

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

*B01J 8/00 (2006.01)*  
*C08F 10/10 (2006.01)*



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580040133.0

[43] 公开日 2007 年 10 月 31 日

[11] 公开号 CN 101065181A

[22] 申请日 2005. 12. 12

[21] 申请号 200580040133.0

[30] 优先权

[32] 2004. 12. 17 [33] EP [31] 04078426.6

[86] 国际申请 PCT/EP2005/013315 2005. 12. 12

[87] 国际公布 WO2006/063771 英 2006. 6. 22

[85] 进入国家阶段日期 2007. 5. 23

[71] 申请人 北方科技有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 埃尔内·埃洛瓦伊尼奥

玛丽安娜·沃里卡里

江左·科尔霍宁 保利·莱斯基宁

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 朱梅 徐志明

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称

在烯烃聚合催化剂存在下聚合烯烃的方法

[57] 摘要

在固体催化剂组分和任选的助催化剂存在下聚合烯烃。通过将固体组分悬浮于粘度为 20 ~ 1500mPa·s 的油中而将所述固体催化剂组分引入到聚合反应器中。任选地，悬浮液包含溶于油的减阻剂。通过使用无阀式活塞泵将所述悬浮液计量加入到聚合反应器中。

1、一种制备烯烃聚合物的方法，所述方法包括如下步骤：

(i) 在催化剂进料槽形成包含油和固体催化剂组分的催化剂淤浆；

(ii) 保持催化剂进料槽中的催化剂淤浆处于均态；

(iii) 从催化剂进料槽连续抽取部分催化剂淤浆，并将催化剂淤浆的抽取部分引入到聚合反应器中；

(iv) 向聚合反应器中连续引入至少一种烯烃单体；

(v) 任选地，向聚合反应器中连续引入稀释剂和/或氢气；

(vi)使至少一种烯烃单体通过聚合催化剂被聚合，以形成含有催化剂、未反应的单体、形成的聚合物和任选的稀释剂和/或氢气的反应混合物，在此条件下操作聚合反应器；

(vii) 从聚合反应器抽取部分反应混合物，

其特征在于，在催化剂进料槽内的条件下，油的动态粘度为20~1500 mPa·s，并通过使用无阀式活塞泵将催化剂淤浆从催化剂进料槽转移到聚合反应器中。

2、根据权利要求1所述的方法，其中所述油的动态粘度为30~990 mPa·s。

3、一种组合物，该组合物包含(i)总组合物重量的10~30wt%的固体催化剂组分；(ii)总组合物重量的约70~约90wt%的粘度为20~1500 mPa·s、优选30~990 mPa·s的油；以及(iii)基于组合物总重量的百万分之0.1~1000溶于所述油的减阻剂，所述减阻剂为主要包含由C<sub>6</sub>~C<sub>15</sub> α-

烯烃衍生的单元的聚合物，和/或特性粘度至少为 10 dl/g 的烯烃聚合物。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其中所述聚合反应在环流式反应器中进行。

5、根据权利要求 1~4 任一项所述的方法，其中所述催化剂淤浆进一步包含减阻剂，其为一种或多种 C<sub>6</sub>~C<sub>15</sub> α-烯烃的聚合物。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中所述减阻剂以催化剂淤浆重量的百万分之 0.1~1000 的量存在。

7、根据权利要求 1~6 任一项所述的方法，其中所述反应混合物在其从反应器中抽取后经过一个浓缩装置。

8、根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述反应混合物被连续抽取。

9、根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述催化剂淤浆在引入到聚合反应器中之前与一种或多种共活化剂接触。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其中至少一种共活化剂为三烷基铝。

11、根据权利要求 9 或权利要求 10 所述的方法，其中至少一种共活化剂与催化剂淤浆在静态混合器中接触。

12、根据权利要求 9~11 所述的方法，其中包含共活化剂和固体催化剂组分的催化剂体系具有至少 3 kg 聚合物/g 催化剂、优选至少为

10kg 聚合物/g 催化剂、更优选至少为 15 kg 聚合物/g 催化剂的生产率。

13、根据权利要求 13 所述的组合物，其中所述组合物包含百万分之 0.5~100、优选 1~50 重量的减阻剂。

14、根据权利要求 13 或 14 所述的组合物，其中所述减阻剂的重均分子量至少为 250000 g/mol、优选至少为 500000 g/mol、更优选至少为 800000 g/mol、且尤其至少为 1000000 g/mol。

15、根据权利要求 13~15 中任一项所述的组合物，其中所述油的粘度为 20~1500 mPa·s、优选为 30~990 mPa·s。

16、根据权利要求 13~16 中任一项所述的组合物在运输固体催化剂组分中的应用。

17、根据权利要求 13~16 中任一项所述的组合物在储存固体催化剂组分中的应用。

## 在烯烃聚合催化剂存在下聚合烯烃的方法

### 技术领域

本发明涉及在烯烃聚合催化剂存在下制备烯烃聚合物的方法。更具体而言，本发明涉及将固体聚合催化剂组分转移到聚合反应器中的方法。尤其是，所述固体催化剂组分可以精确地计量加入到反应器中而不损害催化剂的性质。

