

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 2/00

C08F 4/646 C08F 10/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97199750.0

[43]公开日 1999 年 12 月 8 日

[11]公开号 CN 1237984A

[22]申请日 97.11.17 [21]申请号 97199750.0

[30]优先权

[32]96.11.15 [33]FI [31]964572

[86]国际申请 PCT/FI97/00702 97.11.17

[87]国际公布 WO98/22514 英 98.5.28

[85]进入国家阶段日期 99.5.14

[71]申请人 博里利斯股份公司

地址 丹麦灵比

[72]发明人 S·阿拉-胡库 T·加罗夫

T·雷诺恩 A·哈林

F·比格曼

[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 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备丙烯均聚物或共聚物的方法

[57]摘要

一种均聚或共聚丙烯的方法,其中在催化剂存在下、在升高的温度和一种反应介质中聚合丙烯,其中反应介质的主要部分由丙烯形成。聚合在至少一个淤浆反应器中、在 80—91℃ 的液体丙烯和一种催化剂体系的存在下进行,在所述的温度范围内得到高的生产率和在宽的熔融指数范围内的基本恒定的全同立构规整度。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种均聚或共聚丙烯的方法，其中在含有前催化剂成分和助催化剂成分的催化剂体系的存在下、在升高的温度和一种反应介质中聚合丙烯，所述的前催化剂成分含有镁、钛和至少一种内部供体化合物，反应介质的主要部分由丙烯形成，该方法的特征在于聚合在至少一个淤浆反应器中、在液体丙烯的存在下、在 80-91℃ 的聚合温度通过使用一种催化剂体系进行，该催化剂体系中所述的内部供体化合物是微溶的，在该催化剂体系中的所述微溶的供体化合物的量至少为 1 重量%。
2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述的前催化剂化合物含有氯化镁、一种钛化合物、一种低级醇和一种邻苯二甲酸的酯，其中所述的低级醇和所述的邻苯二甲酸酯已经反应生成所述的微溶的内部供体化合物。
3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于所述的反应是酯基转移反应。
4. 根据权利要求 2-3 的方法，其特征在于低级醇是甲醇或乙醇，酯是邻苯二甲酸丙基己基酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯、邻苯二甲酸二(十三烷基)酯或邻苯二甲酸二(十四烷基)酯，在 110-150℃ 进行酯基转移反应。
5. 根据权利要求 2-4 的方法，其特征在于所述的内部供体化合物是邻苯二甲酸二乙酯。
6. 根据权利要求 2-5 的方法，其特征在于所述的内部供体化合物在钛化步骤与钛成分一起引入前催化剂成分中。
7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于所述的钛化至少进行 2 次。
8. 根据权利要求 6-7 的方法，其特征在于在第一次钛化时，加入的邻苯二甲酸酯和卤化镁的摩尔比优选等于或大于 1，在第二次钛化时，加入的邻苯二甲酸酯和镁的摩尔比是 0-0.3。

- 2

说明书

制备丙烯均聚物或共聚物的方法

本发明涉及用于在丙烯介质中制备丙烯均聚物或共聚物的方法。

本发明的背景

已知多种聚合 α -烯烃——诸如丙烯——的方法。使用 Ziegler-Natta (齐格勒-纳塔) 催化剂的这些方法是在诸如正己烷的溶剂中进行的淤浆聚合、在液化的 α -烯烃单体——诸如丙烯——中进行的本体聚合或淤浆聚合和在气态单体——诸如气态丙烯——中进行的气相聚合。此外，这些方法的结合也是已知的，诸如淤浆聚合后进行气相聚合。

气相聚合方法是有利的，因为这种方法的惰性烃或单体的回收和再利用比淤浆聚合方法中的简单。与淤浆聚合相比，其用于单体回收和再利用的设备费用要少。气相聚合方法的一个缺点是由于在反应器中单体在蒸气相，因此与在淤浆聚合中相比，单体浓度相对较低。这导致较低的反应速率，为了提高单位重量催化剂的聚合物产量，需要通过增加反应器的体积来延长在反应器中的停留时间。

