

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 10/00

C08F 2/34



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95195437.7

[43]公开日 1997年11月12日

[11] 公开号 CN 1164860A

[22]申请日 95.9.26

[30]优先权

[32]94.10.3 [33]US[31]08 / 316,769

[86]国际申请 PCT / US95 / 12242 95.9.26

[87]国际公布 WO96 / 10591 英 96.4.11

[85]进入国家阶段日期 97.4.2

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 J·R·格里菲 M·L·德舍里斯
M·E·穆勒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 流化床单体聚合法

[57]摘要

本发明涉及在金属茂催化剂存在下，在有流化床和流化介质的气相反应器中，使 α -烯烃单独，或与一种或多种其他 α -烯烃组合进行聚合或共聚合的方法，结果是，进入反应器的流化介质包含气相和液相。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1,一种在有流化床和流化介质的气相反应器中,在金属茂催化剂存在下进行 α -烯烃聚合的方法,其中,流化介质起控制所述反应器冷却能力的作用,该方法包括,在流化介质中使用液体进入反应器,液体量以流化介质总重量计大于2%重量,以及将堆积密度作用(Z)维持在等于或大于计算得到的堆积密度作用的限定值。

2,根据权利要求1的方法,其中,以流化介质的总重量计,液体量大于15%重量,优选大于20%重量,更优选从25-40%重量。

3,一种在有流化床和流化介质的气相反应器中,在金属茂催化剂存在下进行 α -烯烃聚合的方法,所述流化介质含有进入反应器的气相和液相,所述的方法包括:

a)借助控制所述气相与所述液相的比率,而控制所述流化介质的冷却能力;

b)计算堆积密度作用的限定值;

c)维持或监测堆积密度作用(Z);和

d)调节堆积密度作用(Z),以将堆积密度作用(Z)维持在大于或等于计算的堆积密度作用限定值。

4,一种在有流化床和流化介质的气相反应器中,在金属茂催化剂存在下进行 α -烯烃连续聚合的方法,所述流化介质含有进入反应器的气相和液相,所述的方法包括:

a)借助控制所述气相与所述液相的比率,而控制所述流化介质的冷却能力;

b)将堆积密度作用(Z)维持在大于或等于计算的堆积密度作用限定值。

5,一种使带有流化介质和流化床的气相聚合反应器增加生产率的连续聚合方法,所述的方法包括,在金属茂催化剂存在下,将含单体的气流通过反应区,以产生聚合产物;从所述的反应区中取出所述的聚合产物,取出所述的含未反应单体的流化介质;将所述的流化介质与烃和可聚合的单体混合,以形成液相和气相;然后,将所述的流化介质循环至所述的反应器中;该方法包括:

a)将所述的烃引入所述的流化介质中,以增加使流化介质的冷却能力的增加至少在 40Btu/lb 以上;

b)将聚合产物的取出速率增加至至少 500lb/hr-ft²;

c)计算堆积密度作用限定值;和

d) 将堆积密度作用(Z)维持在大于或等于计算的堆积密度作用限定值。

6, 一种在有流化床和流化介质的气相反应器中,在金属茂催化剂存在下进行 α -烯烃聚合的方法,其中,流化介质包含生产聚合产物的气相,流化介质起控制所述反应器冷却能力的作用,该方法包括,在流化介质中使用液体进入反应器,液体量以流化介质总重量计大于 15%重量,其中将堆积密度作用(Z)维持在等于或大于计算得到的堆积密度作用的限定值。

7,根据权利要求 5 和 6 的方法,其中,以流化介质的总重量计,液体量从 15-50%重量,优选从 20-40%重量。

8,根据前述权利要求 5-7 任一项的方法,其中,以流化介质的总重量计,液体量大于 20%重量,优选大于 22%重量,更优选大于 25%重量。

9, 根据前述权利要求 5-8 任一项的方法,其中,聚合物产物以大于 500lb/hr-ft²,优选大于 600 lb/hr-ft² 的速率取出。

10, 根据前述任一项权利要求的方法,其中,堆积密度作用(Z)大于堆积密度作用的计算限定值。

11, 根据前述任一项权利要求的方法,其中,计算限定值从 0.2-0.7,优选从 0.3-0.6,更优选从 0.4-0.6 。

12, 根据前述任一项权利要求的方法,其中,堆积密度作用(Z)比堆积密度作用的计算限定值高出 1%,优选高出 2%。

13, 根据前述任一项权利要求的方法,其中,所述的流化介质包括:

i)摩尔比从 0.001-0.60 的丁烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.50 的 4-甲基戊烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.30 的己烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.10 的辛烯-1 和乙烯;

ii)以流化介质为准含 1.5-20 摩尔%的可冷凝流体,或者

i) 摩尔比从 0.001-0.60 的丁烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.50 的 4-甲基戊烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.30 的己烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.10 的辛烯-1 和乙烯;

ii)以流化介质为准含 1.5-30 摩尔%的可冷凝流体,或者

i) 摩尔比从 0.001-0.30 的丁烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.25 的 4-甲基戊烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.15 的己烯-1 和乙烯,或摩尔比从 0.001-0.05 的辛烯-1 和乙烯;

ii)以流化介质为准含 5-40 摩尔%的可冷凝流体。

14, 根据前述任一项权利要求的方法,其中,气相单独并脱离液相进入反应器,和/或其中液相在分布板下面进入反应器。

15, 根据前述权利要求 5-14 任一项的方法,其中,流化的堆积密度与沉积的堆积密度的比值小于 0.59。

16, 根据前述任一项权利要求的方法,其中,堆积密度作用(Z)大于或等于 $(0.59 - \rho_g / \rho_{bs}) / (1 - \rho_g / \rho_s)$,其中, ρ_{bf} 为流化的堆积密度, ρ_{bs} 为沉积的堆积密度, ρ_g 为气体密度, ρ_s 为固体(树脂)密度。

17, 根据前述任一项权利要求的方法,其中,通过流化床的流化介质包含露点增加组成,其用量大于 2.0 摩尔%,流化的堆积密度与沉积的堆积密度之比值不大于 0.59。

说 明 书

流化床单体聚合法

发明领域

本发明涉及一种在流化床反应器中在金属茂催化剂存在下烯烃的气相聚合法。另外，通过对给定尺寸的反应器明显增加聚合物的生产率，本发明还能大大地节省能量和成本。

发明背景

业已发现，在流化床中生产聚合物的方法提供了生产各种各样聚合物的手段。与其它方法相比，使用气体流化床聚合法能大量降低所需的能量，而且，最重要的是降低了运行该方法以生产聚合物所需的资金投入。

气体流化床聚合工厂通常使用连续循环。在循环的一部分中，在反应器中，循环气流被聚合热加热。这部分热量通过反应器外部的冷却体系在循环的另一部分取出。

在由 α -烯烃单体生产聚合物的气体流化床方法中，通常将含一种或多种单体的气流在催化剂存在下在反应条件下连续通过流化床。该气流从流化床中排出并再循环入反应器中。同样地，聚合物产物从反应器中取出并添加新的单体以替代已反应的单体。

为了将反应器内气流的温度维持在低于聚合物和催化剂降解温度以下的温度，除去由反应所产生的热量是非常重要的。另外，防止不能作为产品取出的聚合物发生聚集或形成聚合物块也是很重要的。这可通过将反应床中气流的温度控制在聚合反应期间产生的聚合物颗粒的熔融或发粘温度以下的温度而完成。因此，已知的是，在流化床聚合方法中产生的聚合物量与可从反应器内流化床中的反应区取出的热量有关。