### 背景技术

WO 9216747 公开了一种使用无阀式活塞泵将蜡与聚合催化剂的粘性混合物计量加入到聚合反应器中的装置和方法。其公开了可以使用粘度为 0.1 ~ 500000 mPa·s 的催化剂-蜡混合物。但是，据报道，催化剂与聚乙烯蜡和液态聚  $\alpha$ -烯烃的溶液混合，其中聚乙烯蜡-聚  $\alpha$ -烯烃混合物在进料条件下的粘度为 4500 mPa·s。

WO 00/47638 公开了一种在预活化催化剂存在下聚合烯烃的方法。所述催化剂与油和蜡混合，并通过使用 WO 9216747 公开的装置计量加入到聚合反应器中。混合物的粘度为 1 ~ 15 Pas，优选为 4 ~ 10 Pas。

DE 248634 公开了一种能够抽吸粘性物质的无阀式活塞泵。

WO 01/05845 公开了一种在流化床气相反应器中聚合烯烃的方法，在该反应器中，固体催化剂组分与粘度至少为 50 mPa·s、优选高于 100 mPa·s 但不高于 5000 mPa·s 的油混合。该催化剂淤浆与烷基铝化合物合并通过静态混合器，此后其被引入到流化床聚合反应器中。

EP 459218 公开了一种弹丸注射器型(shot-injector)催化剂进料机，在该进料机中，允许催化剂淤浆沉降，以使催化剂充满进料机阀的腔。当阀转向时，沉降催化剂的弹丸被注入聚合反应器中。

具有小粒度、低密度或高孔隙率的固体催化剂组分在稀释剂中有缓慢沉降的趋势。因此，如果该催化剂使用 EP 459218 中公开的弹丸注射器型进料机进料，由于进料弹丸中固体催化剂的低含量，进料能力有限。通过将催化剂混入粘性蜡混合物中解决了这一问题，但使用额外的粘性组分需要特殊装置。

## 发明内容

本发明的一个技术方案是提供一种聚合方法，该方法包括步骤：

- (i) 在催化剂进料槽中形成催化剂淤浆，该淤浆包含：
  - a. 油，和
  - b. 固体聚合催化剂组分；
- (ii) 保持催化剂进料槽中的淤浆处于均态；
- (iii) 从催化剂进料槽连续抽取部分催化剂淤浆，并将抽取的淤浆引入到聚合反应器中；
- (iv) 向聚合反应器中连续引入至少一种烯烃单体；
- (v) 任选地，向聚合反应器中连续引入稀释剂和/或氢气；
- (vi) 在至少一种烯烃单体被聚合的条件下操作聚合反应器；
- (vii) 从聚合反应器连续或间歇地抽取聚合的烯烃。

本发明的方法包括烯烃聚合的工序，在该工序中，在烯烃聚合催化剂的存在下，在聚合反应器中聚合至少一种烯烃单体。所述烯烃聚合催化剂包含至少一种固体催化剂组分，该组分包含至少一种过渡金属化合物。

在本发明的方法中，将所述固体催化剂组分悬浮于油中，以形成催化剂淤浆。所述催化剂淤浆在催化剂淤浆槽中保持均态。从所述催化剂淤浆槽中连续地抽取小部分的所述淤浆，使用催化剂淤浆计量泵进行计量，并引入具有预定速率的聚合反应器中。

本发明允许转移粒度在宽范围内变化的不同的固体催化剂组分。而且，在本发明中可使用负载于不同类型的载体上的不同类型的催化剂。本发明也适于将固体未负载催化剂转移到聚合反应器中。

特别地，本发明的方法适用于将具有小粒度的催化剂加入聚合反应器中。可以高精度将所述催化剂加入聚合反应器中，并且没有观察到例如由沉降差引起的容量问题。聚合反应可以在稳定的条件下进行，而没有由于不一致的催化剂进料引起的生产速度的波动。

## 附图说明

### 图 1

图 1 显示根据本发明进料催化剂的一种配置。通过使用油泵 P-001 将油从油桶转移到储油槽 V-001 中。将氮气线(NG)连接到油桶和储油槽，以将油保持在惰性气氛下。通过油泵 P-001 将油从储油槽转移到催化剂混合槽 V-002 中。以干燥形式或作为淤浆将催化剂从催化剂卸料站转移到催化剂混合槽 V-002 中。也可将氮气导入催化剂卸料站和催化剂混合槽。催化剂混合槽 V-002 装有搅拌器以保持淤浆均匀，并

装有冷却/加热套以保持温度恒定。通过使用催化剂进料泵 P-002 将催化剂淤浆从催化剂混合槽连续地计量加入预聚合反应器中。催化剂淤浆与稀释剂流结合，并转移到反应器中。

优选地，为了将运输桶从卸料站卸载到催化剂混合槽中，首先在三个方向在转鼓中翻滚运输桶。这确保运输桶中不残留块状催化剂。这种翻滚比滚动更加有效。

当桶已经适当地翻滚例如约 30 分钟至两小时时，将桶连接到管道，通过使用压缩油经管道将催化剂淤浆带入催化剂混合槽中。那么优点在于，不需要将桶携带到催化剂进料机可能放置的高水平，而在地面水平上进行操作。