在 Y. V. Kissin 的《使用多相齐格勒-纳塔催化剂聚烯烃聚合的动力学》(Kinetics of Polyolefin Polymerization with Heterogenous Ziegler-Natta Catalyst) (1981) 一书的第 10、11、70、71、125 页讨论了在使用 $TiCl_3$ 基 Z-N 催化剂的丙烯聚合中温度的影响。已经显示催化剂的活性中心在至多 $80^\circ C$ 稳定。在一个于相对较高温度——例如 $70 - 80^\circ C$ ——和较高的单体浓度下进行的聚合工艺中，很早就达到了链引发的速率和链终止的速率相等的阶段。该催化剂的总聚合物产量通常很低，并且在工艺中需要费用昂贵的

Sergeev 等人 (大分子化学 (Macromol. Chem.), 185, (1984), 2377-2385) 已经观察到当从 20℃ 到 60℃ 通过时, $\text{TiCl}_4/\text{EBAI}(\text{Et}_3)/\text{EB}$ 催化剂的全同立构指数有小的增加, 在高于 70℃ 时迅速下降。另外, Spitz 和 Guoyt (Macromol. Chem., 190, (1989), 707-716) 报道了 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂, 在 50-70℃ 范围内活性中心的数量保持恒定。高于 80℃ 时, 活性降低, 催化剂失活。

从 US5093415 可知一种使用了含有镁、钛、卤素和含有两个接在邻位碳原子上的共平面酯基的羧酸酯的特别催化剂的高温(高于 100℃)的方法。但是,这是一个气相方法,在较低温度的比较实施例表明活性在高于 80℃ 时降低。

本发明概述

2

一种内部供体化合物，反应介质的主要部分由丙烯形成。本发明的特征在于聚合在至少一个淤浆反应器中、在液体丙烯的存在下、在 80-91℃ 的聚合温度通过使用一种催化剂体系进行，催化剂体系中的所述的内部供体化合物是微溶的，在该催化剂体系中的所述微溶的供体化合物的量至少为 1 重量%。这种催化剂体系在所述温度范围得到高的生产率和在宽的熔融指数范围内基本恒定的全同立构规整度。

根据本发明的另一个实施方案，催化剂体系可不包括至少两种内部供体化合物，其中一种是微溶的内部供体化合物，另一种内部供体化合物是易溶的，在前催化剂中的所述微溶供体化合物的量为至少 1 重量%。

本发明的详细描述

根据本发明，已经发现通过在丙烯聚合中使用具有至少一种在洗脱剂中微溶的内部供体化合物和通过使用一定量的这种的供体化合物，得到一种高立构有规催化剂体系，其在 80-91℃ 的温度范围有一定的性能。首先，该催化剂体系有高生产率，其次，该催化剂体系有相对较高的全同立构指数，其保持基本恒定，尽管聚合物有各种熔融指数。对于普通的齐格勒-纳塔催化剂，该全同立构指数处于较低水平，并且当熔融指数增加时降低。

根据本发明可使用的催化剂体系的例子，除了别的之外，通常是在例如芬兰专利 FI86866、FI96615、FI88047、FI88048 和芬兰专利申请 FI963707 中有所公开。这些催化剂已表明仅在相对较低的温度使用。

根据本发明，适宜的催化剂体系包括一前催化剂组合物和一常规的助催化剂化合物，前催化剂由二氯化镁、钛化合物和至少一种在烃或作为助催化剂使用的化合物中微溶的内部供体化合物制备。根据本发明的一个具体实施方案，通过进行酯基转移方法得到前催化

剂，其通常在例如芬兰专利 88048 中描述。酯基转移反应在提高的温度下在低级醇和邻苯二甲酸酯之间进行，从而酯基团从低级醇和邻苯二甲酸交换它们的位置。

可以使用 $MgCl_2$ 本身，或与二氧化硅结合使用，例如用含有 $MgCl_2$ 的溶液或淤浆吸附二氧化硅。使用的低级醇可优选甲醇或乙醇，特别是乙醇。

用于制备前催化剂的钛化合物优选是有机的或无机的钛化合物，其氧化态为 3 或 4。其它过渡金属化合物——诸如钒、锆、铬、钼和钨化合物——可与钛化合物混合。钛化合物通常是卤化物或卤氧化物、有机金属卤化物或纯金属有机化合物——其中仅有有机配位体与过渡金属连接。特别优选的是钛卤化物，尤其是 $TiCl_4$ 。优选钛化以至少两个步骤进行。

