[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 2/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96193863.3

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1101408C

[22] 申请日 1996.4.10 [21] 申请号 96193863.3
[30] 优先权
[32] 1995.4.12 [33] FI [31] 951779
[86] 国际申请 PCT/FI96/00189 1996.4.10
[87] 国际公布 WO96/32420 英 1996.10.17
[85] 进入国家阶段日期 1997.11.11
[71] 专利权人 博雷利丝·波利默斯公司
地址 芬兰波沃
[72] 发明人 A·帕尔姆鲁斯 A·阿维拉
A·诺姆米拉-帕卡林恩
K·马蒂莱恩
审查员 仲惟兵

[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 李 勇

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 防止气相反应器中结垢和结片的方法

[57] 摘要

一种在多相聚合过程中防止在气相反应器中结片的方法，多相聚合过程包括至少一个环管反应器，接有气相反应器，其中在另外的单体存在下继续聚合，在此过程中防垢剂用于防止反应器中结垢或结片。 根据本发明，30-70%目标产品在环管反应器中聚合，其中整个量的防垢剂加入，防垢剂的加入量大于防止在环管反应器中结片所需的量。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种在多相聚合过程中防止气相反应器中结片的方法，多相聚合过程包括一个或多个环管反应器，其中在催化剂存在下α烯烃被聚合或共聚合成颗粒，环管反应器后接有气相反应器，其中在外加单体存在下聚合继续进行，在此过程中使用防垢剂防止在反应器中结垢或结片，其特征在于，30－70％的目标产品在环管反应器中聚合，其中整个量的防垢剂加入环管反应器中，并且防垢剂的加入量大于防止环管反应器中结垢所需的量，所述防垢剂的沸点高于用于所述的环管反应器中的稀释剂的沸点，加入的防垢剂的量为用于环管反应器中的稀释剂的8－500ppm。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于，防垢剂为α烯烃－丙烯腈共聚物和聚合多胺的组合物。

3. 根据权利要求2的方法，其特征在于，所述的多胺为一元或二元脂族伯胺与表氯醇或α烯烃－马来酸酐共聚物的聚合产物。

4. 根据权利要求3的方法，其特征在于，α烯烃－丙烯腈共聚物与多胺组分的比为1:99至99:1。

5. 根据权利要求3的方法，其特征在于，α烯烃－丙烯腈共聚物与多胺组分的比为25:75至75:25。

6. 根据权利要求1的方法，其特征在于，所述的防垢剂为C_{14}－C_{18}烷基水杨酸铬盐、磺基琥珀酸二烷基酯钙盐和甲基丙烯酸烷基酯与2－甲基－5－乙烯基吡啶的共聚物的混合物在二甲苯中的溶液。

7. 根据权利要求2的方法，其特征在于，所述组合物的量为0.001-3克/克催化剂。

8. 根据权利要求2的方法，其特征在于，所述组合物的量为0.01-0.7克/克催化剂。

9. 根据权利要求1的方法，其特征在于，在所述反应器中聚合的所述α烯烃选自乙烯、丙烯、1－丁烯、1－己烯、辛烯或其混合物。

防止气相反应器中结垢和结片的方法

本发明涉及一种防止在聚合反应器中、特别是在多相聚合方法中的气相反应器中结垢和结片的方法。

已开发了各种由烃类如1－烯烃制备固体聚合物的方法。在一种这样的方法中，烯烃如乙烯、丙烯或丁烯在催化剂存在下，在烃类稀释剂中或在单体本身作稀释剂中聚合。通过在聚合反应器中保持适当的压力，使反应物保持为液相。当聚合物不溶于或仅微溶于稀释剂中时，聚合物产品就形成颗粒，所以产品物流由聚合物颗粒、稀释剂和单体形成的悬浮液组成。

用于这样的方法的一种反应器是形成环管的连续管式反应器，其中聚合反应在循环的湍流中进行。含有聚合物、稀释剂和单体的产物可连续地或更通常是定期地通过排料阀从环管反应器中取出，并送入分离器，在分离器中通过减压分离出聚合物。

用于这样的方法的另一种反应器是气相反应器，其中聚合反应在催化剂和气态单体存在下进行。通常，聚合反应在流化床反应器中进行，其中聚合反应在正在聚合的聚合物颗粒形成的床层中进行。通过从反应器顶部循环到反应器底部的循环气流使这一床层保持在流化状态。通过冷却所述的循环气流来除去聚合热。

