

發明專利說明書 200401785

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92107530

※申請日期：92-04-02

※IPC 分類：1087⁴/643

壹、發明名稱：(中文/英文)

流化床反應器中烯烴之氣相(共)聚合的方法

PROCESS FOR THE GAS-PHASE (CO-) POLYMERISATION OF OLEFINS IN A
FLUIDISED BED REACTOR

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商·BP化學有限公司/BP CHEMICALS LIMITED

代表人：(中文/英文)

蘇珊 J. 戴伊/DAY, SUSAN JANET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅/Britannic House, 1 Finsbury Circus, London,
EC2M 7BA, United Kingdom

國籍：(中文/英文)

英國/U.K.

參、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 克勞迪·勞勞奈-梅格納/LALANNE-MAGNE, CLAUDINE
2. 卡羅萊·羅耶-蒙拉德諾夫/ROYER-MLADENOV, CAROLINE
3. 馬特·許奈德/SCHNEIDER, MARTINE

住居所地址：(中文/英文)

1. 法國聖米德烈瑞帕特13920·派柏洛納魯達大樓32-1號/32 bis Bld Pablo Neruda,
13920 St Mitre les Remparts, France
2. 法國普泰克斯92800·卡諾特路76-78號/76-78 rue Carnot, 92800 Puteaux, France
3. 法國康比格納·艾格利斯聖德國路4-1號/4 bis rue de l'église Saint Germain, 60200
Compiègne, France

國籍：(中文/英文)

法國/France

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲； 2002,4,3； 02358007.9

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明是有關於一種使用一齊格勒-納塔型催化劑來行烯
5 烴之(共)聚合的方法，特別是指一種在一流化床反應器中使用
一齊格勒-納塔型催化劑來行烯烴之氣相(共)聚合的方法。

本發明亦有關於一種在使用一齊格勒-納塔型催化劑來行
烯烴之(共)聚合過程當中，特別是在一流化床反應器中使用該
齊格勒-納塔型催化劑來行烯烴之氣相(共)聚合的過程當中，用
10 以增加該齊格勒-納塔型催化劑之活性的方法。

本發明進一步有關於一種用以改善聚合物之可加工性的
方法，該等聚合物係在使用該齊格勒-納塔型催化劑來行烯烴之
(共)聚合過程當中被獲得者，特別是在一流化床反應器中使用
該齊格勒-納塔型催化劑來行烯烴之氣相(共)聚合過程當中被
15 獲得者。

【先前技術】

發明背景

有關在氣相中來行烯烴的共聚合之方法係為本技藝中已
熟知的。此等方法可以藉由，例如將氣態單體與共聚單體導入
20 至一包含有聚烯烴以及一用於聚合的催化劑之攪拌床和/或流
化床內而被進行。

在烯烴之氣態流化床聚合反應中，該聚合反應在一流化床
反應器內被進行，其中一由聚合物粒子所構成之床藉由一包含
有氣態反應單體的上升氣體流而被維持為呈一流化的狀態。該

一聚合反應的啟動通常是使用一由類似於欲予以製造出的聚合物之聚合物粒子所構成之床。在聚合反應的過程當中，新生成的聚合物通常係藉由單體的催化性聚合而被生成，而聚合物產物被移出，俾使該床維持在大致恆定的容積下。一種工業上

5 偏愛的方法係使用一種流體柵(fluidisation grid)以將流動氣體分配至該床並且在氣體之供應被切斷時當作該床之一支撐物來用。所生成的聚合物通常是經由一被安排在反應器之下方部分內並鄰近於該流體柵的排放導管而自該反應器被排放出。該流化床存在有一由成長中的聚合物粒子所構成之床。此床藉由

10 來自於一具有一流動氣體的反應器之底部的持續向上的流動而被維持為呈一流動的狀態。

烯烴的聚合反應是為一放熱反應，因此有必要提供構件來冷卻該床，俾以移除聚合反應之熱。在沒有此種冷卻之下，該床的溫度會增高，而造成，舉例來說，該催化劑將會變成無活

15 性的，或者該床將會開始熔化。在烯烴的流化床聚合反應中，移除聚合反應之熱的較佳方法是藉由供應一氣體至該聚合反應器，該流動氣體(其係處在一低於所欲之聚合溫度的溫度下)通經該流化床而將聚合之熱導出，使該氣體自該反應器移出並藉由使該氣體通經一外部熱交換器而將之冷卻，以及將該氣體

