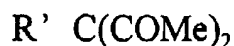
其中 R 和 R' 可以相同或不同, 并且独立地代表一个线性、分支或环状的脂族基团或芳香基团。所述脂族基团可以为饱和或不饱和。作为适用的线性 C_{1-12} 烃类的例子, 可提及的有甲基、乙基、正丙基、正丁基和正辛基。饱和的分支 C_{1-8} 烷基的例子有异丙基、异丁基、异戊基、叔戊基和新戊基。含 4 到 8 个碳原子的环状脂族基团的例子有环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基。在所述式中, n 为一个 0 到 3 的整数, m 为一个 0 到 3 的整数并且 n+m 为 1 到 3。

“强配位给体”是指在烷基铝和 TiCl_4 的存在下与催化剂表面、主要是与 MgCl_2 表面形成较强配合物的给体。所述给体组分是以强的对催化剂表面的配合亲和力和空间上大且保护性的烃基(R')为特征的。一般这种给体具有结构:



其中 R' 为分支的脂族基团或环状基团或芳香基团, n 为 1 或 2 并优选 2。[Makromol Chem. 192(1991) 2857-2863 页, Härkönen 等]这种给体的使用将得到高度全同立构的聚丙烯。

另一类这种给体是 1,3-二醚类



其中 R' 是分支的脂族基团或环状基团或芳香基团。

一般对所有给体来说, 与 $MgCl_2$ 的强配位需要 2.5-2.9Å 的氧-氧距离。[Macromol. Symp. 89, (1995) 73-89 页, Albizzati 等]

5 具体地说, 所述外给体选自二环戊基二甲氧基硅烷和二叔丁基二甲氧基硅烷。

一种有机铝化合物被用作助催化剂。所述有机铝化合物优选选自三烷基铵、二烷基氯化铝和烷基铝倍半氯化物。

10 芬兰专利申请 974621、974622、9746123 及 PCT/FI 97/00191 和 PCT/FI 97/00192 公开了可任选用于本发明的一种催化剂。

可任选使用能催化高、低或中等摩尔质量产物的任何金属茂催化剂。所述金属茂催化剂的氢气敏感性可以直到与 Ziegler-Natta 催化剂的敏感性不同的水平, 就是说在反应器中可使用不同的氢气浓度。

15 所述金属茂催化剂包括浸渍于具最大内孔体积的多孔载体中的金属茂/活化剂反应产物。催化剂配合物包括一种一般为桥连的配位体和一种 IVA...VIA 族的过渡金属(所述催化金属一般为一种卤化物)和烷基铝。所述配位体可属于环状或杂环的取代或未取代的化合物如环戊二烯基化合物、茛类或者其它任何能控制所述催化剂立体选择性的
20 大体积化合物(特别是当配位体以硅烷或其它化学键桥连在一起时)。所述活化剂选自水和烷基铝如三甲基铝、三乙基铝和三叔丁基铝的衍生物或能活化所述配合物的另一种化合物。将金属茂/活化剂反应产物、能溶解这种反应产物的溶剂和一种多孔载体相互接触, 将溶剂去除并将多孔载体用所述金属茂/活化剂反应产物浸渍, 其最
25 大量相当于载体的孔体积, 参见国际 PCT 申请 PCT/FI 94/00499。

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。

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。一般约 1 份催化剂用于最多 4 份聚合物。

5 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

10 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。

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主体或淤浆中操作的连续的或简单的批量搅拌釜反应器或回路反应器并且聚合物在反应器中以颗粒形式形成。主体是指包括至少 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主体回路反应器, 所述气相反应器优选为具机械搅拌器的流化床型反应器。

15

在所述处理中的任何反应器均可以在超临界聚合反应条件下操作。

20

当容许单体循环回淤浆反应器时, 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, 当不需要循环回淤浆反应器时, 在淤浆反应器中的生产量少于或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浆反应

25

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，

5 -从第一反应区回收第一次聚合产物和反应介质，

-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
10 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

-用一种或多种单体预聚合催化剂，

15 -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，

-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
20 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。