通常，通过在反应器外部对气流进行冷却而将热量从循环气流中取出。流化床法的要求是循环气流的速度应足以维持流化床成流化态。在常规的流化床反应器中，除去聚合热所需循环液量大于支撑流化床以及充分混合流化床中固体所需的液量。然而，为了防止从流化床中排出的气流中过多的夹带固体，必须调节气流速度。另外，在稳定态流化床聚合过程中，

聚合反应所产生的热量与聚合物生产速率基本上是成比例的，等于气流所吸收的和其它方式所损失的热量，结果是，床温保持恒定。

暂且认为，反应器外部的气流温度（还称之为循环流温度）不能降至低于循环流的露点。循环流的露点是，在循环气流中开始形成液体冷凝物时的温度。据信，将液体引入流化床聚合过程的循环气流中必然会导致循环流管线，热交换器，以及流化床或气体分布板下面的区域发生堵塞。由于在循环流露点以上的温度进行操作，以避免与循环气流中液体有关的问题，因此，在不加大反应器直径下，工业反应器的生产率不可能有明显的增加。

过去，所担心的是，循环流中过量的液体可能会干扰流化过程，结果是，使流化床崩溃，使固体聚合物颗粒粘结成固体物，使该反应器中断。这种避免循环气流中液体所广泛持有的看法可从下面材料中得知：US3,922,322, 4,035,560, 4,359,561 和 5,028,670 以及 EP - A - 0050447 和 0100879。

与此看法相反的是，如 Jenkins,III,等人在 US4,543,399 和相应的 US4,588,790 中所公开的，其中已经表明，循环流可冷却至流化床聚合过程的露点以下，结果使一部分循环流发生冷凝。Jenkins,III,等人的这两份专利出版物在此引入作为参考。然后，将得到的含夹杂液体的气流返回至该反应器中，而不会有当将液体引入流化床聚合过程中据信要发生的上述的聚集和 / 或堵塞现象。这种蓄意地将液体引入循环流或反应器中的方法，工业上称之为“冷凝方式”操作的气相聚合法。

上述 US 专利（Jenkins,III,等人）披露了，当循环流的温度降至其低于“冷凝方式”操作的露点时，当与由于增加冷却能力的非冷凝方式的生产时，可能增加聚合物的产量。另外，Jenkins,III,等人还发现，通过以“冷凝方式”进行操作，并且几乎不或根本不改变产品性能，可大大增加时空产率，即大大增加给定反应器体积的聚合物产量。

以“冷凝方式”的两相气 / 液循环流混合物的液相夹带或悬浮于混合物的气相中。产生该两相混合物的循环流的冷却将导致液 / 汽平衡。液体的汽化仅当添加热量或降低压力时才发生。Jenkins,III,等人所取得的时空产率的增加是循环流冷却能力增加的结果，而这又是由于进入的循环流和

流化床温度间更大的温度差和夹带在循环流中冷凝的流体的汽化所致。

Jenkins, III, 等人阐明了总体控制和试图延伸稳定操作区以使气相反应器中的时空产率最佳化的困难性和复杂性。

在 Jenkins, III, 等人的专利中, 循环气体被冷却, 并以低于露点的温度加至反应器中, 结果是, 冷凝的流体在反应器中蒸发。另外还可在冷却传热介质给定的温度增加循环气体的冷却能力。所述的一种方式添加非聚合材料(异戊烷)以增加露点。由于更大的冷却量所致, 因此, 可除去更多的热量, 并且, 据说能获得更高的时空产率。Jenkins 等人推荐, 在循环气中可冷凝的流体的量不超过 20 重量%, 优选从 2 - 12 重量%。所公开专利的某些潜在的危害包括, 为维持足够高的循环气体速度或避免在分布板上积累液体所形成的“淤渣”。Jenkins 等人没有提到不可聚合的或可聚合的可冷凝材料的上限和怎样使使用冷凝方式的时空产率最佳化的问题。

可控制气体流化床反应器, 以给出所希望的熔融指数和最佳产量时聚合物的密度。通常应小心的进行控制, 以避免会导致形成聚合物块或片的条件, 或更糟的是导致使崩溃的不稳定的流化床, 或使聚合物颗粒融化在一起。因而, 必须对流化床进行控制, 以减少成块和成片并防止流化床崩溃或必须中止反应和关闭反应器。这就是为什么工业规模的反应器被设计成在被证明的稳定操作区中运行良好的原因, 以及为什么要以仔细限定的方式使用反应器的原因。

如果希望找到新的和改善的操作条件, 甚至在常规、安全操作的约束条件下, 控制也是复杂的, 另外还会给实验增加困难性和不可靠性。

对于操作温度而言, 存在着由聚合物和催化剂确定的目标值, 共聚单体对单体的比率和氢对单体的比率。将反应器和冷却体系包含在压力容器。在没有不适当地干扰流化作用下, 通过测量其中包括(1)在顶部的压力;(2)沿流化床不同高度的压差;(3)流化床上游的温度;(4)流化床中的温度和流化床下游的温度以及(5)气体组成和(6)气体流速, 可监测其内含物。这些测量值用来控制催化剂的添加, 单体分压以及循环气体的速度。在某些场合, 聚合物的取出受沉积的堆积密度(非流化的)或流化的堆积密度(它们取决于工厂设计并且还必须进行观察)以及

聚合物中的灰分量所制约。所述工厂是一密闭体系。在该方法中，在操作时一个或多个测量值的改变将导致随后其它地方的改变。在工厂的设计中，生产能力的最佳化取决于整个设计中绝大多数的节流元件。

对于导致成块或成片，还没有总体上可接受的观点。经观察，某些融化在一起的聚合物颗粒可能是由于流化床中不适当的流化作用而导致的不充分的传热所致。然而，至今还未发现，各设置和尺寸与出现成块和成片之间明确的关系。因此，对于给定的工厂设计，通常将整个测量值和控制值用来维持已知、安全的操作区。

大规模的气相工厂是昂贵的和高生产率的。因为停车时间是费用高的，因此，在这些工厂中有关试验的风险很高。因而，就成本和风险而言，很难实验性地进行研究设计和确定操作范围。

因此，，提供一种确定气体流化床聚合的稳定操作条件的方法，以有助于工厂的最佳设计和在给定的工厂设计中确定所希望的方法条件，这将是人们所希望的。另外，还希望提供一种能获得最大反应器生产率的气体流化床聚合法。

因此，本发明的目的之一是帮助确定气体流化床法的稳定操作区和工厂设计；在低的故障风险以及同时在高反应器生产率下找到安全运行该方法的技术条件；和/或避免由于反应器生产率而导致的整个工厂能力的任何限制。

发明概要

本发明涉及一种在气相反应器中，以比以前想象更高的生产率使 α -烯烃进行聚合的方法。本发明涉及一种在金属茂催化剂存在下，在带有流化床和流化介质的气相反应器中使 α -烯烃进行聚合的方法，在反应器中，以流化介质总重量为准，流化介质中液体量多于2重量%。

本发明还涉及一种在金属茂催化剂存在下，在带有流化床和流化介质的气相反应器中使 α -烯烃进行聚合的方法，结果是，排出和进入反应器的流化介质的热含量改变大于35 Btu/lb, 优选大于40Btu/lb。