20 循環至該床。循環氣體的溫度可在該熱交換器中被調整，俾以維持該流化床處在所欲之聚合溫度下。在聚合 α 烯烴之此種方法中，該循環氣體通常包含有單體烯烴以及共聚單體烯烴，選擇性地連同，例如，一惰性稀釋劑氣體(諸如氮氣)或一氣態鏈轉移劑(諸如氫氣)。因此，該循環氣體被使用，俾以將單體供

應至該床，使該床體流動化，並使該床維持在所欲之溫度下。

被聚合反應所消耗掉之單體通常係藉由將補充氣體或液體加入至聚合反應區或反應迴圈而被置換。

已熟知齊格勒-納塔型催化劑可有利地被使用於烯烴之(共)

5 聚合，特別是在淤漿法和氣相法中。

【發明內容】

發明概要

在他們的研究發展過程中，申請人現在已發現一種新方法來將一在烯烴之(共)聚合過程當中使用的齊格勒-納塔型催化劑的聚合反應活性增高至一意想不到的位準，特別是在一流化床反應器中使用該齊格勒-納塔型催化劑來行烯烴之氣相(共)聚合過程當中，尤其是在一流化床反應器中使用該齊格勒-納塔型催化劑來行乙烯之氣相(共)聚合過程當中。從這些巨大的活性增高亦意想不到的，對於工業工廠之一正常與有效的運作而言，本案方法是絕對無害的且為相當有益處的。在這個方面，申請人已發現到他們的方法可被成功地應用來提高工廠生產力，而同時避免產生熟習此項技術人士在此等高活性下會預期要面對的常見結垢問題。

同時地，申請人已發現此新方法允許改善聚合物之可加工性，該等聚合物係在使用該齊格勒-納塔型催化劑來行烯烴之(共)聚合過程當中被獲得者，特別是在一流化床反應器中使用一齊格勒-納塔型催化劑來行烯烴之氣相(共)聚合過程當中被獲得者，尤其是在一流化床反應器中使用該齊格勒-納塔型催化劑來行乙烯與另一烯烴之氣相共聚合過程當中被獲得者。

本案方法對於工業工廠是特別地有價值的，其現在可以藉由保留工業工廠現有的齊格勒-納塔型催化劑來顯著地增高工業工廠之聚合物產能。

【實施方式】

5 較佳實施例之詳細說明

依據本發明，現在已發現一種在一流化床反應器內使用一齊格勒-納塔型觸媒來行烯烴的氣相(共)聚合的方法，該方法包含於該反應器內予以加入一有機鋁輔催化劑以及一經單鹵化的烴化合物，其中該經單鹵化的烴化合物相對於該輔催化劑的

10 莫耳比係介於0.02與0.2之間，較佳為介於0.02與0.15之間。

該有機鋁輔催化劑和/或該經單鹵化的烴化合物可被加入至流化床聚合反應系統之任一處，例如，位在該反應器本身之內、位在該流化床中的流體柵之下方或上方、位在該流化床之上方、位在該反應器中之粉末分離區(亦被稱為速度減緩區)

15 中、位在反應迴圈或循環管路中之任一處，位在細循環管路(當一旋風器被使用時)內。依據本發明之一具體例，該有機鋁輔催化劑及/或該單鹵素化的烴化合物係被直接地加入於細循環管路中(當一旋風分離器被使用時)。依據本發明之一具體例，該有機鋁輔催化劑和/或該經單鹵化的烴化合物被直接地加入於

20 細循環管路中(當一旋風分離器被使用時)，或被直接地加入至聚合反應區內，更佳為被直接地加入於流化床內，理想地是位在該床之下方部分(低於一半的床高度)。就本發明之目的以及隨文檢附的申請專利範圍而言，該聚合反應區意指由流化床本身以及位在流化床上方的區域(由粉末分離區和/或速度減緩區

所組成)所構成之反應區域。依據本發明之另一具體例，該有機鋁輔催化劑和/或該經單鹵化的烴化合物被添加至該流化床聚合反應系統的至少兩個不同的位置處。依據本發明較佳地是，該有機鋁輔催化劑和/或該經單鹵化的烴化合物不是呈與該催化劑混合之形式而被添加。依據另一具體例，該有機鋁輔催化劑和/或該經單鹵化的烴化合物係經由已詳知的BP高生產力噴嘴(其從流體柵突伸出而直接進入至流化床內(參見例如WO 9428032，其內容在此併入本案以作為參考)而被加入至該流化床聚合反應系統中。