## 图 2

图 2 显示用于测试本发明的构思的功能性的测试配置。该配置包括催化剂混合槽，该混合槽装有搅拌器和冷却/加热套。将催化剂淤浆制备到混合槽中，并使用催化剂进料泵从催化剂混合槽的底部再循环到混合槽上部的开口。

## 具体实施方式

### 催化剂淤浆

根据本发明，将固体催化剂组分悬浮于油中，以制备催化剂淤浆。将催化剂保持均态，并将淤浆的一部分连续地从催化剂淤浆槽中抽取，并引入聚合反应器中。任选地，将催化剂淤浆引入聚合反应器前，催化剂淤浆与活化剂和/或电子供体接触。

### 固体催化剂组分



在本发明的方法中可使用任何固体催化剂组分。因此，所述催化剂可为齐格勒-纳塔型。例如，如 EP 688794、WO 91/16361、WO 93/13141、WO 94/14857、WO 99/51646 和 WO01/55230 公开，催化剂可含有负载于无机氧化物载体上的镁化合物和钛化合物。然而，如 WO 03/000756、WO 03/000757、WO 03/000754、WO 92/19653、WO 93/07182、WO 97/36939 和 WO 99/58584 公开，催化剂也可以含有负载于卤化镁上的钛化合物。催化剂也可以是不负载的，包含固体三氯化钛粒子，任选地含有如三氯化铝的另外的组分。

所述催化剂也可以为铬催化剂，通常负载在二氧化硅上。其中，在 WO 99/52951 和 WO 97/27225 中公开了这样的催化剂。

又进一步，所述催化剂可为茂金属催化剂。如 WO 95/12622、WO 96/32423、WO 98/32776 和 WO 00/22011 公开，这样的催化剂经常是负载的，优选负载于无机氧化物载体上。然而，也可以通过由铝氧烷形成载体，并在铝氧烷上掺合该茂金属化合物制备催化剂。在 WO03/051934 中公开了该制备固体茂金属催化剂组分的方法。

所述固体催化剂组分可包含聚合物。因此，其可以被预聚合，以在固体催化剂组分上制备少量的聚合物，如，每克固体组分 0.01~50g 聚合物。用于预聚合的单体可以与聚合反应器中所用的相同，或者可以与其不同。

固体催化剂组分可以以干粉传送，或者以油浆传送。如果催化剂以淤浆传送，淤浆中所用的油优选地与催化剂进料中所用的油相同或至少相似。运输淤浆中固体催化剂组分的浓度可高达 450 kg/m<sup>3</sup>。

可以自由地选自固体催化剂组分的浓度，以便利地实现所需催化剂进料速度。然而，所述浓度不必过高，否则，难以保持稳定的淤浆。另一方面，过低的浓度可导致使用过量的油，这会产生在最终的聚合物产物中增加可提取物质的水平的问题。已经发现，适当的催化剂浓度为基于淤浆的体积的  $50\sim 500\text{ kg/m}^3$ 、优选  $100\sim 400\text{ kg/m}^3$ 、特别是  $150\sim 300\text{ kg/m}^3$ 。

### 油

待用的油必须是对催化剂惰性的。这表示，其必须不含有易与催化剂反应的组分，如含有选自氧、硫、氮、氯、氟、溴、碘等原子的基团。也应避免含有双键或三键的基团。特别地，应避免如水、醇、有机硫化物、酮、一氧化碳、二氧化碳和炔属化合物的化合物存在。

优选所述油为烃油或硅油，更优选烃油，该烃油含有含所述基团的化合物的少于百万分之 100 (即 100 ppm)。更优选地，该化合物的含量小于 50 ppm、特别是小于 10 ppm。适当的油的实例为主要含有约 15~约 50 个碳原子烃的矿物油和合成油；由 Crompton Petroleum Additives 提供的合成油 Synton PAO 100<sup>TM</sup>；由 Shell 提供的合成油 Shell Cassida HF 15<sup>TM</sup>、Shell Cassida HF 32<sup>TM</sup>、Shell Cassida 46<sup>TM</sup>、Shell Cassida III<sup>TM</sup> 68<sup>TM</sup> 和 Shell Cassida HF 100<sup>TM</sup>；由 Penreco 提供的合成油 Drakeol 35<sup>TM</sup>、由 Shell 提供的矿物油 Ondina 68<sup>TM</sup> 和由 ExxonMobil 提供的 Primol 352<sup>TM</sup>。

所述油的粘度应使得制得稳定的淤浆，并且催化剂粒子沉降的趋势是微小的。因此，油不应有过低的粘度。另一方面，淤浆应易于运输到聚合反应器中。很高的粘度引起催化剂处理的问题，因为高粘度

的液体在其处理中需要特殊的操作。而且，聚合后在聚合物产物中残留的粘性蜡可对产品性能具有副作用。

已经发现，如果在催化剂进料槽的操作温度下油的动态粘度为 20~3000 mPa·s，得到最好的结果。优选地，在进料槽的操作下测得的动态粘度为 20~1500 mPa·s、更优选 30~990 mPa·s。尤其是，油的粘度应足够高，以适应进料泵的操作。而且，油应润滑催化剂进料泵的活塞，以使其光滑的操作。