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
25 应器中。作为摩尔质量调节剂，氢气也可与这些组分一起按获得所需聚合物的摩尔质量的需要量送入到所述反应器中。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。

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从下面反应器循环的单体(如果存在)、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。

5 回收部分设计用来回收丙烯和乙烯并将回收的组分循环到第一级气相反应器、第二级气相反应器和/或回路反应器。回收部分的另一特征是用于去除对催化剂有毒的轻杂质(如 CO)、惰性组分(甲烷、乙烷、氮气等)和用于去除丙烷、重烃类、助催化剂和低聚物。

10 本发明的一个目标是减少需要循环的未反应单体的量。所述目标通过反应器的特定排序以及通过按所述目标选择每个反应器生产聚合物的相对量来达到。其优点有两个方面:回收部分的投资和操作费用得到了极大的降低并且这些特征使得可更独立地控制开始的两个反应器的组成,因为没有或非常少的反应介质从第二个反应器循环回第一个反应器。

15 在没有或极少物质循环回淤浆反应器的实施方案中,对于回收部分来说存在两种如下所述的操作情况 1 和 2。对于从单体进行轻组分和重组分的分离来说以及对于一种单体与另一种单体的分离来说,通常蒸馏是通常会采用的一种方法。

1. 两反应器操作情况下的回收:

20 与产物一起离开气相反应器的气体用压缩机压缩到蒸馏塔(这里称为重质塔)。

来自气相反应器压力控制系统的清洗气体(如果存在)与压缩的气体一起作为蒸气送到所述重质塔,其中重质组分、助催化剂和低聚物从底部移除而轻杂质和惰性组分从顶部移除。重质塔的底部产物被送到处理/处置部分,不能冷凝的轻质物在回收单体的处理部分处
25 理,任选将含氢气流回收或送到例如附近的裂化器或燃烧炉中。

根据具体的聚合方法,使用水的重质塔冷凝器的冷却可能并不完全令人满意,即它可能导致高的排放气体流量并因此导致不可接受的单体损失。该问题可使用制冷剂流冷却冷凝器使冷凝在低于正常

冷却水温的温度下进行来解决。但是, 对于全冷凝器负载来说使用制冷系统引起了制冷设备高的操作费用和高的投资费用。所以, 作为蒸馏的替代或补充, 排放气流可用各种尽可能降低单体损失和操作费用的方法处理。例如, 所述流可在一个分离单元中处理, 所述分离单元可以是(A)一种其中排出气流用制冷剂在正常的冷却水温以下的温度部分冷凝的所谓的排气冷凝器或(B)一种膜单元。

(A)的优点是主要的冷却负荷由主冷凝器的冷却水提供, 只有不能冷凝的组分通过冷却的冷凝器。这降低了制冷设备的操作费用和投资费用。

10 优选的方案(B)的优点是可完全避免使用冷冻以及可回收非常高百分比的排出气中的单体。也可回收富氢气流。

或者, 在组合型设备的情况下这种排出气流也可与裂解器气流合并。还有一种优选的方案包括将大部分排出气流用排出气压缩机送回到气相反应器中。

15 将经纯化冷凝的回收流从重质塔冷凝器导出并通过反应器丙烯供料系统将该流循环到第一个气相反应器中。在丙烷开始在所述系统中积聚的情况下(在新的丙烯中具有高的丙烷含量), 可将部分从所述冷凝器回收的流送到例如用于除去丙烷和回收丙烯的丙烯/丙烷分离器。

20 在极少往淤浆反应器循环的实施方案中, 部分冷凝的回收流被循环回回路反应器。是否循环回淤浆反应器的选择取决于淤浆反应器和气相反应器之间的生产率比率。

在来自气相反应器的气体含有非常高氢气浓度的情况下(如作为宽分子量分布均聚物制备的结果的情况下), 丙烯不能以重质塔冷凝器的液体馏出物的形式回收, 因为所述流会包含太多的氢气(在极少循环的情况下, 所述流的一部分会送到回路反应器)。在这种情况下, 丙烯以所述塔的侧流的形式回收。