10 該經單鹵化之烴化合物可為一氯化的或溴化的烴化合物。其可為一化學通式是R-X之經單鹵化的烴化合物，其中R表示一含有1至10個(較佳為2至7個)碳原子之烷基基團、一含有6至14個(較佳為6至10個)碳原子之芳烷基或芳基，以及X表示一諸如氯或溴之鹵素原子。較佳地，該經單鹵化的烴化合物係選
15 自於二氯甲烷(methylene chloride)、氯乙烷(ethyl chloride)、氯丙烷(propyl chloride)、氯丁烷(butyl chloride)、氯戊烷(pentyl chloride)、氯己烷(hexyl chloride)以及氯庚烷(heptyl chloride)中。氯丁烷是較佳的，而正-氯丁烷(n-butyl chloride)則是最佳的經單鹵化的烴化合物。

20 依據本發明之一較佳具體例，本發明之經單鹵化的烴化合物被稀釋於一傳統稀釋劑中。適合之稀釋劑包括芳族化合物、鏈烷烴化合物以及環烷烴化合物。該稀釋劑較佳地係選自於：苯、甲苯、二甲苯、環己烷、燃料油、異丁烷、戊烷、煤油，以及此等之組合。當一稀釋劑被使用時，本發明之經單鹵化的

烴化合物較佳地係呈一存在數量為每公升的稀釋劑有介於0.001至2莫耳間之該經單鹵化的烴化合物，較佳為每公升的稀釋劑有介於0.005至1莫耳間之該經單鹵化的烴化合物。該稀釋劑較佳為丁烷、戊烷，或己烷。

- 5 依據本發明之方法係特別地適用於在一連續式氣體流化床製程中製造聚合物。

在本發明之一有利的具體例中，該聚合物係為一聚烯烴，較佳為乙烯和/或丙烯和/或丁烯之共聚物。在本發明之方法中，連同乙烯和/或丙烯和/或丁烯被使用的較佳 α -烯烴係為那些具有4至8個碳原子者。然而，若希望的話，少量之具有多於8個碳原子(例如9至40個碳原子)的 α -烯烴(例如，一種共軛二烯)可被使用。因此，有可能生產出由乙烯和/或丙烯和/或丁烯加上一或數種C4-C8 α -烯烴所構成之共聚物。較佳的 α -烯烴係為丁-1-烯、戊-1-烯、己-1-烯、4-甲基戊-1-烯、辛-1-烯以及丁

10 二烯。依據一較佳具體例，可與主要的乙烯及/或丙烯單體被共聚或是作為C4-C8單體之部分替代品之高級烯烴的實例係為癸-1-烯(dec-1-ene)與亞乙基降萜烯(ethylidene norbornene)。

15

依據一較佳具體例，本發明的方法較佳地係應用於在氣相中藉由乙烯與丁-1-烯和/或己-1-烯和/或4-甲基戊-1-烯之共聚

20 合來製造聚烯烴。

依據本發明之方法可特別地被使用於製備各式各樣的聚合物產物，例如以乙烯與丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯或己-1-烯之共聚物為主的線性低密度聚乙烯(LLDPE)，以及可為例如由乙烯和一小部份之高級 α -烯烴(例如丁-1-烯、戊-1-烯、己-1-烯或4-

甲基戊-1-烯)所構成之共聚物的高密度聚乙烯(HDPE)。

本案方法特別地適合於在一介於0.5與6 Mpa之絕對壓力以及一介於30°C與130°C之溫度下來聚合烯烴。例如，對於LLDPE生產而言，溫度係適合在75-105°C之範圍中，而對於HDPE而言，溫度典型地係在80-120°C，這端視所使用之催化劑的活性以及所欲之聚合物性質而定。

依據本身為已知的技術以及在那個諸如被描述於法國專利申請案第0004757號(申請號碼)、歐洲專利申請案EP-0 855 411、法國專利第2,207,145號或法國專利第2,335,526號中的設備，聚合反應較佳地係於一直立式流化床反應器中被持續地進行。