酯基转移反应可通过例如选择邻苯二甲酸酯 - 低级醇对自发地进行或借助对前催化剂组合物没有损害和催化剂在提高的温度下不使催化剂酯基转移反应的催化剂来进行。优选进行酯基转移反应的温度为 $110 - 150^\circ C$ 、更优选 $115 - 140^\circ C$ 。

使用的邻苯二甲酸酯的烷氧基包括至少 5 个碳原子，优选至少 8 个碳原子。这样，可使用的酯是例如邻苯二甲酸丙基己基酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二（十一烷基）酯、邻苯二甲酸二（十三烷基）酯或邻苯二甲酸二（十四烷基）酯。

根据本发明微溶的内部供体化合物是有机羧酸的 $C_1 - C_6$ 烷基酯，优选有机二羧酸的 $C_1 - C_6$ 烷基酯，最优选邻苯二甲酸二乙酯。从固体催化剂中用溶剂或洗脱剂洗脱邻苯二甲酸二乙酯非常困难。原因可能是邻苯二甲酸酯的小烷基，即，乙基，不易溶于烃或含烃的溶剂。这样，当用洗脱剂或助催化剂组合物处理前催化剂时不能除去该微溶的内部供体，从而在高聚合温度也保持了立构规整度。

洗脱剂是有机化合物和金属有机化合物，诸如含 $C_1 - C_{10}$ 烷基的 1、2 或 3 族金属化合物。优选这类洗脱剂是还用作助催化剂的含 C_1

-C₁₀ 烷基的金属化合物。优选的洗脱剂是三-C₁-C₆-烷基铝，更优选三-C₁-C₄-烷基铝，最优选三乙基铝。

根据本发明的一个实施方案，在含有一种前催化剂成分和一种助催化剂成分的催化剂体系的存在下、在提高的温度和在一种反应介质中聚合丙烯，所述前催化剂成分含有镁、钛和至少两种内部供体化合物，反应介质的主要部分由丙烯形成，从而聚合在至少 1 个淤浆反应器中、在液体丙烯的存在下、在 80-91℃ 的聚合温度和通过使用一种催化剂体系进行，该催化剂体系中一种所述的内部供体化合物是微溶的而另一种内部供体化合物是易溶的，在催化剂体系中所述微溶的供体化合物量至少为 1 重量%。换句话说，如果使用酯基转移反应方法，所述酯基转移反应仅部分地进行。

所述内部供体化合物优选与钛成分一起引入前催化剂组合物。前催化剂组合物的钛化至少进行两次。在第一次钛化时，加入的邻苯二甲酸酯和卤化镁的摩尔比优选等于或大于 0.1。在第二次钛化时，加入的邻苯二甲酸酯和卤化镁的摩尔比是 0-0.3。如果在第二次钛化时未加入邻苯二甲酸酯，那么无需进一步的钛化步骤。但是，如果在第二次钛化时加入了邻苯二甲酸酯，就需要第三或可能更多的钛化步骤。

前催化剂组合物与一种有机金属助催化剂——象三烷基铝——一起使用，优选还有外部供体，诸如环己基甲基甲氧基硅烷或二环戊基二甲氧基硅烷。

在进入聚合反应器之前催化剂还可以预聚合。在预聚合中，在进料到反应器前，催化剂成分与单体短时间接触。

酯基转移反应方法提供了一种方便的方法，将至少一种微溶的内部供体引入前催化剂组合物。但是，可以用其它任何方法将至少一种内部供体化合物引入前催化剂组合物，微溶的内部供体化合物的量为至少 1 重量%。

上述方法使制备具有从低到很高的分子量和熔融指数并同时保持高全同立构指数的聚丙烯成为可能。与常规的催化剂相比，通过

根据本发明的催化剂可达到更大的聚合物产量，或用相同的反应器体积可得到更大体积的产量。产物有高的弹性或高的结晶度以及高挠曲模量。

根据本发明的一个实施方案，该工艺仅包括一个淤浆反应器，其在 80℃ 到反应混合物的临界温度之间的温度下运行。这意味着温度一般在 80 - 91℃。压力没有上限，但是基于实用的原因，可选的压力是 46 - 70 巴范围内，优选 50 - 70 巴。