另外，本发明还涉及一种在金属茂催化剂存在下，在气相反应器中以大于约500 lb/hr-ft²的生产率使 α -烯烃进行聚合的方法。

在另一个实施方案中，本发明涉及一种确定气相流化床聚合反应器稳

定操作条件的方法；该方法包括：规定对确定流化床稳定性是有用的性能，并控制流化介质或循环流的组成，以便确立维持稳定操作条件的性能值范围。

在另一个实施方案中，本发明涉及一种气相流化床聚合反应器的控制方法；该方法包括：监测开始出现故障时反应器的条件，并控制开始出现故障时流化介质或循环流的组成以避免出现故障的条件。在优选的实施方案中，监测堆积密度的作用。这种作用被维持在等于或优选大于一值，该值取决于温度，压力，颗粒变量如大小、固体密度和沉积的堆积密度，和气体变量如组成以及随后在本专利说明书中定义的速度。

在另一实施方案中，本发明还将提供一种以冷凝方式操作的气体流化床聚合反应器稳定操作条件的确定方法，该方法包括：观测与流化介质组成的改变有关的反应器中流化堆积密度的改变；并且，在不超出流化堆积密度的降低变成不可逆的值下，增加循环流的冷却能力。一般来说，堆积密度作用降低至低于随后在本专利说明书中定义的最小值或限定值时，可能会出现流化床中断的危险，因此应予以避免。

在本发明的另一个实施方案中，还提供了一种用于聚合物聚合的气体流化床聚合法，该方法包括：在反应条件下，在金属茂催化剂存在下，将含单体的气流通过流化床反应器，以生产出聚合产物和包含未反应单体气体的气流；对所述的气流进行压缩和冷却；将所述的气流与进料组分混合并将气相和液相返回至所述的反应器中；其改进之处在于，冷却所述的气流，以致使液相的重量大于返回流总重量的 2 %，优选大于 15 %，特别是大于 20 %；并且，该返回流的组成以堆积密度作用维持在随后在本专利说明书中定义限定值以上为准。

附图简述

当结合附图阅读随后的详细说明时，本发明的目的，特征，和优点将变得更加清楚并且更易理解，其中：

图 1 是在实施改进的气体流化床聚合法中使用的反应器的优选实施方案的流程图，该反应器用来生产本发明的聚合物。

发明详述

在下述说明中，在整个说明书和附图中，相同的部件分别用相同的参

考号表示。该附图不一定按比例，而且为了更好的说明本发明改进的方法，某些部件已被放大。

本发明并不局限于任何特定类型或种类的聚合或共聚合反应，但特别适合于包含一种或多种单体进行聚合的聚合反应，所述单体例如是，乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1，4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1和苯乙烯的烯烃单体。其它的单体可包括，极性乙烯基、共轭和非共轭二烯，乙炔和醛类单体。

在改进的方法中使用的催化剂可包括金属茂组分，该组分包括与烷基或烷氧基金属组分或离子化合物组分反应的单一或多元的环戊二烯组分。这些催化剂或包括部分和完全活化的前体组分。可通过预聚合或包封以及将这些催化剂载在载体上而改性这些催化剂。

如前所述，虽然本发明并不局限于任何特定类型的聚合反应，但是，改进方法的下面操作方面的讨论涉及烯烃类单体的气相聚合、例如聚乙烯。在烯烃类单体气相聚合中，业已发现，本发明是特别有利的。在对产品质量或性能没有副作用下，能够明显增加反应器的生产率。

为了取得更高的冷却能力，并因此取得更高的反应器生产率，升高循环流的露点以便更大量地增加从流化床中除去的热量，这是人们所希望的。为此，术语“循环流”和“流化介质”是可互换的。根据 Jenkins 等人的专利 US 4,588,790 和 4,543,399 所披露的方式，通过增加反应/循环体系的操作压力，和/或增加可冷凝的流体的百分数和降低循环流中非冷凝气体的百分数，可增加循环流的露点。可冷凝的流体可以是对催化剂，反应剂和所生产的聚合物产物惰性的；它还可包括共聚单体。正如将根据图 1 在随后说明的那样，可冷凝的流体可在该体系的任一位置引入反应/循环体系中。对于本专利申请而言，术语可冷凝的流体包括饱和或不饱和的烃类。合适的惰性可冷凝的流体的例子是易挥发的液态烃类，它们可选自含 2 - 8 个碳原子的饱和烃类。某些合适的饱和烃是丙烷，正丁烷，异丁烷，正戊烷，异戊烷，新戊烷，正己烷，异己烷，和其它 6 个碳原子的饱和烃类，正庚烷，正辛烷和其它 7 个碳原子和 8 个碳原子的饱和烃类或它们的混合物。优选的惰性可冷凝烃类是 4 个碳原子和 6 个碳原子的饱和烃类。可冷凝的流体还可包括可聚合的可缩合的共聚单体，如烯烃， α -烯烃，二烯烃，

含至少一种 α -烯烃的二烯烃或包括某些上述单体的混合物;所述流体可以是部分或全部掺入聚合产物中。

在实施本发明中,循环流中的气体量和循环流的速度必须维持在足以保持混合物的液相悬浮于气相中直至该循环流进入流化床为止,结果是,液体不会在分布板下反应器的底盘中积累。另外,循环流的速度还必须高至足以支撑和混合反应器中的流化床。另外也希望的是,进入流化床的液体迅速分散和汽化。

控制与聚合物的组成和物理性能有关的气体的组成、温度、压力和空塔速度,对于维持可行的流化床来说是十分重要的。可行的流化床或稳定的操作条件被定义为,在不形成将干扰反应器或下游的操作的大量聚集物(块或片)下,在反应条件下悬浮并充分混合成稳定态的颗粒的流化床。

在一个优选的实施方法中,在不遭遇对流化工艺的干扰下,可冷凝大于15%重量,优选大于20%重量的循环流,或处于液相;前提条件是,不超出借助于流化床堆积密度量度确定的稳定操作区的安全操作范围。

在聚合过程中,少量(通常是少于约10%)向上流经流化床的气流发生反应。不反应的那部分气流即大部分气流流入在流化床上面被称之为上缘区的区域,该区域是降速区。在上缘区中,通过表面或夹杂在气流中气泡的喷发而抛至流化床上方的固体聚合物大颗粒落回到流化床中。因为在工业上称之为“细粒”的固体聚合物小颗粒的最终沉积速度低于上缘区中循环流的速度,所以,它们与循环流一起取出。

将过程操作温度设置或调节至低于所生产聚合物颗粒的熔化或发粘温度的温度。为了防止如果温度较高可迅速增长的聚合物块对反应器的堵塞,维持该温度是十分重要的。这些聚合物块可大到无法从反应器中以聚合物产物取出,并可使过程和反应器出现故障。另外,进入在下游的聚合物产物处理过程的块可干扰例如输送体系,干燥装置或挤塑机。反应器壁可根据在此引入作为参考的US 4,876,320 进行处理。

在本发明的一个优选实施方案中,为了将流化床维持在悬浮状态,并为了保证循环流均匀地向上通过流化床,优选将循环流的进入点设置在流化床的最低点以下,以便提供循环流在整个反应器中均匀的流动。在本发明的另一实施方案中,可将循环流分成两股或多股单独的(液汽)流,其