2. 三反应器操作情况下的回收

在耐冲击共聚物生产的情况下，即当聚合在第二个气相反应器中继续时，回收部分的操作如下面所述。与两反应器操作的主要不同之处在于存在将第二个气相反应器的排出气中所含的丙烷和丙烯与乙烯分离所需的另一个塔。

- 5 与产物一起排出第二个气相反应器的气体用压缩机压缩并导入到这里称为乙烯塔的蒸馏塔中。

来自第二个气相反应器压力控制器的清洗气体(如果存在)与经压缩的气体一起以蒸气送到乙烯塔。来自乙烯塔冷凝器的富乙烯流被循环回第二个气相反应器并且丙烷和丙烯从底部去除。来自冷凝器
10 的可冷凝的液体馏出物和没被冷凝的蒸气(在排放气分离后)均循环回第二个气相反应器。一部分未被冷凝的蒸气作为排放气去除以除去来自第二个气相反应器的轻质惰性组分和可能存在的氢气。

为此，未被冷凝的气流可在一处理部分处理，在那里单体被回收并且任选含氢气流被回收或送到例如附近的裂解器或燃烧掉。该处
15 理部分的目的、益处和优选的操作方案与早些在重质塔不可冷凝流的所述情况相同。

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的存在下，活化的催化剂配合物将在淤浆反应器中聚合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
20 颗粒。

聚合介质一般包括所述单体和/或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
25 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。至少 60%(重量)并优选 90%(重量)以上的介质是丙烯。

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℃, 对于高共聚用单体无规度的共聚物来说更优选 75 到 85℃。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。

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体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。

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。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的反应介质的量。

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下一个气相反应器流化床。如果第一次聚合反应在氢气的存在下进行, 那么包括反应介质在内的第一次聚合产物的压力任选在反应区后降低以便例如在闪蒸罐中蒸发掉产物的挥发性组分。聚合物被导入到气相反应器流化床。来自分离单元的排出气以气态形式导入到气相反应器(间接进料)。在进入气相反应器前, 一些组分如氢气可采用各种技术手段全部或部分地从来自分离单元的排出气中去除。

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包括气体或蒸气反应介质中聚合。

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来自淤浆反应器的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例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。

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 巴间并低于露点的反应压力下操作。单体的分压优选在 2 到 40 巴之间或以上。

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。

为了例如在闪蒸罐中分离部分气态和可能的挥发性组分(例如用作催化剂原料的重质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。

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的所述进行处理。或者, 第二次产物可直接转移到第三反应器。

还可能将第三次反应的产物送去进行第四次聚合反应, 其中聚合在赋予第四次聚合产物性质如改良的劲度与耐冲击性平衡或应力发白或泛白(white blush)性、延性或柔软度的共聚用单体的存在下进行。

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)并优选高至 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)。

如果需要, 所述聚合产物可被送到第二个气相反应器, 其中通过形成改性的聚合产物的第三次(共)聚合提供橡胶状共聚物。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。

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,

-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,

-通过回收部分将罐顶产物或至少其大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):

5 -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，

10 -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，

15 -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):

20 -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，

25 -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，

-通过回收部分将罐顶产物或至少其一大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去第三次聚合反应，

- 5 -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递到一个闪蒸罐，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，

- 10 -可任选将第三次聚合的聚合产物直接或经一闪蒸罐传递到第三(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。

按照第四个特别优选的实施方案(图3)：

- 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，
- 15

-从回路反应器回收聚合产物并传递到闪蒸分离器，从中以顶部馏分形式从顶部移除烃类介质并从底部移除聚合物，

-将所述顶部馏分在例如膜单元中处理以除去氢气和/或其它组分，

- 20 -将经处理的顶部馏分导到下一个气相反应器，
- 将来自底部的聚合物送到下一个气相反应器流化床，
- 将任选另加的丙烯和任选的共聚用单体送到气相反应器，
- 将任选另加的氢气送到气相反应器用于控制氢气/丙烯比率以提供所需分子量的聚合产物，

- 25 -回收来自第一气相反应器的聚合产物并导入到一个闪蒸罐，其中所述产物的压力被降低以生产基本上包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，