在淤浆反应器中加入催化剂体系、作为反应稀释剂的丙烯和任意的氢的混合物以及共聚单体进行聚合。通过冷却夹套冷却反应器移去聚合热。在淤浆反应器中的停留时间必须至少为 15 分钟，优选 20 - 100 分钟，以得到充分的聚合度。需要达到聚合物产率大于 40kg PP/g 催化剂。

根据本发明的一个实施方案，将轻惰性烃加入反应器。这类烃的例子是异丁烷、正丁烷和异戊烷。该轻惰性烃在聚合混合物中降低反应器所需的压力。在相对高的温度下提高的催化剂活性补偿了由于降低的丙烯浓度导致的活性的降低。

如果需要的产物是较低分子量的聚丙烯，可在反应器中加入氢。可加入反应器的氢为 0.001-100mol H₂/kmol 丙烯，优选在 1.5-15mol H₂/kmol 丙烯范围内。

可以任何需要的量在反应器中加入共聚单体，优选是加入单体的 0 - 20%。其中乙烯、丁烯和己烯可作为共聚单体用于制备生产吹塑片、管和膜的聚合物。

根据本发明的一个优选实施方案，包括两个淤浆反应器，均在 80 - 91℃ 操作。使用双重的反应器体系，因为其降低了催化剂颗粒未反应就移动到第二反应器的可能性。由于高的催化剂活性，这会导致在下游的凝胶或困难。压力可在 35 - 70 巴范围内，如果在反应混合物中加入轻烃，优选可以是较低的，例如 40 - 60 巴。氢可以 0-15mol/kmol 丙烯进料的存在，优选在 0-3mol/kmol 丙烯。因为聚合温度高，分子量分布趋于狭窄，但是可通过改变不同反应器中

氢的浓度将在两个反应器中分子量分布控制得较宽。停留时间可以在例如 15-100 分钟变化，从而在第二个反应器中的停留时间可以与在第一个反应器中的相同或最多达其 3 倍。这意味着第二反应器的反应器体积可以与第一个反应器的相同或最多达其 3 倍。

在第二反应器中可以 0.001-100molH₂/kmol 丙烯的量加入氢，优选在 1.5-15molH₂/kmol 丙烯的范围内。加入第二反应器的氢的量可以等于或高于加入第一个反应器的氢的量。

根据本发明的一个优选实施方案，使用了两个连续环管反应器，在第一个反应器中的聚合温度低于在第二个反应器的聚合温度。在第一个环管反应器的催化剂聚合活性降低，但是这一影响可由于较高温度而在第二个反应器中所弥补。

可在第一反应器和第二反应器中以任意需要的量加入共聚单体，优选是加入单体的 0-20%。其中乙烯、丁烯和己烯可作为共聚单体用于制备生产吹塑片、管和膜的聚合物。

通过这种方法可制备具有宽的或双峰的分子量分布的丙烯聚合物。聚合物具有 1700-2100Mpa 的高挠曲模量。

如果具有宽的或非常宽的或双峰的分子量分布的聚合物是所希望的，淤浆反应器或淤浆反应器组之后可连接气相反应器或反应器组。通过这种方法，可使用较高的共聚单体含量，得到多模态产物。在气相的聚合可在 60-100℃ 的温度和 10-40 巴的压力进行。希望在气相反应器中不加入氢或 (on) 较少量的氢。如果加入氢，在将聚合物输入气相反应器之前可任选从反应混合物中将其除去。这可以用普通的方法完成，例如通过旋流分离器或其它适合的闪蒸罐。

按此方法可生产高抗冲击性的具有高劲度的产品。下面用非限定性实施例进一步说明本发明。

实施例 1a-1d

根据芬兰专利 88048 制备用于实施例 1a-1d 的前催化剂。进行两

步钛化。在第一步钛化中，供体（邻苯二甲酸二辛酯）对镁的比例为 0.15(mol/mol)。在第二步钛化中不使用供体。该前催化剂含有 2.0 重量% Ti、15.2 重量% Mg、0.7 重量% DOP（邻苯二甲酸二辛酯）和 6.2 重量% DEP（邻苯二甲酸二乙酯）。