中之一或多股可直接引入流化床，前提条件是，在流化床下方和贯穿流化床的气体速度应足以保持该流化床成悬浮态。例如，可将循环流分成可单独引入反应器中的液流和气流。

在实施本发明的改进方法中，在将产生含两相（液汽）流的条件下，通过单独注入液体和循环气体，可形成包含在分布板下方于反应器中的气相和液相混合物的循环流。

本发明的优点并不局限于生产聚烯烃。因此，本发明可与在气体流化床中进行的任何放热反应一起实施。以冷凝方式操作的方法的优点优于通常是直接使循环流的露点温度与流化床内部的反应温度更为接近的其它方法。对于给定的露点来说，该方法的优点是，可直接增加返回至反应器的循环流中液体的百分数。本发明允许在该方法中使用高百分含量的液体。借助本发明的方法，特别适合于生产聚合物的气体流化床反应器，在附图中将进行最佳的说明；在图1中通常以参考号10来表示。应指出的是，规定图1中所述的反应体系只是举例性的。本发明特别适合于任何常规的流化床反应体系。

现在参考图1，反应器10包含反应区12和在本例中还是减速区14的上缘区。反应区12的高度和直径之比可根据希望的生产能力和停留时间来变化。反应区12包括流化床，该床含有增长的聚合物颗粒，现存的聚合物颗粒和少量催化剂。反应区12中的流化床由通常由进料和循环液流组成的循环流或流化介质16支撑。循环流通过反应器底部的分布板18进入反应器，所述分布板有助于均匀的流化作用和反应区12中支撑流化床。为了将反应区12的流化床维持在悬浮和可行的状态，通过反应器的气流的空塔速度（*superficial velocity*）通常应大于流化作用所需的最小流动的空塔速度。

在反应区12中的聚合物颗粒有助于防止形成局部的“热点”并贯穿整个流化床夹持和分布催化剂颗粒。在开始工作时，在循环流16引入之前，向反应器10中装入聚合物颗粒基料。优选这些聚合物颗粒与待生产的新的聚合物颗粒相同，然而，如果不同的话，在循环流和催化剂开始流动并且已开始反应后，将它们与新形成的第一批产物一起取出。通常，将该混合物与主要是新一轮生产的产物分开。在本发明改进方法中使用的催

化剂通常对氧是敏感的，因而，优选将催化剂储存在对储存的催化剂惰性的气体气氛下的催化剂储蓄器 20 中；所述气体如（但不局限于）氮气或氩气。

例如，金属茂催化剂通常是由下式衍生得到的那些松散配位体的过渡金属化合物：



式中 L 是松散的配位体；A 是离去基团和 / 或连接至 M 上的配位体并能在 M - A 键之间插入烯烃；M 是过渡金属，m 和 n 以总的配位价等于过渡金属价为准。优选该催化剂是四配位的，以致使该化合物可离子化成 1^+ 电荷状态。

任何两个 L 和 / 或 A 配位体均可彼此桥接。所述金属茂化合物可以是带有两个或多个配位体 L 的全夹层的化合物，所述配位体 L 可以是环戊二烯基配位体，环戊二烯衍生得到的配位体或取代的环戊二烯基配位体。另外，所述金属茂化合物可以是带有一个配位体 L 的半夹层的化合物，所述配位体 L 可以是环戊二烯基配位体或杂原子取代的环戊二烯基配位体或烷基取代的环戊二烯基配位体如茛基配位体，苯并茛基配位体或芴基配位体等，或者是任何其它能 η^5 键合至过渡金属原子 (M) 上的配位体。其中一种或多种这些松散的配位体被 π - 键合至过渡金属原子上。每个 L 均可用相同或不同的取代基的组合进行取代，所述取代基例如包括氢或线性、支链或环状的烷基，烯基或芳基基团。金属原子 (M) 可以是第 4, 5, 6 族的过渡金属，或是镧系和铜系的金属，优选第 4 族的过渡金属，特别是，以任何形式氧化态、优选是 + 4 价的钛，锆和铪。在一个实施方案中，过渡金属是锆并且环是被两个或多个烷基基团，优选是两个不同的烷基基团取代的环戊二烯基环。可将其它配位体连接至过渡金属上，如离去基团上，如（但不局限于）弱碱，如胺类，膦类，醚等。除过渡金属以外，任意还可将这些配位体连接至 A 或 L 上。

金属茂催化剂至少是一种包含一个或多个与过渡金属结合环戊二烯基部分的上述的金属茂催化剂组分或金属茂催化剂化合物。通过活化剂如铝氧烷或其衍生物，离子化活化剂，路易斯酸，或它们的组合物，可使该金属茂催化剂进行活化，以形成可支撑在载体上的活化聚合催化剂体系，

所述载体通常是无机氧化物或氯化物，或树脂材料如聚乙烯。金属茂催化剂的非限定性例子以及催化剂体系的种类详述于例如 US4,808,561; 5,017,714; 5,055,438; 5,064,802; 5,124,418; 5,153,157 和 5,324,800; 这些专利中公开的全部内容在此引入作为参考。

在反应区 1 2 中流化床的流化作用通过循环流 1 6 流入和通过反应器 1 0 的高速度而取得的。在操作中，循环流 1 6 的速度通常约等于进料引入循环流 1 6 中速度的 1 0 - 5 0 倍。循环流 1 6 的这种高速度提供了在反应区 1 2 中悬浮和混合流化床成流化态所需的空塔速度。

该流化床具有与剧烈沸腾液体相同的总体外观，并含有由通过流化床的气体的渗流和鼓泡所产生的单独运动的致密颗粒物质。当循环流 1 6 通过反应区 1 2 的流化床时，有一压差。该压差等于或稍大于反应区 1 2 中流化床的重量除以反应区 1 2 的横截面积，因此，使压差取决于反应器的几何构形。

再参考图 1，在（但不限于）位置 2 2 处使补充进料进入循环流 1 6 中。气体分析仪 2 4 从循环流 1 6 中接收气体试样，并监测通过分析仪的循环流 1 6 的组成。该气体分析仪 2 4 还适于调节循环流 1 6 和进料的组成，以使反应区 1 2 中循环流 16 的组成保持稳定状态。通常，气体分析仪 2 4 分析取自上缘区 1 4 和热交换器 2 6 之间，优选在压缩机 2 8 和热交换器 2 6 之间的循环流管线 1 6 的试样。

循环流 1 6 向上通过反应区 1 2，吸收由该聚合过程产生的热量。在反应区 1 2 中不发生反应的那部分循环流 16 排出反应区 1 2，并通过减速区或上缘区 1 4。如前所述，在该区即减速区 1 4 中，大部分夹杂的聚合物落入反应区 1 2 的流化床中，由此减少了带入循环流管线 1 6 中的固体聚合物颗粒。一旦在上缘区 1 4 上方从反应器中取出循环流 1 6，马上使之在压缩机 2 8 中进行压缩，并通过热交换器 2 6，在将循环流 1 6 返回至反应器 1 0 的反应区 1 2 之前，在热交换器中，从循环流 1 6 中除去由聚合反应产生的热量以及气体压缩力。热交换器 2 6 是常规的并可以垂直或水平位置将其放在循环流管线 1 6 内。在本发明的另一实施方案中，在循环流管线 1 6 内可包括有多于一个的热交换区或压缩区。

再回过来参考图 1，从热交换器 2 6 排出的循环流 1 6 返回至反应器

10的底部。优选在气体分布板18下方设置流体流动挡板30。该流体流动挡板30防止聚合物沉积为固体物质，并使液体和聚合物颗粒夹杂在分布板18下方的循环流16中。优选种类的流体流动挡板是环形盘状的，例如是描述于US4,933,149中的类型。使用环形盘不仅提供了中央向上的流动而且提供了四周的流动。中央向上的流动有助于在底盘中夹杂液滴，外部四周的流动有助于在底盘中至少地形成聚合物颗粒。分布板18使循环流16扩散，以避免进入反应区12的（液汽）流成向上中央排列的运动流或射流，它们将干扰反应区12中流化床的流化作用。