令人惊奇地发现当在上述讨论地范围内选择粘度时，在多种加工操作下，可容易地处理催化剂淤浆的组分，其在进料槽中滞留的过程中，催化剂粒子沉降趋势最小，并且保证光滑的操作。

#### 额外组分

另外，催化剂淤浆可含有额外组分，如活化剂、电子供体、改性剂、抗静电剂等。如果使用这样的组分，他们在淤浆槽中可与催化剂淤浆结合，或者它们可以与催化剂淤浆流结合以被引入到聚合反应器中，或者它们可直接引入到聚合反应器中而不使它们与催化剂淤浆预接触。

可以提及的有用的活化剂是如有机铝化合物、特别是烷基铝的有机金属化合物。这样的优选化合物的实例为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝和异戊二烯铝。其它有用的化合物为甲基铝氧烷、三异丁基铝氧烷、六异丁基铝氧烷和其它铝氧烷、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、二乙基锌和三乙基硼。

作为电子供体的例子，可涉及醚、酯、酮、醇、羧酸、硅醚、亚胺、酰胺和胺。

进一步可以向催化剂淤浆中加入少量的减阻剂。这样的减阻剂一般为如  $C_6\sim C_{15}\alpha$ -烯烃、优选  $C_8\sim C_{13}\alpha$ -烯烃的高级烯烃的可溶性聚合物及其混合物。它们还可以包含少量的由其它烯烃衍生的共聚单体单元。然而，重要的是，减阻剂可溶于油。减阻剂优选以催化剂淤浆的 0.1~1000 ppm、优选 0.5~100 ppm、更优选 1~50 ppm 重量的量使用。已发现这样的小量已降低了淤浆的沉降趋势。而过量的减阻剂从加工的观点来看没有缺点，应记住减阻剂将与聚合物产物残留，并且如果大量使用，可能在一些产品性能上产生副作用。

减阻剂在市场上可买到，并且其中，它们由 M-I Production Chemicals 和 Conocon 提供。前者提供商标名 NECADD 447<sup>TM</sup> 的产品，已发现该产品可用于防止催化剂粒子的沉降。减阻剂的一般的重均分子量至少为 250000 g/mol、优选至少 500000 g/mol、更优选至少 800000 g/mol。特别地，减阻剂的重均分子量大于 1000000 g/mol。高分子量对应于高的特性粘度。优选地，使用 Cannon-Ubbelohde 四球剪切稀释粘度计(25°C下 0.1g 聚合物/100 ml 甲苯)测得的减阻剂的特性粘度为至少 10 dl/g。

已经令人惊奇地发现，向催化剂淤浆加入减阻剂时，减阻剂延迟了沉降过程，并且防止了催化剂粒子的凝聚。为此，减阻剂可有利地用于改进淤浆的运输和储存稳定性。如果以淤浆运输和储存催化剂，当将淤浆加载到运输桶中时，可以向淤浆中加入减阻剂。这样，可以避免在运输和储存过程中淤浆的沉降。加入减阻剂在运输、储存和进料小粒度的固体催化剂组分时特别有用。而且，令人惊奇地发现，如

果以上述量使用减阻剂，其对于油的粘性没有或可忽略的副作用，并且对于淤浆的处理性能没有副作用。

#### 催化剂进料

将催化剂引入聚合反应器的方法包括以下步骤：

(i) 形成催化剂淤浆，该淤浆包含：

- a. 油，和
- b. 固体催化剂组分；

(ii) 保持催化剂进料槽中的淤浆处于均态；

(iii) 从催化剂进料槽连续抽取部分催化剂淤浆，并将抽取的淤浆引入到聚合反应器中。

催化剂淤浆可以本领域已知的任一方法形成。根据优选的方法，在搅拌下将固体催化剂组分引入油中。可以在催化剂进料槽中制备淤浆，或者其可以提前制备，然后转移到催化剂进料槽中。另外，也可以将固体催化剂组分以浓缩淤浆传递到进料槽中，然后在进料槽中用油稀释该浓缩的淤浆。

通过搅拌保持淤浆均匀。通过使用循环泵和将该泵连接到催化剂进料槽的管道循环淤浆来实现搅拌。或者，催化剂进料槽装有搅拌器，搅拌器保持进料槽内的淤浆处于运动中。优选催化剂进料槽装有搅拌器。选择搅拌器的元件，以实现在催化剂进料槽的总体积内实现均匀的搅拌，并且没有催化剂可以沉降的死点存在。这些搅拌器元件，如锚型元件和轴向叶轮和径向叶轮，在本领域中是众所周知的，并且对于催化剂进料槽的各几何结构，本领域技术人员可以选择适当的组合。

催化剂进料槽也可装有本领域已知可以进一步改善搅拌的挡板。如熟悉本领域的人所知，应选择搅拌器的转速  $N$ ，使  $N \geq N_{js}$ ，其中， $N_{js}$  为刚暂停的速度(just suspended speed)，可由本领域已有的相关性计算出来，例如，在 Zwietering Th. N., "Suspending of solids particles in liquid by agitators", Chem Eng Sci, 8 卷, 244-254 页, 1958 中的相关性。