在体积为 5 升的搅拌罐反应器中进行丙烯聚合。将作为助催化剂的约 0.6ml 三乙基铝（TEA）、作为外部供体的约 0.2ml 25 体积% 的环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）在正庚烷中的溶液和 30ml 正庚烷混合并反应 5 分钟。在反应器中加入一半该混合物。Al/Ti 摩尔比为 500，Al/外部供体为 20 (mol/mol)。在反应器中引入 70mmol 氢和 1400g 丙烯，在 15 - 30 分钟将温度升高到需要的聚合温度。聚合时间为 60 分钟，随后将生成的聚合物从反应器中取出。

采用的聚合条件如下表 1 所示。

表 1: 聚合条件

实 施 例	聚 合 温 度 ℃	催 化 剂 的 量 mg	TEA ml	CHMMS ml	达 到 聚 合 温 度 的 时 间 分 钟	产 量 g
1a	70	24	0.68	0.2	15.5	773
1b	80	20	0.57	0.17	23	1012
1c	85	20.6	0.59	0.17	26	1018
1d	90	20.7	0.59	0.17	33	1002

实施例 2a-2d

根据 FI963707 制备用于实施例 2a-d 的前催化剂。进行三步钛化。在第一步钛化中，供体（邻苯二甲酸二辛酯）对镁的比例为 0.15(mol/mol)。在第二步钛化中，供体对镁的比例为 0.10(mol/mol)。在第三步钛化中，不使用供体。该前催化剂含有 2.5 重量% Ti、14.8 重量% Mg、6.9 重量% DOP 和 6.2 重量% DEP。

如实施例 1 一样进行聚合。

表 2: 实施例 2 的聚合条件

实 施 例	聚 合 温 度℃	催 化 剂 的 量 mg	TEA ml	CHMMS ml	达到聚合温度 的时间 分钟	产量 g
2a	70	19.8	0.71	0.21	19.5	825
2b	80	16.9	0.60	0.18	23	944
2c	85	18.5	0.66	0.19	25	916
2d	90	21.0	0.75	0.22	28	941

实施例 3a-3d

根据 FI963707 制备用于实施例 3a-d 的前催化剂。进行三步钛化。在第一步钛化中，供体（邻苯二甲酸二辛酯）对镁的比例为 0.10(mol/mol)。在第二步钛化中，供体 / 镁的比例为 0.175(mol/mol)。在第三步钛化中，不加入供体。该前催化剂含有 2.7 重量% Ti、17.8 重量% Mg、11.9 重量% DOP 和 1.9 重量% DEP。

如实施例 1 一样进行聚合。

表 3: 实施例 3 的聚合条件

实 施 例	聚 合 温 度℃	催 化 剂 的 量 mg	TEA ml	CHMMS ml	达到聚合温度 的时间 分钟	产量 g
3a	70	19.7	0.76	0.22	17	1076
3b	80	16.1	0.62	0.18	22	1110
3c	85	17.8	0.69	0.20	25	1090
3d	90	18.2	0.70	0.20	29	1027

比较实施例 1a-1d

根据 EP0045977 制备比较催化剂。在这种前催化剂的制备中，在所采用的钛化温度，基本上不发生酯基转移反应。换句话说，在活化的前催化剂中加入的内部供体在钛化处理后基本上是相同的。该前催化剂含有 2.4 重量 % Ti、9.0 重量 % 邻苯二甲酸二异丁酯 (DiBP) 和仅为 0.1 重量 % 酯基转移反应的供体 DEP。

聚合条件如下表 4 所示。

表 4: 比较实施例 1a-1d 采用的聚合条件

实 施 例	聚 合 温 度 °C	催 化 剂 的 量 mg	TEA ml	CHMMS ml	达到聚合温度的 时间 分钟	产量 g
1a	70	15.9	0.54	0.16	15	604
1b	80	18.0	0.62	0.18	24	840
1c	85	18.1	0.62	0.18	25	757
1d	90	17.9	0.61	0.18	28	495

聚合的结果如表 5 所示。根据 ISO 1133:1991 测定熔融指数。通过在 Kumagawa 玻璃萃取器中用沸腾的正庚烷萃取测定全同立构指数。全同立构指数是用重量百分比计的聚合物的不溶于正庚烷的物质。