根据颗粒的发粘点来设置流化床的温度，但主要是根据以下三个因素：(1)催化剂活性和控制聚合速率和伴随的产生热量速率的催化剂的注入速率，(2)循环流和引入反应器中的补充流的温度、压力和组成，和(3)通过流化床的循环流的体积。由于在反应器中液体发生蒸发并起降低流化床温度的作用，因此，如前所述，或者是与循环流一起或者是单独引入流化床的液体量尤其将影响温度。通常，催化剂的添加速率用来控制聚合物的生产速率。

在优选的实施方案中，通过连续除去反应热，将反应区12中流化床的温度保持在稳定状态。当在该过程中产生的热量与除去的热量达到平衡时，就出现了反应区12的稳定状态。该稳定状态需要，进入聚合过程的材料总量通过除去的聚合物和其它材料的量来平衡。因此，在该过程中任何给定的位置，温度，压力，和组成在任何时间均是恒定的。在反应区12中绝大部分的流化床内，没有明显的温度梯度，然而，在反应区12中流化床的底部，在气体分布板18上方的区域中有温度梯度。该梯度是由于通过反应器10底部的分布板18而加入的循环流16的温度和反应区12中流化床的温度之间的差所造成的。

反应器10的有效操作需要循环流16的良好分布。万一增长或形成的聚合物和催化剂颗粒从流化床中沉淀下来，那么聚合物将发生熔化。在极端的场合，这会在整个反应器中形成固体物质。工业规模的反应器在任何给定的时间含有数千磅或公斤的聚合物固体。除去这样大量的固体聚合物必然有巨大的困难，需要付出巨大的努力并且将有延长的停工时间。借助流化床堆积密度的量度，通过确定稳定的操作条件，可进行改进的聚合

方法，在该方法中，可将反应器 10 内反应区 12 中的流化床保持流化作用并被支撑住。

在优选的实施方案中，对于给定等级的聚合物和 / 或催化剂组成，流化堆积密度的变更可用来使工艺条件和工厂设计最佳化。流化堆积密度是向上横跨反应器中央固定部分测得的压差与该固定部分的高度之比。该值为平均值，它可大于或小于反应器固定部分中任一位置的局部堆积密度。应该理解的是，可在对本领域熟练技术人员是已知的某些条件下，测量平均值，该值大于或小于流化床局部的堆积密度。

申请人业已发现，当流经流化床的气流中可冷凝成分的浓度增加时，可获得一可识别的点，如果浓度继续增加超出此点时，就会有该过程出现故障的危险。该点的特征在于，随着气体中可冷凝流体浓度的增加，流化的堆积密度将不可逆地降低。进入反应器的循环流液体含量可能不是直接相关的。在没有相应改变最终产物颗粒的沉积的堆积密度下，通常将发生流化的堆积密度的降低。因此，很显然的是，受流化的堆积密度影响的流化作用的改变不会涉及聚合物颗粒特性的任何永久性的改变。

发生流化的堆积密度降低的气体可冷凝的流体浓度取决于被生产的聚合物的类型和其它的工艺条件。对于给定种类的聚合物和其它工艺条件而言，当气体中可冷凝流体的浓度增加时，可通过监测流化的堆积密度对它们进行确定。

除气体中可冷凝的流体浓度以外，流化的堆积密度(FBD)还将取决于其它的变量，这些变量包括流经反应器的气体的空塔速度，和颗粒的特性如大小，密度和沉积的堆积密度(SBD)以及气体的密度，粘度，温度和压力。因此，在试验确定归因于气体可冷凝的流体浓度改变的流化的堆积密度的改变时，应避免其它条件的明显改变。因而，监测由此可确定流化的堆积密度的这些其它的变量在本发明的范围之内，这些变量将对流化床的不稳定性起作用。为此，监测或维持流化的堆积密度包括监测或维持上述的对流化的堆积密度起作用的或用来确定流化的堆积密度的那些变量。

尽管在不失控的情况下可容忍流化的堆积密度的某些适度的下降，但是，进一步改变也将增加露点温度的气体组成或其它变量时，可能会伴随不可逆的流化的堆积密度的降低，在反应器流化床中形成“热点”，形成

熔化的聚集物，并且甚至于使反应器关闭。

直接与降低流化的堆积密度有关的其它实际影响包括，在恒定聚合物生产率下，固定体积的反应器排料体系减少的聚合物生产能力和减少的聚合物/催化剂反应器滞留时间。对于给定的催化剂而言，后者可能会降低催化剂的生产率并增加残留在产物聚合物中的催化剂量。在优选的实施方案中，对于给定的反应器生产率和相应的冷却需求，使气体中可冷凝的流体浓度最小化是所希望的。

使用这些流化的堆积密度变量，可确定稳定的操作条件。一旦确定了合适的组成，通过对该组成进行更大程度的冷却，可用它来取得循环流的高得多的冷却能力（没有出现流化床的不稳定性）。可适量添加特定等级的，可冷凝的、不可聚合的材料，以获得高的反应器生产率，与此同时，通过保留在如此确定的稳定操作区内，可维持良好的流化床条件。可用一方法来获得高的反应器生产率，或者，就工厂设计而言，可用相对小的反应器直径来设计大生产能力的工厂，或可对现存的反应器进行改进以在没有改变反应器大小下提供增加的生产能力，所述的这些内容可参见，US5,352,749(1994年10月4日出版)，在此将该专利全文引入作为参考；US - A - 08/306,055(1994年9月14日申请)和申请代理文档（Attorney Docket）号92B007B(1994年10月3日申请，US申请号未知)，US5,352,749的部分继续申请，和US - A - 08/216,520(1993年3月22日申请)，它是US08/065,250(1993年5月20日申请)的继续申请，所有这些资料在此全文引入作为参考。

在更高反应器生产率时，业已发现，只要保持在由可接受的流化的堆积密度改变限定的界限内，可容忍冷凝液量超过、通常是大于约2%，5%，10%，12%，15%，18%，20%，22%，25%，27%，30%或甚至于35%，与此同时，可避免由流化床离散作用造成的大量结块或成片。以循环流或流化介质总重量为准，冷凝液量在2 - 50重量%的范围内，优选大于约10 - 50重量%，更优选的是，15 - 40重量%，更好的是约20 - 40重量%，最佳为约25 - 约40重量%。

优选通过使用压差量度来观察流化的堆积密度，所述的压差量度取自不易对分布板产生影响的流化床部分。而常规地是取流化床下部流化的堆

积密度变更来表明分布板上流化床的离散，将远离分布板测得的上部的流化的堆积密度用作稳定的参考，令人惊奇地发现，上部流化的堆积密度的改变与循环流中的组成有关，并可用来找到和确定稳定的操作区。

在一个实施方案中，堆积密度作用（Z）定义为

$$Z = \left[\frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$

式中， ρ_{bf} 为流化的堆积密度， ρ_{bs} 为沉积的堆积密度， ρ_g 为气体密度， ρ_s 为固体(树脂)密度。该堆积密度作用(Z)可根据方法和产物的量度进行计算。

在另一个实施方案中，堆积密度作用（Z）定义为

$$Z \leq \frac{0.59 - \rho_g / \rho_{bs}}{1 - \rho_g / \rho_s}$$

式中， ρ_{bf} 为流化的堆积密度， ρ_{bs} 为沉积的堆积密度， ρ_g 为气体密度， ρ_s 为固体(树脂)密度。

在本发明中，通过将堆积密度作用（Z）值保持在以X和Y的计算值为基础示于下表A和B中的最小或限定值之上，可避免流化作用的离散。

对于本专利说明书和所附的权利要求来说，X和Y根据下面的等式来确定：

$$X = \text{LOG} \left[\frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[\frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