催化剂进料槽中淤浆的温度是不重要的。然而，应避免过低和过高的温度，否则淤浆的粘度会变得过高以至于在该工序中不易处理，或者粘度变得过低以至于粒子易于沉降。可以选自  $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $80^{\circ}\text{C}$ 、优选  $0^{\circ}\text{C}$ ~ $60^{\circ}\text{C}$  范围内的温度。优选催化剂进料槽装有加热/冷却套，以使槽内温度保持在所需水平内。特别地，可调节淤浆的温度，以使油的粘度在所需限制内。而且，应避免温度变化；它们可引起淤浆密度的变化。如果淤浆的密度变化，那么催化剂进料速度将相应地变化，并且这可在聚合过程中引起波动。

催化剂进料槽内的压力也不重要。其可在加工装置的操作范围内进行选择。特别地，应选择压力，使泵可以没有问题地操作。需要的是催化剂进料槽内的压力高于大气压，以使空气和/或湿气向催化剂进料槽中最后的泄漏最小。

催化剂进料槽必须保持在惰性气氛中。特别地，应避免氧气和湿气的存在。因此，所有与槽的连接，如管道连接和搅拌轴承都需要仔细地设计，以消除来自气氛的泄漏。而且，需要选择如用于轴承的润滑油的加工助剂，以使其不含有对催化剂有害的组分，或者，需要防止它们带入催化剂进料槽中。特别优选使用在催化剂淤浆中用作稀释剂的相同的油用作润滑油。

催化剂进料槽中的气相应优选由氮、氩和类似的惰性气体或其混合物组成。而且，应配备催化剂进料槽有可能用惰性气体、优选用氮气冲洗该槽。

从进料槽连续地抽取部分均质淤浆，并引入聚合反应器中。通过使用计量泵将淤浆计量加入反应器中。计量泵可为能以需要的量计量具有特定粘度的淤浆的任何泵。已经发现在本发明的方法中特别有用的一种泵是无阀式活塞泵。在 WO 92/16747、WO 00/47638 和 DE 248634 中给出了这种泵及其用途的实例。

所述催化剂进料管线可装有催化剂流量计。在 PCT 专利申请 PCT/EP03/15031 中公开了适于测量催化剂进料速度的流量计，或者流量计可从市场上买到，尤其是购自 Oxford Instruments。这种流量计也可用作控制回路的一部分，以控制催化剂流速。例如，比较来自流量计的信号和预定值，并在差值的基础上调节到计量泵的信号。

当使用活化剂和/或电子供体时，其可以不同的方式与催化剂淤浆混合。一种选择是将活化剂和/或电子供体引入催化剂进料槽。另一种选择是在催化剂进料管线中结合活化剂和/或电子供体与催化剂淤浆。第三种选择是直接将活化剂和/或电子供体引入聚合反应器中。另外，在某些情况下，使用上述三种方法中的两种的组合或所有三种方法的组合可能是有益的。

在某些情况下，在催化剂进料线中结合催化剂淤浆与活化剂和/或电子供体是有益的。那么，可以将活化剂进料流和/或电子供体进料流直接加入催化剂淤浆进料流，并使活化剂和/或电子供体在进料管线中与催化剂接触。也可以在静态混合器中接触催化剂淤浆、活化剂和/或

电子供体。这产生了与催化剂组分的紧密接触，并且推荐，其对于在引入聚合反应器前活化催化剂是至关重要的。静态混合器是本领域中公知的。其中，在 EP 1125626、EP 815929、EP 472491、US 4758089 和 EP 71454 中给出了关于静态混合器更多的信息。例如，在 WO 01/05845 和 EP 823919 中讨论了它们催化剂进料中的用途。其中，静态混合器由 Sulzer 和 Chemineer 提供。

提出的进料催化剂的方法特别适用于具有高活性的催化剂。使用本发明的方法适于被进料的催化剂在聚合步骤中具有高于 3 kg 聚合物/g 催化剂、更优选高于 5 kg /g 催化剂、特别优选高于 10 kg /g 催化剂、尤其是高于 15 kg /g 催化剂的生产率。当催化剂的活性高时，催化剂淤浆的进料速度可以保持在低水平。那么，在最终的聚合物中油的残留较小。

### 聚合方法

本发明的另一技术方案是提供一种聚合方法，该方法包括步骤：

- (i) 在催化剂进料槽中形成催化剂淤浆，该淤浆包含：
  - a. 油，和
  - b. 固体聚合催化剂组分；
- (ii) 保持催化剂进料槽中的淤浆处于均态；
- (iii) 从催化剂进料槽连续抽取部分催化剂淤浆，并将抽取的淤浆引入到聚合反应器中；
- (iv) 向聚合反应器中连续引入至少一种烯烃单体；



- (v) 任选地，向聚合反应器中连续引入稀释剂和/或氢气；
- (vi) 在至少一种烯烃单体被聚合的条件下操作聚合反应器；
- (vii) 从聚合反应器连续或间歇地抽取聚合的烯烃。

聚合反应可以本领域中已知的任何方法进行，如以淤浆、溶液或气相进行。由于本发明的方法在催化剂进料中不引起显著的催化剂粒子的磨损和分解，引起其特别适于粒子形成工序，如淤浆或气相。