表 5: 试验聚合的结果

实施例	聚合温 度℃	活性 kg PP/g 催化剂 h	活性 kg PP/g Ti	MFR ₂ g/10 min	堆密度 kg/m ³	全同立构 指数%
1a	70	32.2	1610	5.6	380	98.0
1b	80	50.6	2530	8.9	410	97.5
1c	85	49.4	2471	12.3	420	97.8
1d	90	48.4	2420	17.9	400	98.8
2a	70	41.7	1667	4.5	430	97.3
2b	80	55.9	2234	8.9	500	97.9
2c	85	49.5	1981	11.9	490	97.5
2d	90	44.8	1792	16.7	510	97.4
3a	70	54.6	2022	8.9	470	97.2
3b	80	68.9	2553	14.8	470	97.4
3c	85	61.2	2268	22.1	470	97.0
3d	90	56.4	2090	34.2	460	97.0
比较 1a	70	38.0	1583	9.4	470	95.6
比较 1b	80	46.7	1944	15.1	470	96.2
比较 1c	85	41.8	1743	22.8	460	95.6
比较 1d	90	27.2	1152	36.0	460	93.1

在表 5 中所示的结果清楚地表明, 使用根据本发明的催化剂, 能够在 80 - 90℃ 的温度间隔聚合丙烯, 且催化剂活性保持在相当高的水平, 而用普通的齐格勒 - 纳塔催化剂, 其活性从约 46 kg PP/g 催化剂 h 降低到 27 kg PP/g 催化剂 h。使用本发明的催化剂达到的全同立构指数基本在一个恒定的高水平而不管升高了温度, 然而使用对比催化剂得到的全同立构指数处于较低的水平并且在温度升高时降低。随温度的升高, 使用比较催化剂达到的熔融指数水平增加, 但是这时损失了全同立构指数。相反, 用本发明的催化剂, 熔融指数增加, 但

全同立构指数保持在几乎相同的水平。

下列实施例和比较实施例表明使用相同量的根据本发明的催化剂可得到更多聚合物。

实施例 4

一个体积 79m^3 的环管 - 环管反应器串联产量为 150000 吨/年，或 18.75 吨/小时。环管有相同的设计，体积 39.5m^3 ，冷却面积 244m^2 ，直径 0.6m 和比面积 $5.67\text{m}^2/\text{m}^3$ 。总体热转移系数为 $1200\text{W}/\text{m}^2\text{C}$ ，该系数是有丙烯本体或丙烷淤浆的环管反应器的典型测量值。冷却夹套水的比热容量为 $1.16\text{Wh}/\text{KgC}$ ，冷却水流为 $900\text{m}^3/\text{h}$ 。冷却容量并不构成限定，因此不予考虑。

加料温度为 25C ，含有 90% 丙烯，其余为丙烷和用于 MFR 控制的可能的氢。冷却水进入冷却夹套的最低温度定为 37C 。该水被入口温度 27C 的水冷却。这得到了 10C 的最小温差。mileage (催化剂生产率) 基于公式 $\text{mileage} = A * (\text{停留时间})^B (\text{丙烯浓度})$ ，系数 A 的值在实际聚合温度 70C 和 90C 时分别为 1531 和 2139，系数 B 为 0.744。反应热为 $557\text{Wh}/\text{kg}$ 。

实施例 4a

在上述环管 - 环管反应器串联中的转化率计算为在两个反应器中转化 50%。在第一个反应器中聚合温度为 70C ，在第二个反应器中为 90C 。这意味着在第一和第二环管中生产速率分别为总生产速率的 62.3% 和 37.7%。总产量为 18.75 吨/小时，各自催化剂加料为 0.746 kg/h。mileage 为 39411 kgPP/kg 催化剂，停留时间 91.2 分钟。

实施例 4b

在上述环管 - 环管反应器串联中的转化率计算为在 90℃ 的两个反应器中转化 50%。这意味着在第一和第二环管中生产速率分别为总生产速率的 68% 和 32%。总生产速率为 18.75 吨/小时，各自催化剂加料为 0.463 kg/h。mileage 为 40483 kgPP/kg 催化剂，停留时间 70.3 分钟。