本案方法特別地適用於具有非常大的尺寸之工業級反應器。

在一具體例中，被使用於本發明中的反應器能夠生成高於300 kg/h至大約80,000 kg/h或更高的聚合物，較佳為高於10,000 kg/h的聚合物。

該聚合反應係在一齊格勒-納塔型催化劑的存在下而被進行。

依據本發明的齊格勒-納塔型催化劑之實例典型地係為那些由下列所構成者：一基本上包含有一具一過渡金屬之化合物的固體催化劑，以及一包含有一具一金屬之有機化合物(亦即一種有機金屬化合物，例如一烷基鋁化合物)的輔催化劑。這些高活性齊格勒-納塔型催化劑系統多年來已為人所詳知，且能夠在一相關短的時間內生成大量之聚合物，並因此使得避免一自聚

合物中移除掉催化劑殘餘物的步驟成為可能。這些高活性催化劑系統一般具有一基本上係由過渡金屬複合物、鎂複合物與含鹵素之複合物所構成的固體催化劑。它們的實例可被發現於，例如，US4260709、EP0598094、EP0099774與EP0175532中。

- 5 本案方法亦特別地適供用於被支撐於矽上之齊格勒催化劑，例如見於WO9309147、WO9513873、WO9534380、WO9905187與EP998503中者。為了本案的發明說明與隨文檢附的申請專利範圍之目的，齊格勒-納塔型催化劑特別地排除金屬茂(metallocene)催化劑。

- 10 依據本發明之一較佳具體例，該齊格勒-納塔型催化劑係由一催化劑前驅物以及一輔催化劑所構成，該催化劑前驅物包含有一催化劑載體材料、一烷基鎂化合物、一為元素週期表中的第4或5族之過渡金屬化合物以及一選擇性電子供予者。

- 可被使用在本發明中的催化劑載體材料係為固體、多孔性
15 載體材料，像是例如矽石、氧化鋁(alumina)以及此等之組合。它們較佳地在形式上係為非晶態的。這些載體可呈具有一為大約0.1微米至大約250微米(較佳為10至大約200微米，且最佳為10至大約80微米)之粒徑的粒子型式。較佳的載體是矽石，較佳為呈球狀粒子的形式之矽石，例如經噴霧乾燥的矽石。

- 20 這些載體之內部多孔性可為大於 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，例如大於大約 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。這些載體之比表面積較佳地係為至少 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為至少大約 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而更佳為，例如，由大約150至大約1500 m^2/g 。在此材料接觸會與水反應之鎂化合物之前，從該載體材料移除掉物理性結合的水，是為人所欲的。此水的移除可藉由

將該載體材加熱至一溫度係由大約 100°C 至一以會發生狀態變化或燒結的溫度來表示之上限溫度，而被完成。因此，一適合之溫度範圍可為自大約 100°C 至大約 850°C 。較佳地，該溫度被包含在 500°C 與 800°C 之間。

- 5 依照本發明，當該載體被接觸以會與水反應之鎂化合物時，以Si-OH基團之存在來表示的矽烷醇基團(silanol groups)會存在於該載體內。這些Si-OH基團通常存在之數量為每公克載體中約有0.3至約1.2毫莫耳的OH基團，較佳為每公克載體中約有0.3至約0.7毫莫耳的OH基團。存在於載體中之過量OH基團可
- 10 藉由在一足夠的溫度下加熱該載體歷時一段充分的時間而被移除，俾以達成所欲之移除。例如，該矽石載體在其使用之前，於第一個催化劑合成步驟中已藉由使用氮氣或空氣來使其流體化以及在至少大約 600°C 下將其加熱歷時至少大約5小時而被脫水，俾以達致一為低於大約0.7毫莫耳/公克(mmol/g)之表面
- 15 羥基基團濃度。

矽石的表面羥基(OH)濃度可依據J.B. Peri and A.L. Hensley, Jr., J. Phys. Chem., 72(8), 2926 (1968)來作測定。

- 最佳具體例中的矽石係為一種由Crosfield以ES70為商品名被上市銷售並且具有一為 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 的表面積以及一為 1.6 ml/g
- 20 的孔洞容積的材料。另一較佳的矽石係為一種大表面積之非晶態矽石(表面積= $300\text{ m}^2/\text{g}$; $1.65\text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔洞容積)，且其係為一種由W. R. Grace and Company的Davison Chemical Division以Davison 952為商品名被上市銷售的材料。

該烷基鎂化合物較佳地係為一種二烷基鎂，其具有實驗式

RMgR¹，其中R與R¹是相同或不同的C₂-C₁₂烷基基團，較佳為C₂-C₈烷基基團，更佳為C₄-C₈烷基基團，且最佳地R和R¹皆為丁基基團。依據本發明，丁基乙基鎂(butyl ethylmagnesium)、丁基辛基鎂(butyloctylmagnesium)與二丁基鎂較佳地被使用，而二