在某些情况下，优选在聚合阶段前有预聚合阶段。在预聚合中，聚合小量的烯烃、优选每克催化剂 0.1~500 克烯烃。通常，预聚合发生在比实际聚合更低的温度和/或更低的单体浓度下。一般地，从 0 至 70°C、优选 10 至 60°C 进行预聚合。通常，但不是必须的，在预聚合中所用的单体与在后续的聚合阶段中所用的单体相同。也可以向预聚合阶段加入一种以上的单体。在例如 WO 96/18662、WO 03/037941、GB 1532332、EP 517183、EP 560312 和 EP 99774 中可发现预聚合的说明。

在聚合过程中，可以聚合 2~20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃。特别是聚合乙烯和/或丙烯、任选地与高级  $\alpha$ -烯烃一起聚合。由该方法得到的聚合物包括本领域已知的所有烯烃聚合物和共聚物，如高密度聚乙烯(HDPE)、中等密度聚乙烯(MDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯均聚物、丙烯和乙烯或丙烯和高级  $\alpha$ -烯烃的无规共聚物、丙烯和乙烯的多相共聚物、聚 1-丁烯和聚 4-甲基-1-戊烯。当高级  $\alpha$ -烯烃用作共聚单体时，其优选选自包括 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯 和 1-癸烯的组。

在至少一个聚合阶段中进行聚合在本发明范围内。如 WO 92/12182、EP 22376、EP 713888 和 WO 98/58975 中公开，在本领域也

已知在至少两个聚合阶段中聚合以制备双峰聚烯烃，如双峰聚乙烯和双峰聚丙烯。进而，如在 WO 98/58976 中公开，可以使用多级聚合以制备多相丙烯共聚物。应理解，本发明不限于任何具体数目的聚合阶段，而是任何数目都是可能的。

如果所述聚合以淤浆聚合进行，可使用本领域中已知的任何适当的反应器。连续搅拌釜式反应器和环流反应器是有用的反应器类型的适当例子。特别地，由于其灵活性，优选环流反应器。

所述淤浆聚合可以在正常液体淤浆条件下或其它条件进行，以使反应器内的温度和压力超过反应器内流体混合物的临界温度和压力。这样的聚合方法称为超临界淤浆聚合。其中，在 EP 249689 和 US 3262922 中给出了液体淤浆聚合的说明，在 WO 92/12181 和 US 3294772 中给出了超临界淤浆聚合的说明。

可以包括连续和间歇抽取的本领域已知的任何方法抽取淤浆。如果抽取是间歇式的，那么其可以通过使用所谓的沉降筒实现，其中，在从反应器排放沉降的淤浆前使淤浆沉降。沉降筒是本领域公知的，并且在例如 US 4613484 和 US 4121029 中公开了沉降筒。

如果从反应器连续地抽取淤浆，那么抽取淤浆没有浓缩步骤，或者可以在抽取前或抽取后进行浓缩。为了经济上的原因，优选浓缩淤浆。其中，适当的浓缩方法为水力旋流或筛法。一般的，在这样的方法中，从反应器连续地抽取淤浆，并通过如水力旋流器或筛的浓缩装置。底流指向产品抽取物而溢流再循环到聚合反应器。这样的方法公开于 EP 1415999。

本发明的方法的一个优点在于，如果与连续产物抽取结合，其真正地实现了该方法的连续操作。因为催化剂进料和产品抽取均是连续的，因此聚合法不易被催化剂进料批或产品输出批干扰。该方法可以更加稳定的方式进行操作，这导致无问题和稳定的生产。

本发明还具有超过催化剂与油和粘性蜡混合的类似配置类型的优点。本系统更加简单，因为其仅含有一种组分与催化剂混合。而且，本发明令人惊奇地产生了比油-蜡混合物更加稳定的催化剂进料。又进一步，已经惊奇地发现，当使用根据本发明的进料配置时，催化剂的活性更高。尽管活性提高的原因尚不完全清楚，认为高粘度蜡堵塞了催化剂的孔，由此产生分散障碍。

本发明超过使用油和蜡的混合物的另一优点是在催化剂处理操作中安全性提高。可以在比蜡混合物更低的温度下制备催化剂淤浆。而且，处理步骤更少，因此过程更加简单。

### 分析方法的说明

#### 运动粘度

根据 ISO 3104 测定油的运动粘度。

#### 密度

根据 ISO 12185 测定油的密度。

#### 动态粘度

运动粘度与密度的乘积得到动态粘度。

#### 分子量

使用具有在线粘度计的 Waters Alliance GPCV2000 仪的尺寸排阻色谱法(SEC)测定平均分子量和分子量分布。烘箱温度为 140°C。使用三氯苯作为溶剂。

### 熔体流动速率

根据 ISO 1133, 在 190°C、2.16 kg 的负载下测定聚合物的熔体流动速率(MFR<sub>2</sub>)。

### 密度

根据 ISO 1183-1987 测定聚合物的密度。

### 实施例 1

由 Engelhard 提供的商品名为 Lynx 200<sup>TM</sup> 的催化剂用作聚合催化剂。30.1 kg 该催化剂悬浮于 102.9 kg Penreco 提供的 Drakeol 35 油中, 以制备含有 22.6wt% 固体的催化剂淤浆。所述淤浆的温度保持在约 40°C。通过 Orlita DR 15/12 无阀式活塞泵将所述催化剂计量加入到体积为 11 m<sup>3</sup> 的预聚合反应器中, 在该反应器中, 乙烯在 60 巴的压力和 40°C 的温度下在丙烷稀释剂中发生均聚反应。油的运动粘度为 66 cSt, 密度为 865 kg/m<sup>3</sup>。因此其动态粘度为 57 mPa·s。