-回收作为闪蒸罐底部产物的聚丙烯聚合物，

-将可任选的第二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。

用于进行第四种实施方案的装置总的包括:

5 -至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器, 并串联形成一级联,

-一个用于将聚合物和包含未反应单体和挥发性化合物的反应介质分离的闪蒸罐, 所述罐具有一个聚合产物的进口和一个聚合物的出口及一个反应介质的出口,

10 -将挥发性化合物和反应介质分离的设备, 所述分离设备具有一个反应介质的进口、一个反应介质的出口和一个挥发性化合物的出口,

-互连至少一个淤浆反应器与闪蒸罐进口的第一根管道,

-互连聚合物出口与至少一个气相反应器的第二根管道,

-互连反应介质出口与分离设备进口的第三根管道, 和

15 -互连反应介质出口与气相反应器的第四根管道。

上述的四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; 201	预聚合反应器
	30; 130; 230	催化剂存储器
20	31; 131; 231	进料装置
	32; 132; 232	稀释剂(任选)
	33; 133; 233	催化剂/稀释剂混合物
	34; 134; 234	单体
	35; 135; 235	助催化剂和可能用的给体
25	40; 140; 240	回路反应器
	42; 142; 242	稀释剂进料(任选)
	43; 143; 243	单体进料
	44; 144; 244	氢气进料

	45; 145; 245	共聚用单体进料(任选)
	46; 146; 246	通过管线 46; 146; 246 送回回路反应器 40;
	140; 240	
	46b; 146b	循环回收
5	246b	循环回收
	47; 147; 247	一个或几个排气阀
	248	产物传送管线
	150b, 250	闪蒸分离器
	251	回收单元和排放气口
10	252	排放管线
	152b	排放管线
	60; 160; 160b	气相反应器
	260	气相反应器
	61; 161; 161b; 261b	气体传送管线
15	62; 162; 162b; 262	压缩机
	63; 163; 163b; 263	单体进料
	64; 164; 164b; 264	共聚用单体进料
	65; 165; 165b; 265	氢气进料
	66; 166; 166b; 266	传送管线
20	67; 167	产物传送管线
	68; 168; 268; 269b	聚合产物回收系统如闪蒸罐
	69; 169; 269; 269a	回收管线
	251	分离单元
	70; 170; 270	单体回收系统
25	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 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	

体相互混合并在管线 35 送入。

5 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。

10 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 的下部进行循环来正常保持在流化状态。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 15 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。

20 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 经聚合物进料罐 150b 和移除管线 152b 移出并送到气相反应器 160b。所述气相反应器有利地配有混合器(未显示)。

闪蒸器 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。

25 图 3 所示实施方案与图 1 所述方案的不同之处在于淤浆反应器 240 的产物被导入到一个闪蒸分离器 250。烃类介质与聚合物颗粒得到了分离，剩余的单体和氢气从闪蒸分离器 250 去除并送到回收单元 251 或优选在可能分离掉轻组分如氢气后通过管线 269a 送到气相

反应器 260。

在上述的所有实施方案中，编号 70、170 和 270 表示能将气相反
应器(60、160、160b 和 260)或分离器(68、168、168b 和 268)的循环
单体与氢气和/或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。

下面非限定性实施例用于说明本发明的机理。

实施例 1

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，并同时往回路反应器送入
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
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。

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

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。

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。

- 5 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。通过调节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固定在 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。通过调节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)。

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

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。

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)。

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。

- 5 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。

- 10 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 1%、回路反应器 49%和 GPR 50%。催化剂生产率为每克催化剂 32 公斤聚丙烯。

实施例 7

- 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 1%、回路反应器 53% 和 GPR 48%。
15 催化剂生产率为每克催化剂 50 公斤聚丙烯。

实施例 8

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)。

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。

25 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。

将预聚合的催化剂、丙烯和其它组分转移到回路反应器。

5 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 1%、回路反应器 50%和 GPR 49%。

实施例 9

15 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。

25 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 55%和 GPR 45%。

实施例 10

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。

20 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。通过控制乙烯进料将乙烯含量调节到 3.5%(重量)。