式中, d_p 为重均粒径, g 为重力加速度(9.805m/sec^2), U_0 为气体的空塔速度, μ 为气体的粘度。

对于本专利说明书和所附的权利要求来说, 堆积密度作用的计算限定值以使用上述公式进行计算的 X 和 Y 的值为基础。计算限定值是使用 X 和 Y 的计算值由表 A 和/或 B 确定的数。

表 A 列出了所有 X 和 Y 范围的堆积密度的计算限定值。表 B 列出了优选 X 和 Y 范围的堆积密度的计算限定值。

尽管表 A 和/或 B 示出的只是 X 和 Y 的选定点值, 但本领域熟练技术人员将知道的是, 通常需要对 X 和 Y 值进行内推, 以获得相应的限定值 Z 。

在优选的实施方案中, 堆积密度作用(Z)维持在大于或等于, 更优选是大于使用 X 和 Y 值在表 A 和/或 B 中提供的值。

在另一实施方案中, 堆积密度作用(Z)维持在大于表 A 和 B 确定的堆积密度作用限定值之上 1% 的值, 更优选的是, 大于 2% 以上, 更好的是大于 4% 以上, 最佳的是, 大于 5% 以上。

在另一实施方案中, 堆积密度作用(Z)在约 0.2-约 0.7, 优选在约 0.3-约 0.6, 更佳的是, 大于约 0.4-约 0.6。

粒径(d_p)可从 100-3000 微米, 优选从约 500-2500 微米, 更优选从约 500-2000 微米, 最佳从 500-1500 微米。

气体粘度(μ)范围可从约 0.01-0.02 厘泊(cp), 优选 0.01-0.18 厘泊, 最佳为 0.011-约 0.015 厘泊。

沉积的堆积密度(SBD)或(ρ_{bs})的范围从约 10-35 lb/ft^3 , 优选从约 12-35 lb/ft^3 , 更佳从约 14-32 lb/ft^3 , 最佳从约 15-30 lb/ft^3 。

气体的密度(ρ_g)范围从约 0.5-约 4.8 lb/ft^3 , 优选从约 1-4 lb/ft^3 , 更佳从约 1.1-4 lb/ft^3 , 最佳从约 1.2-约 3.6 lb/ft^3 。

固体树脂密度(ρ_s)范围从 0.86-0.97 g/cc , 优选从 0.87-约 0.97 g/cc , 更佳从 0.875-约 0.970 g/cc , 最佳从 0.88-约 0.97 g/cc 。

反应器温度可在 60-120 $^{\circ}\text{C}$, 优选在 60-115 $^{\circ}\text{C}$, 最佳在 70-110 $^{\circ}\text{C}$ 。

反应器压力可在 100-1000 psig , 优选在约 150-600 psig , 更佳在 200-约 500 psig , 最佳在 250-400 psig 。

表 A 堆积密度作用的限定值

Y	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
X													
0.3	0.411												
0.4	0.403												
0.5	0.393												
0.6	0.381												
0.7	0.367	0.460											
0.8	0.351	0.450											
0.9	0.332	0.437											
1.0	0.311	0.422	0.522										
1.1	0.289	0.404	0.510										
1.2	0.265	0.384	0.496										
1.3	0.239	0.361	0.480										
1.4	0.214	0.336	0.460	0.561									
1.5	0.188	0.309	0.438	0.546									
1.6		0.281	0.413	0.529									
1.7		0.252	0.386	0.508	0.598								
1.8		0.223	0.355	0.484	0.582								
1.9			0.324	0.457	0.563								
2.0			0.291	0.427	0.541	0.620							
2.1			0.258	0.394	0.516	0.602							
2.2			0.226	0.360	0.487	0.581							
2.3				0.324	0.455	0.557	0.633						
2.4				0.288	0.421	0.529	0.614						
2.5				0.252	0.384	0.497	0.590						
2.6					0.346	0.462	0.563	0.635					
2.7					0.307	0.425	0.533	0.614					
2.8					0.270	0.385	0.499	0.588					
2.9						0.339	0.461	0.559	0.628				
3.0						0.299	0.422	0.526	0.605				
3.1						0.261	0.381	0.490	0.577	0.641			
3.2							0.339	0.451	0.546	0.619			
3.3							0.298	0.410	0.511	0.593			
3.4							0.259	0.368	0.473	0.564	0.631		
3.5								0.325	0.433	0.531	0.608		
3.6								0.284	0.391	0.494	0.580	0.643	
3.7								0.245	0.348	0.455	0.549	0.621	
3.8									0.306	0.413	0.514	0.595	0.653
3.9									0.266	0.371	0.476	0.566	0.633
4.0										0.328	0.435	0.532	0.609
4.1										0.287	0.393	0.496	0.581
4.2										0.247	0.350	0.456	0.550
4.3											0.308	0.415	0.515
4.4											0.267	0.372	0.477
4.5												0.329	0.436
4.6												0.288	0.394

表 B 优选范围的堆积密度作用限定值

Y	4.00	4.25	4.50	4.75	5.00	5.25	5.50	5.75	6.00	6.25	6.50	6.75	7.00
X													
2.00	0.541	0.584											
2.05	0.529	0.574											
2.10	0.516	0.562											
2.15	0.502	0.550	0.592										
2.20	0.487	0.537	0.581										
2.25	0.472	0.524	0.569										
2.30	0.455	0.509	0.557	0.598									
2.35	0.438	0.493	0.543	0.587									
2.40	0.420	0.477	0.529	0.574									
2.45	0.402	0.460	0.513	0.561	0.602								
2.50	0.384	0.442	0.497	0.547	0.590								
2.55		0.424	0.480	0.532	0.577								
2.60		0.405	0.462	0.515	0.563	0.605							
2.65		0.386	0.444	0.499	0.548	0.592							
2.70			0.425	0.481	0.533	0.579							
2.75			0.405	0.463	0.516	0.564	0.601						
2.80			0.385	0.444	0.499	0.549	0.588						
2.85				0.424	0.480	0.533	0.574	0.609					
2.90				0.404	0.461	0.515	0.559	0.597					
2.95				0.384	0.442	0.497	0.543	0.583					
3.00					0.422	0.478	0.526	0.568	0.605				
3.05					0.401	0.459	0.509	0.553	0.591				
3.10					0.381	0.439	0.490	0.536	0.577	0.612			
3.15						0.418	0.471	0.519	0.562	0.599			
3.20						0.398	0.451	0.501	0.546	0.585			
3.25						0.377	0.431	0.482	0.529	0.571	0.607		
3.30							0.410	0.462	0.511	0.555	0.593		
3.35							0.389	0.442	0.493	0.539	0.579	0.613	
3.40								0.422	0.473	0.521	0.564	0.601	
3.45								0.401	0.453	0.503	0.548	0.587	
3.50								0.379	0.433	0.484	0.531	0.572	0.608
3.55									0.412	0.464	0.513	0.556	0.594
3.60									0.391	0.444	0.494	0.540	0.580
3.65										0.423	0.475	0.522	0.565
3.70										0.402	0.455	0.504	0.549
3.75										0.381	0.434	0.485	0.532
3.80											0.413	0.465	0.514
3.85											0.392	0.445	0.495
3.90												0.424	0.476
3.95												0.403	0.456
4.00												0.382	0.435