所述催化剂淤浆的进料速度是大约 0.3 kg/h 的固体催化剂组分引入到预聚合反应器中的速度。除了固体催化剂组分, 大约 5 kg/h 的 10wt% 三乙基铝的戊烷溶液引入到反应器中。以乙烯浓度为 1.6mol%、氢气与乙烯的比为 50 mol/ 100 mol 的量将乙烯、丙烷稀释剂和氢气进料到反应器中。所得聚合物的熔体流动指数 MFR<sub>2</sub> 为 20 g/10 min, 密度为 960 kg/m<sup>3</sup>。生产率为 0.36 吨/小时。从预聚合反应器中连续地排出

所述聚合物淤浆，并引入到环流反应器中，所述环管反应器中引入额外的丙烷稀释剂、乙烯和氢气，以使乙烯的浓度大约为 7mol%，并且氢气与乙烯的摩尔比大约为 700 mol/kmol。环管反应器中温度为 95℃，压力为 59 巴。环流反应器中的聚合物生产率大约为 7.5 吨/小时，所述聚合物的熔体指数 MFR<sub>2</sub> 大约为 300 g/10 min，密度大约为 975 kg/m<sup>3</sup>。所述聚合物淤浆连续地从环管反应器中排出，其后除去烃，并且所述聚合物转移到气相反应器中，通过加入乙烯、氢气和 1-丁烯共聚单体而进行后续聚合反应。

预聚合反应器、环流反应器 and 气相反应器的操作是稳定的，没有问题。该方法可以没有问题的运行数周。

#### 实施例 2 (对比例)

除了催化剂淤浆包含 7wt% 的庚烷外，该过程与实施例 1 的过程相同。所述催化剂的量为 30.0kg，油的量为 93.7kg，庚烷的量为 9.3kg。催化剂固体浓度为 22.5wt%。油/庚烷溶液的动态粘度约为 15 mPa·s。

催化剂进料是不稳定的，这使得预聚合反应器和环流反应器中的反应变得不稳定。最终，油-庚烷溶液的过低粘度使丙烷从进料泵流回到催化剂进料槽中，过程不得不中断。

#### 实施例 3 (对比例)

除了催化剂淤浆加入到凝胶增稠矿物油即蜡中之外，该过程与实施例 1 的过程相同。催化剂的量为 20.0kg，蜡的量为 113.3kg。所述悬浮液含有：催化剂 14.8 wt-%、Drakeol 21.3 wt-%、凡士林(蜡) 63.9 wt-%。所述混合物的动态粘度为 3500 m Pas。

催化剂进料不如实施例 1 稳定。催化剂混合物的三分之一没有从催化剂混合罐中排出。催化剂蜡混合物的厚层残留在催化剂混合罐的壁上。

#### 实施例 4 (对比例)

由 Engelhard 提供的商品名为 Lynx 200<sup>TM</sup>的催化剂用作聚合反应催化剂。催化剂进料配置如 EP 428056 所述。进料机以弹丸注射器原理工作，并且在每次发射前，催化剂必须沉降到进料阀中。

催化剂进料是不稳定的，在预聚合反应器和环流反应器中会有大的波动。由于催化剂进料和预聚合反应器中的堵塞，该过程只能运行几个小时然后在不得不中止。

#### 实施例 5

如图 2 所示的配置用于模拟催化剂进料。如 EP 688794 的实施例 3 所述制备实验中使用的固体催化剂组分。

6.0 kg 的所述固体催化剂组分悬浮于 26.1 kg ExxonMobil 提供的 Primol 352 油中，以制备包含 18.7wt% 固体的催化剂淤浆。

总共进行 5 天的测试期。测定下列进料速率：0.17 kg/h、0.43 kg/h、0.87 kg/h 和 1.73 kg/h。另外也测定 -20°C ~ +40°C 的温度范围。因此油的动态粘度在 80 ~ 1150 mPa·s 之间。

结果，在所有进料速率和所述温度范围内催化剂进料泵运行良好，没有任何问题和波动。

#### 实施例 6

除了使用根据 EP 491566 制备的催化剂组分用作固体催化剂组分外，该过程与实施例 5 的过程相同。进料泵也是运行良好，没有任何问题。

#### 实施例 7

除了使用根据 WO 95/12622 的实施例 2 制备的二氧化硅负载茂金属催化剂用作固体催化剂组分外，该过程与实施例 5 的过程相同。进料泵运行良好，没有问题。

#### 实施例 8

根据实施例 1 制备的催化剂淤浆的一部分置于由玻璃组成并具有约 200 ml 体积和 35mm 直径的密闭测量单元中，其沉降速度如下测定。约 100ml 悬浮液置于单元中，并通过摇动而混合，其后进行静置。可以视觉上监控悬浮液表面尚无催化剂区的水平作为时间的函数。发现无催化剂区的深度以 10 mm/h 增加。100 小时后，催化剂在底部形成了沉降物，其只能通过激烈搅拌才能破碎。