25 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)。

10 所述 GPR 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%。

15 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
25 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。

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。

- 5 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。

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。

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)。

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)。

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。

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。

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。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
5 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。

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
15 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
20 器间的生产量比率和乙烯的分压而调节到到 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 GPR 为 59%的生产量比例下获得。

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。

25

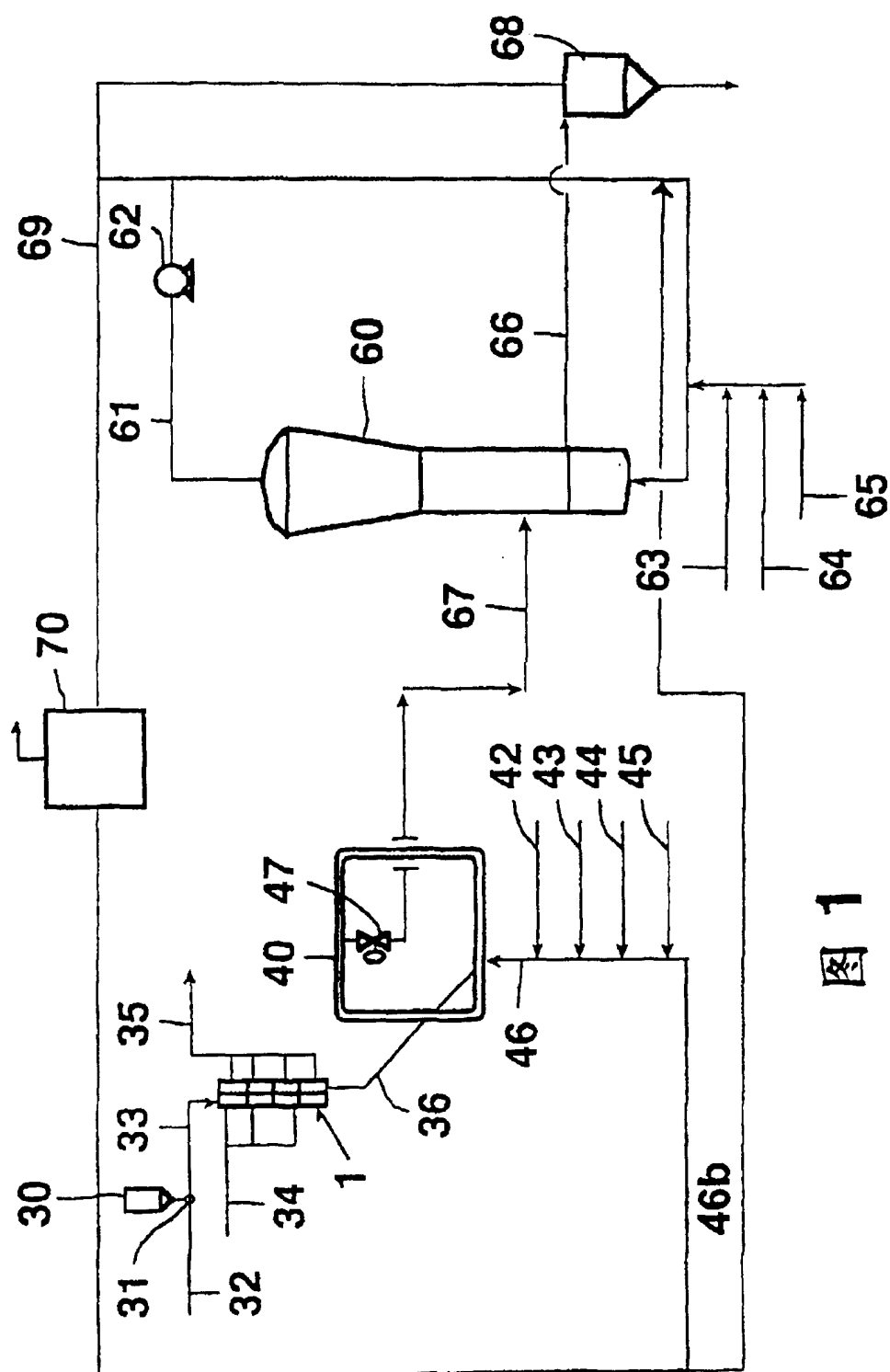


图 1

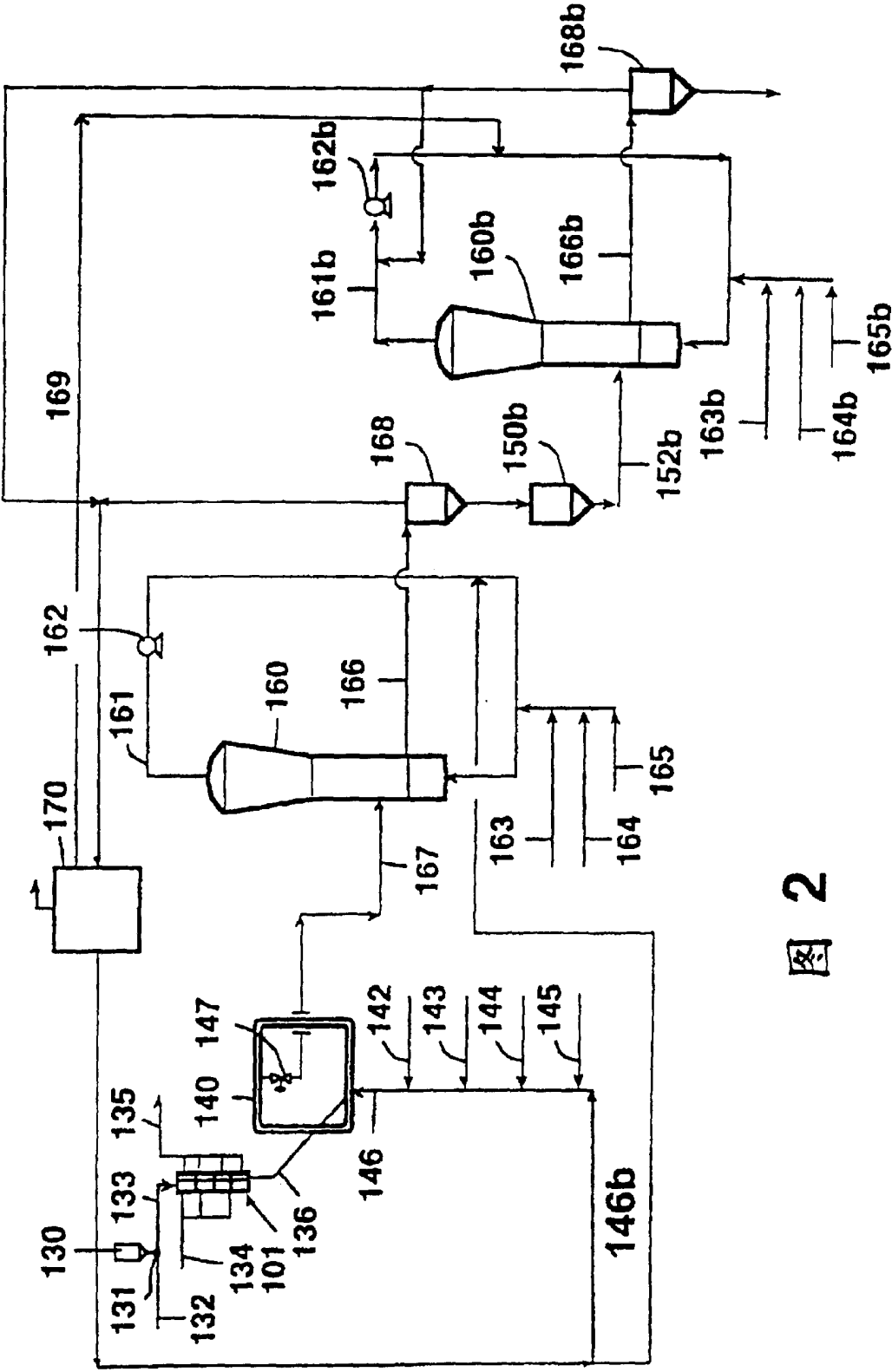


图 2

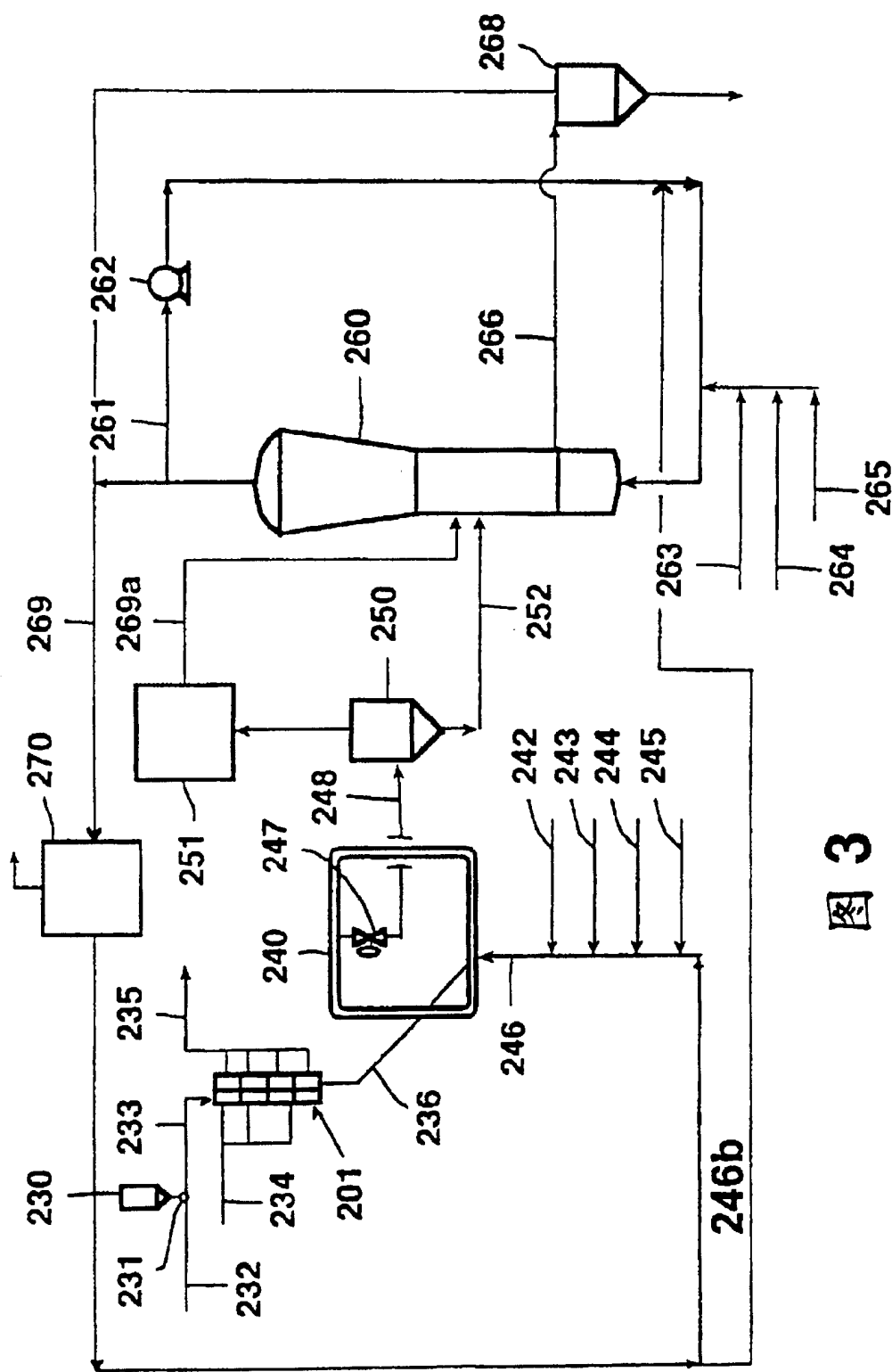


图 3