5 丁基鎂(dibutylmagnesium)是最佳的。

該過渡金屬化合物較佳地係為一種鈦化合物，更佳為一種四價鈦化合物。最佳的鈦化合物係為四氯化鈦(titanium tetrachloride)。此類鈦金屬化合物之混合物亦可被使用。

該選擇性電子供予者較佳地係為一矽烷化合物，更佳為一

10 具有化學式 Si(OR)₄ 之四烷基正矽酸鹽(tetraalkyl orthosilicate)，其中R較佳為一C₁-C₆烷基化合物。四烷基正矽酸鹽之典型實例包含四甲氧基矽烷(tetramethoxysilane)、四乙氧基矽烷(tetraethoxysilane)、四異丙氧基矽烷(tetraisopropoxysilane)、四丙氧基矽烷(tetrapropoxysilane)、四

15 丁氧基矽烷(tetrabutoxysilane)，而四乙氧基矽烷和四丁氧基矽烷是兩個最為適宜者。

可被使用之輔催化劑較佳地係為一種具有一出自元素週期表之第 I 至 III 族中的金屬之有機金屬化合物，像是例如一有機鋁化合物，例如二甲基鋁氯化物(dimethylaluminium

20 chloride)、三甲基鋁(trimethylaluminium)、三異丁基鋁(triisobutylaluminium)或三乙基鋁(triethylaluminium)。三乙基鋁較佳地被使用。

該催化劑可如其原樣被使用，或者選擇性地呈一經塗覆的催化劑或是含有例如每公克聚合物有10⁻⁵至3 (較佳為自10⁻³至

10⁻¹)毫莫耳的鈦之預聚物的形式。本發明之方法特別地適用於使用一非預聚合的催化劑，較佳為適用於直接引入一鈦鎂矽支撐型催化劑。

當與不存在有該經單鹵化的烴化合物之完全相同的製程條件作比較，本發明之經單鹵化的烴化合物較佳地呈一數量被加入至反應器內，藉此，所形成的催化劑活性(聚合物的公克數/g的過渡金屬/小時)呈現一為至少30%的增高，較佳為至少50%，更佳為至少80%。

依據本發明之一較佳具體例，該經單鹵化的烴化合物被加入至該反應器內呈一數量為每莫耳的被引入至該反應器內之催化劑的過渡金屬有0.1至40莫耳之該經單鹵化的烴化合物，較佳為呈一莫耳比係介於0.2與40之間，較佳為0.2與10，更佳為0.25與5。該莫耳比或每莫耳的過渡金屬催化劑之該經單鹵化的烴化合物之莫耳數可藉由任一適當的方法而被量測；例如，其可經由聚合物粉末之過渡金屬含量的量測而被估算。

該經單鹵化的烴化合物可被持續地或間歇地加入至該反應器中。在依據本發明之連續氣相聚合方法中，持續地添加該經單鹵化的烴化合物至該反應器中係為較佳的。足夠的該經單鹵化之烴化合物被添加，俾以維持其濃度在所欲的位準下準。

下面之非限定性實施例例示說明本發明。

實施例

實施例1

a.催化劑製備

該催化劑係為一以矽石支撐之催化劑，其相同於一被揭露

於WO99/05187的比較例1中之催化劑(1 mmol DBM/g的矽石、0.44 mmol TEOS/g的矽石、1 mmol TiCl_4 /g的矽石)。

b. 一由乙烯和1-丁烯所構成的共聚物之製造

操作矽在一氣相聚合反應器中被進行，該反應器基本上係
5 由下列所構成：一個具有直徑為74 cm、高度為6 m之直立式圓筒，於該圓筒的上方有一分離室，於該圓筒的下方部分配設有一流體柵以及一連接該分離室之頂部至該反應器之下方部分的循環導管，該循環導管配備有一旋風分離器、一熱交換器、一分離器、一壓縮機，以及用於乙烯、1-丁烯、氫氣與戊烷之
10 進料導管。該反應器亦被配備有一用於催化劑之進料導管以及一用於排出共聚物之導管。

該反應器包含一由被形成的聚合物之粒子所構成的流化床，該床具有一為3.5 m之高度，並且有一由反應氣體混合物所構成之物流通經該床，該物流具有一為40 cm/s之上升速度、一
15 為2.1 Mpa之絕對壓力以及一為105°C之溫度。