#### 实施例 9

除了以油中百万分之 25 份(即 25 ppm) 的量向组合物中加入由 M-I Production Chemicals 提供的减阻剂 NECADD 447<sup>TM</sup> 外，制备根据实施例 1 制备的淤浆。如实施例 8 所述进行测定。在悬浮液表面上未观察到无催化剂区，并且在底部没有形成沉降物。

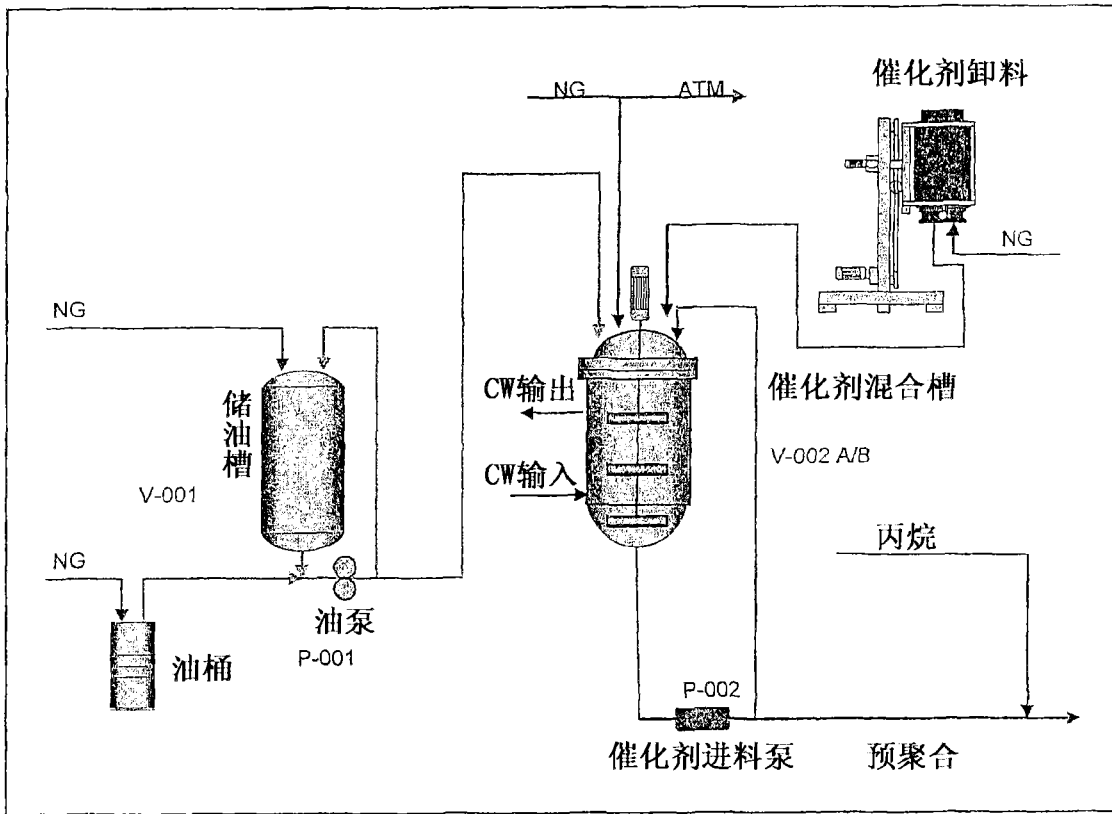


图 1

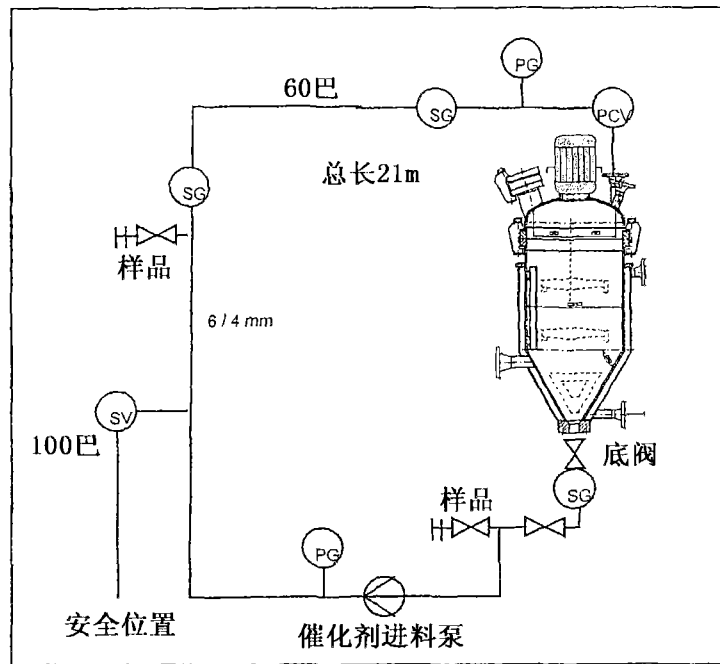


图 2