有益的是,将循环流进行冷却并以一定的速度通过反应器,以致使冷却能力足以使得用每平方英尺反应器横截面积每小时聚合物的磅数表示的反应器的生产率超过 $500\text{lb/hr-ft}^2(2441\text{kg/hr-m}^2)$,尤其是超过 $600\text{lb/hr-ft}^2(2929\text{kg/hr-m}^2)$,并且从反应器的进口至反应器的出口至少有 40Btu/lb ,优选有 50Btu/lb 的热含量改变。优选的是,在反应器分布板下方,以混合物的形式添加(液汽)流的气体和液体组分。该反应器的生产率等于时空产率乘以流化床的高度。

在本发明优选的实施方案中,为了获得本聚合方法增加的反应器冷却能力的益处,使引入反应器 10 的液体进行蒸发。在流化床中大量的液体可能会有助于形成借助床内的机械力不能破碎的聚集物,并因此可能导致去流化作用,床体崩溃和反应器关闭。此外,由于本发明要求在整个流化床中有基本恒定的温度,因此液体的存在会干扰局部床温,并对生产恒定性能聚合物的方法的生产能力产生影响。为此,引入给定条件流化床中的液体量不应超过在流化床下部蒸发的量,这样的话,与通过分布板进入的循环流有关的机械力足以破碎由液体-颗粒的相互作用所形成的聚集物。

在本发明中已发现,对于在流化床中产物颗粒给定的组成和物理特性以及另外给定的或相应的反应器和循环条件,通过限定与流经流化床的气体的组成有关的边界条件,可将可行的流化床维持在高的冷却水平。

尽管不希望被任何理论所束缚,但发明人认为,所观察到的流化的堆积密度的降低可能会影响流化床内致密颗粒相的膨胀和气泡性能的改变。

再来参考图 1,如果需要,通常在热交换器 26 的下游添加取决于所用催化剂有关的催化剂活化剂。催化剂活化剂可从分配器 32 引入循环流 16 中。然而,本发明改进的方法并不局限于插入催化剂活化剂或任何其它需要的组分如助催化剂的位置。

能以优选的速率,在气体分布板 18 之上的位置 34 处,将来自催化剂储蓄器的催化剂或者间歇或者连续地注入流化床反应区 12 中。在如上所述的优选实施方案中,在能与流化床 12 内聚合物颗粒实现最佳混合的位置,注入催化剂。由于某些催化剂的活性很大,因此,优选应在气体分布板 18 的上方而不是下方将催化剂注入反应器 10 中。在气体分布板 18 以下区域注入催化剂可能会在该区域导致产物的聚合,这将最终导致气体分布板 18 的堵塞。另

外,在气体分布板 18 上方引入催化剂有助于在整个流化床 12 中均匀分布催化剂,因此,有助于排除由局部的高催化剂浓度所致的“热点”的形成。优选在反应区 1 2 中流化床的下部注入催化剂, 以提供均匀的分布并使带入循环管线中的催化剂变得最小, 在循环管线中的聚合作用可能会导致最终循环管线和热交换器的堵塞。

在本发明改进的方法中, 可使用各种催化剂的注入工艺, 例如使用在 US3,779,712 中所述的工艺,该专利在此引入作为参考。惰性气体如氮气或在反应器条件下容易挥发的惰性液体, 优选用来将催化剂带入流化床反应区 1 2。催化剂的注入速率和循环流 1 6 中单体的浓度确定了流化床反应区 1 2 中聚合物的生产率。能控制通过简单调节催化剂注入速率而产生的聚合物的生产率。

在使用本发明改进方法的反应器 1 0 的优选操作方式中, 反应区 1 2 中流化床的高度, 通过以与形成聚合物产物一致的速率取出一部分聚合物产物来保持。将用来检测整个反应器 1 0 和循环流 1 6 中任何温度或压力改变的仪器用来监测反应区 1 2 中流化床条件的改变。此外, 该仪器使得手动或自动调节催化剂的注入速率和 / 或循环流的温度成为可能。

在反应器 1 0 的操作中, 产物通过排料体系 3 6 从反应器中排出。聚合物产物的排料优选在从聚合物产物中分离出流体之后进行。可将这些流体返回至循环流管线 1 6, 如果是气体在位置 3 8 处和 / 或如果是冷凝液在位置 4 0 处。在位置 4 2 处, 将聚合物产物送至下游进行加工。对聚合物产物的排料并不局限于图 1 所示的方法, 图 1 只是阐明了一种特定的排料方法。还可使用其它的排料体系, 例如, 在 Jenkins 等人的 US4,543,399 和 4,588,790 中所披露的和所要求保护的。

根据本发明,提供了一种方法,通过将循环流冷却至其露点以下,并将得到的循环流返回至该反应器中,该方法可增加采用放热聚合反应的流化床反应器中进行聚合物生产的反应器生产率。可将含有大于 15%、优选大于 20 % 重量液体的循环流循环至该反应器中, 以将流化床保持在希望的温度。

在本发明方法中, 通过夹带在循环流中冷凝液的蒸发和进入的循环流和流化床温度之间更大的温差, 可明显增加循环流或流化介质的冷却能

力。在优选的实施方案中，所生产的聚合物、均聚物或共聚物选自：薄膜级树脂，其MI从0.01-5.0，优选从0.5-5.0，密度从0.900-0.930；或模塑级树脂，其MI从0.10-150.0，优选从4.0-150.0，密度从0.920-0.939；或高密度树脂，其MI从0.01-70.0，优选从2.0-70.0，密度从0.940-0.970；所有密度单位均为 g/cm^3 ，熔融指数为 g/10 分钟，它们是根据ASTM-1238条件E测定的。

取决于最终的树脂可采用不同的循环条件，以提供先前没想到的反应器生产率水平。

首先，例如本发明的方法可生产薄膜级的树脂，其中，循环流中，丁烯/乙烯的摩尔比从0.001-0.60，优选从0.30-0.50；或4-甲基戊烯-1/乙烯的摩尔比从0.001-0.50，优选从0.08-0.33；或己烯/乙烯的摩尔比从0.001-0.30，优选从0.05-0.20；或辛烯-1/乙烯的摩尔比从0.001-0.10，优选从0.02-0.07；氢/乙烯的摩尔比从0.00-0.4，优选从0.1-0.3；异戊烷量从3-20摩尔%或异己烷量从1.5-10摩尔%，并且其中循环流的冷却能力至少为40Btu/lb，优选至少为50Btu/lb，或冷凝的重量%至少为15%，优选大于20%。

其次，该方法可用来生产模塑级的树脂，其中，循环流中，丁烯-1/乙烯的摩尔比从0.001-0.60，优选从0.10-0.50；或4-甲基戊烯-1/乙烯的摩尔比从0.001-0.50，优选从0.08-0.20；或己烯/乙烯的摩尔比从0.001-0.30，优选从0.05-0.12；或辛烯-1/乙烯的摩尔比从0.001-0.10，优选从0.02-0.04；氢/乙烯的摩尔比从0.00-1.6，优选从0.3-1.4；异戊烷量从3-30摩尔%或异己烷量从1.5-15摩尔%，并且其中循环流的冷却能力至少为40Btu/lb，优选至少为50Btu/lb，或冷凝的重量%至少为15%，优选大于20%。