該反應氣體混合物包含有，依容積計，47.6%的乙烯、0.4%的1-丁烯、16.3%的氫氣、9.6%的戊烷與26.1%的氮氣。

該反應器以一為14 g/h之速率被進料以先前預備好的催化劑。其以一為170 mmol/h之持續速率被分開地進料以三乙基
20 鋁。再者，其以一為25 mmol/h之持續速率分開地進料以正-氯丁烷。正-氯丁烷之注入點係坐落在氣體循環導管內。被引入該反應器中的正-氯丁烷與三乙基鋁的數量之莫耳比被維持在0.15。

在這些條件下，一不含凝聚物之共聚物以一為141 kg/h之

速率被排放出，該共聚物具有一為 0.959 g/cm^3 之密度(非經退火的)、一為 3.4 ppm 之鈦含量、一為 7.75 g/10分鐘 的熔體指數MI2.16。催化劑活性係為在每毫莫耳的鈦、每小時的反應與每 0.1 MPa 的乙烯壓力下會有425克的聚合物生成。

5 實施例2

a. 催化劑製備

所有操作程序皆在一氮氣氛圍下被進行。在一為240 L之反應器內予以置入12 kg的Ineos ES70矽石，該矽石先前已於 500°C 下，在一歷經5小時之氮氣清洗下被乾燥。己烷(60 L)被添加至矽石；二丁基鎂(16.2 mol)在 50°C 下被添加至經攪拌的泥漿，而攪拌被持續歷時1小時。四丁基正矽酸鹽(TBOS, 12 mol)被添加至泥漿(50°C)中，而且攪拌被持續歷時兩小時。 TiCl_4 (19.2 mol)被加入該反應器(50°C)中，而且攪拌被持續歷時又再一個小時。己烷接而藉由在大約 40°C 下於真空條件下進行乾燥而被移除。產量為20.4 kg，而Ti之重量百分比為4.3。

b. 一由乙烯與1-己烯所構成的共聚物之製造

操作程序係在一相似於實施例1中所用者的反應器內被進行。所使用之催化劑係如上所述，而共聚單體係為1-己烯。

由已被形成聚合物之粒子所構成的流化床具有一為5.5 m之高度，而通經該床之由反應氣體混合物所構成的物流具有一為 53 cm/s 之上升速率、一為 2.1 MPa 之絕對壓力與一為 85°C 之溫度。

該反應氣體混合物包含有，依容積計，19%的乙烯、4.9%的1-己烯、5.1%的氫氣以及71%的氮氣。

該反應器以一為25 g/h之速率被進料以先前預備好的催化劑。其以一為280 mmol/h之速率被分開地進料以三乙基鋁。再者，其以一為14 mmol/h之速率被持續地進料以正-氯丁烷。被引入該反應器中的正-氯丁烷與三乙基鋁的數量之莫耳比被維持在0.05。

在這些條件下，一不含凝聚物之共聚物以一為163 kg/h的速度被排放出，該共聚物具有一為0.915 g/cm³之密度(非經退火的)、一為6.7 ppm之鈦含量、一為1.0 g/10分鐘的熔體指數MI2.16。催化劑活性係為在每毫莫耳的鈦、每小時的反應與每0.1 MPa的乙烯壓力下會有455克的聚合物生成。

實施例3

a. 催化劑之製備

該催化劑大體上係依據美國專利第6,140,264號之實施例1來製備，惟獨在催化劑前驅物被接觸以傳統數量之一電子供予者之後，3-正-辛基鋁被添加至該催化劑前驅物。

b. 一由乙烯與1-丁烯所構成的共聚物之製造

操作程序係在一相似於實施例1中所用者的反應器內被進行。所使用之催化劑係如上所述，而共聚單體係為1-丁烯。

由已被形成聚合物之粒子所構成的流化床具有一為5 m之高度，而通經該床之由反應氣體混合物所構成的物流具有一為52 cm/s之上升速率、一為2.1 MPa之絕對壓力與一為84°C之溫度。

該反應氣體混合物包含有，依容積計，47.6%的乙烯、16.7%的1-丁烯、7.1%的氫氣以及18.1%的氮氣。

該反應器以一為34 g/h之速率被進料以先前預備好的催化劑。其以一為207 mmol/h之速率被分開地進料以三乙基鋁。再者，其以一為27 mmol/h之速率被持續地進料以正-氯丁烷。被引入該反應器中的正-氯丁烷與三乙基鋁的數量之莫耳比被維持在0.13。