再者，可通过一方法制备高密度等级的树脂，其中，循环流中，丁烯/乙烯的摩尔比从0.001-0.30，优选从0.001-0.15；或4-甲基戊烯-1/乙烯的摩尔比从0.001-0.25，优选从0.001-0.12；或己烯/乙烯的摩尔比从0.001-0.15，优选从0.001-0.07；或辛烯-1/乙烯的摩尔比从0.001-0.05，优选从0.001-0.02；氢/乙烯的摩尔比从0.00-1.5，优选从0.3-1.0；异戊烷量从10-40摩尔%或异己烷量从5-20摩尔%，并且其中循环流的冷却能力至少为60Btu/lb，优选大于73Btu/lb，最佳至少大于约75Btu/lb，或冷凝的重量%至少为12%，优选大于20%。

实施例

为了能更好地理解本发明，包括其有代表性的优点和限定，现提供与本

发明实践中进行的实际试验有关的下面的实施例。

实施例 1

运行流化的气相反应器,以生产乙烯和已烯-1 的共聚物。通过二氧化硅在 600 °C 进行脱水而制备金属茂催化剂。该催化剂是在带搅拌器的混合容器中制得的工业规模的催化剂。将起始装料,1156 磅(462kg)甲苯加入混合器中。然后,混合 925 磅(421kg)在甲苯中的 30%重量的甲基铝氧烷。接着再混合 100 磅(46kg)在甲苯中的 20%重量的二氯化二(1,3-甲基-正丁基环戊二烯基)合锆(包含有 20.4 磅(9.3kg)的金属茂)。再向混合器中添加另外的 144 磅(66kg)的甲苯,以清洗金属茂给料筒,并在室温下混合 30 分钟。然后是 54.3 磅(25kg)在甲苯中的 AS-990,表面改性剂溶液,其中包含有 5.3 磅(2.4kg)的 AS-990。用另外的 100 磅(46kg)甲苯来清洗表面改性剂容器,并加至混合器中。将得到的浆液在 3.2psia(70.6kPa),于 175°F(79 °C)真空干燥成自由流动的粉末。最终的催化剂重量为 1093 磅(497kg)。催化剂最终的锆装载量为 0.4%,铝的装载量为 12.0%。

在工业规模的连续气相流化床反应器中进行聚合。流化床由聚合物颗粒组成。将气相给料气管乙烯和氢从反应器流化床的下方引入循环气管线中。将已烯共聚单体从反应器流化床下方以单独的管线引入到循环气流线中的反应器中。控制乙烯,氢和共聚单体各自的流速,以维持固定组成的目标。控制乙烯的浓度,以维持恒定的氢/乙烯比率。通过在线的气相色谱测量各种气体的浓度,以保证循环气流中相对恒定的组成。在引入催化剂之前,将在异戊烷载体溶剂中的 20%重量的三乙基铝(TEAL)溶液以 32lb/hr 的速率向流化床中加料约 2 小时 40 分钟。在开始添加催化剂后,如上所述连续引入 TEAL 约 1 小时,然后停止。在流化床上 TEAL 的总量为 122ppm。

使用纯氮直接将固体催化剂注入到流化床中。调节催化剂的注入速率,以维持恒定的生产率。通过将补充给料和循环气流连续的通过反应区,将聚合物颗粒增长的反应床维持在流化态。反应器在 310psig(2138kPa)下进行操作。为了维持恒定的反应器温度,连续地调节循环气的温度,以接纳由于聚合作用所导致的产生热量速率的改变。

通过以等于形成颗粒产物的速率取出一部分床体,而将流化床的高度保持恒定。通过一系列阀门,将产物半连续地取入一固定体积的容器中。通过

一回收反应气体的循环气压缩机,将固定体积容器中的气体排回至反应器中。将产物送至清洗容器中,以除去夹带的烃,并且用湿润的氮进行处理,以使残留的催化剂钝化。

表 1 第一列是实际操作的聚合数据。表 1 的第二列和第三列的数据是,通过使用现有技术中熟知的热力学等式,由第一列的实际操作数据进行外推而得到的。由于上述原因,在第二列和第三列中没有列出流化的堆积密度作用(Z),然而,列出了堆积密度作用的计算限定值。

表 1

时间(小时)	1	2	3	
树脂熔融指数(dg/10 分钟)	3.42	3.42	3.42	3.42
树脂密度(g/cc)	0.9179	0.9179	0.9179	0.9179
循环流的组成:	--	--	--	--
乙烯	46.3	46.3	46.3	46.3
丁烯-1	--	--	--	--
己烯-1	0.9	0.9	0.9	0.9
氮(ppm)	250	250	250	250
异戊烷	11.5	15.0	18.0	18.0
6 个碳原子的饱和烃				
氮	39.9	36.4	33.4	33.4
乙烷	0.3	0.3	0.3	0.3
甲烷	--	--	--	--
8 个碳原子的饱和烃	--	--	--	--
循环气流的露点(°F)	137.7	152.7	163.7	163.7
循环气流的露点(°C)	58.7	67.1	73.2	73.2
反应器进口温度(°F)	113.6	100.0	100.0	100.0
反应器进口温度(°C)	45.3	37.8	37.8	37.8
循环气流中的液体量(wt%)	10.4	22.5	29.0	29.0
反应器温度(°F)	175.3	175.3	175.3	175.3
反应器温度(°C)	79.6	79.6	79.6	79.6

反应器压力(psig)	312.7	312.7	312.7	312.7
反应器压力(kPag)	2156.0	2156.0	2156.0	2156.0
反应器空塔气体速度(ft/sec)	2.12	2.12	2.12	2.50
反应器空塔气体速度(m/sec)	0.65	0.65	0.65	0.76
反应器高度(ft)	43.4	43.4	43.4	43.4
反应器高度(m)	13.2	13.2	13.2	13.2
树脂沉积的堆积密度(lb/ft ³)	25.7	25.7	25.7	25.7
树脂沉积的堆积密度(kg/m ³)	411.7	411.7	411.7	411.7
反应床流化的堆积密度(lb/ft ³)	19.2	--	--	--
反应床流化的堆积密度(kg/m ³)	307.5	--	--	--
时空产率(lb/hr-ft ³)	8.6	14.8	18.1	20.8
时空产率(kg/hr-m ³)	137.5	236.5	289.3	333.1
生产率(klb/hr)	61.5	105.8	129.4	149.0
生产率(Tons/hr)	27.9	48.0	58.7	67.6
反应器生产率(lb/hr-ft ²)	373	641	784	902
反应器生产率(kg/hr-m ²)	1819	3129	3827	4406
循环流的热含量改变(Btu/lb)	37	58	66	66
循环流的热含量改变(cal/g)	20	32	37	37
气体密度(lb/ft ³)	1.73	1.88	1.98	1.98
气体密度(kg/m ³)	27.7	30.2	31.6	31.6
气体粘度(cp)	0.014	0.013	0.013	0.013
粒径(英寸)	0.042	0.042	0.042	0.042
粒径(微米)	1054	1054	1054	1054
X 作用	3.13	3.20	3.22	3.29
Y 作用	5.81	5.91	5.93	5.93
密度作用(Z)	0.70	--	--	--
表 A 和 B*的限定值	0.54	0.53	0.53	0.50

*以 X 和 Y 作用的值为基础:表 A 和 B 用来确定限定值。

尽管已通过本发明的具体实施方案对本发明进行了描述和说明,但本领域

域普通技术人员将明白的是,本发明适用于各种无需在此说明的变更。例如,使用增加活性的催化剂来增加生产率,或通过使用制冷装置来降低循环流的温度,均落入本发明的范围内。因此,为了确定本发明的范围,必须参考所附的权利要求。

图 1