在這些條件下，一不含凝聚物之共聚物以一為254 kg/h的速度被排放出，該共聚物具有一為0.918 g/cm³之密度(非經退火的)、一為0.62 ppm之鈦含量、一為1.8 g/10分鐘的熔體指數MI2.16。催化劑活性係為在每毫莫耳的鈦、每小時的反應與每0.1 MPa的乙烯壓力下會有4140克的聚合物生成。

實施例4

a. 催化劑製備

催化劑係依據實施例3中所描述之相同操作程序來製備。

b. 一由乙烯與1-己烯所構成的共聚物之製造

操作程序係在一相似於實施例1中所用者的反應器內被進行。所使用之催化劑係如上所述，而共聚單體係為1-己烯。

由已被形成聚合物之粒子所構成的流化床具有一為5.0 m之高度，而通經該床之由反應氣體混合物所構成的物流具有一為52 cm/s之上升速率、一為2.1 MPa之絕對壓力與一為88°C之溫度。

該反應氣體混合物有，依容積計，47.6%的乙烯、6.5%的1-己烯、6.3%的氫氣以及39.6%的氮氣。

該反應器以一為25 g/h之速率被進料以先前預備好的催化劑。其以一為280 mmol/h之速率被分開地進料以三乙基鋁。再

者，其以一為14 mmol/h之速率被持續地進料以正-氯丁烷。被引入該反應器中的正-氯丁烷與三乙基鋁的數量之莫耳比被維持在0.15。

5 在這些條件下，一不含凝聚物之共聚物以一為307 kg/h的速度被排放出，該共聚物具有一為 0.918 g/cm^3 之密度(非經退火的)、一為0.75 ppm之鈦含量、一為1.05 g/10分鐘的熔體指數MI2.16。催化劑活性係為在每毫莫耳的鈦、每小時的反應與每0.1 MPa的乙烯壓力下會有3133克的聚合物生成。

【圖式簡單說明】

10 無圖

【圖式之主要元件代表符號表】

伍、中文發明摘要：

本發明係有關於一種在一流化床反應器內使用一齊格勒-納塔型催化劑來氣相(共)聚合烯烴的方法，其特徵在於該聚合係在一經單鹵化的烴化合物之存在下被進行。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a Ziegler-Natta type catalyst characterised in that the polymerisation is performed in the presence of a monohalogenated hydrocarbon compound.

拾、申請專利範圍：

1. 一種在一流化床反應器內使用一齊格勒-納塔型催化劑來氣相(共)聚合烯烴的方法，該方法包含於該反應器內予以加入一有機鋁輔催化劑以及一經單鹵化的烴化合物，其中該
5 經單鹵化的烴化合物相對於該輔催化劑的莫耳比係介於0.02與0.2之間，較佳為介於0.02與0.15之間。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該經單鹵化的化合物係擇自於下列：氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷、氯己烷以及氯庚烷。
- 10 3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中添加劑是為正-氯丁烷。
4. 如前述申請專利範圍之方法，其中該齊格勒-納塔型催化劑係為一以矽石支撐之齊格勒-納塔型催化劑。
5. 如前述申請專利範圍之方法，其中經單鹵化的烴化合物相對於該輔催化劑之莫耳比在該聚合的整個過程中被維持為
15 恆定。
6. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中唯一的或主要的烯烴係為乙烯或丙烯，而選擇性共單體係選自於下列：丁-1-烯、戊-1-烯、己-1-烯、4-甲基戊-1-烯以及辛-1-烯。
7. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該經單鹵化的烴
20 化合物於一諸如丁烷、戊烷或己烷之傳統稀釋劑內被稀釋至呈一為每公升的稀釋劑有介於0.001至2莫耳間之該經單鹵化的烴化合物之數量。
8. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該經單鹵化的烴化合物被加入至該反應器內呈一數量為每莫耳的被引入至

該反應器內之催化劑的過渡金屬有 0.1 至 40 莫耳之該經單
鹵化的烴化合物，較佳為呈一莫耳比係介於 0.2 與 40 之間，
較佳為 0.2 與 10，更佳為 0.25 與 5。

9. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該經單鹵化的烴
5 化合物不是呈與該催化劑混合之形式而被添加。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無