连续多相方法也是已知的，其中淤浆反应器如环管反应器之后连接一个或多个气相反应器。

尤其是在环管反应器中常出现的一个问题是，聚合物颗粒粘附在反应器壁上。甚至很少量的聚合物也会使反应器内表面失去光滑度，随后粘附开始加快，在最坏的情况下会使反应器堵塞。在反应器表面上的聚合物层使聚合物悬浮液的流动阻力以及所需的泵送功率大大增加。同时，反应器的传热效率下降，使温度控制更加困难。如果使用高的聚合温度，其结果是能使聚合物熔融。

在气相反应器中，也可发现类似的问题。聚合物颗粒趋向于粘附到反

应器表面和反应器内部件上，聚合物颗粒也趋向于相互粘附，并形成团块。这样就在流化床层中引起流动扰动和局部过热，因为聚合热不能有效地从较大的聚合物团块中除去。尤其是粘附到反应器壁的聚合物片，后期这些聚合物片脱落，可使产品质量出现严重问题。

已通过加入稀释剂防静电剂来试图避免上述有害的结垢现象，它使稀释剂导电性更高，从而至少在一定程度上防止形成静电荷。但是，这类防静电剂通常对聚合催化剂是有害的，因为它们至少在一定程度上起催化剂毒物的作用，从而使催化活性下降。所以，已知防垢剂的用量通常必需相当低。同样，也试图在气相反应器中使用各种防静电化合物，以减少结片问题。

在US3956252中，提出肌酸六磷酸的含氮盐或它与有机酸的碱金属盐的混合物用作防静电剂。

在US3995097中，提出烷基水杨酸的铝盐或铬盐和磺基琥珀酸烷基酯碱金属盐的混合物用作防静电剂。

在US4012574中，提出含有一个或多个全氟烃基的表面活性化合物用作防静电剂。

在US4068054中，提出紫菜碱化合物本身或它与磺基琥珀酸烷基酯金属盐一起用作防静电剂。

在US4182810中，提出聚砜聚合物、聚合的多胺和油溶性磺酸的混合物用作防静电剂。

由芬兰专利申请书FI911712已知一种气相聚合方法，其中用防静电剂处理的预聚物用作催化剂。根据该专利，通过将少量单体聚合到催化剂中来制备该催化剂。为了改进催化剂的流动性能和减少在气相聚合中结片，将防静电剂加到催化剂中。

因此，它基本上是不可与本申请书的多步法相比的一步法（气相），其中在环管聚合步骤中，每单位催化剂有数十倍量的聚合物被聚合。在气相反应器以前，所需的催化剂活性是很小的，因为只有少量单体聚合到催化剂中。因此，防静电剂在淤浆法预聚合中是无害的。

本发明涉及在这样的聚合法中防止在气相反应器中结片的问题，所述的聚合法包括至少一个环管反应器，随后是至少一个气相反应器。在环管

反应器中使用常规的先有技术防垢剂，仅可以加入有限量的防垢剂，因为较高量会使催化剂的活性下降，从而使生产率下降。为了避免在气相反应器中的结片问题，还必需将防垢剂或防结片剂加到气相反应器中。因为在环管反应器和气相反应器中聚合的环境有很大差别，所以在环管反应器和气相反应器中常常需使用不同类型的防静电剂。同时，在气相反应器中通常需要使用更多的防静电剂。

本发明的目的是提供一种防止在气相聚合反应器中的有害结片问题，在气相反应器前有一个或多个环管反应器，在那里有可观量的生成目的产品的聚合物被聚合。本发明的另一目的是不需将降低催化剂活性的防静电剂加到气相反应器中，而同时又能避免有害的结片问题。本发明的另一目的是通过避免在反应器中使用外加的影响活性的化学品来提高该方法的稳定性。

在环管反应器和气相反应器中反应条件是十分不同的。但是，根据本发明，令人吃惊地发现，可以将大于防污所需量的特定防垢剂加到环管反应器中，同时还发现，有足够量的防垢剂与环管反应器的产物一起转移到气相反应器中，同时防止气相反应器中出现的有害的结片问题。因此，整个防垢剂量可加到环管反应器中。没有防垢剂加到气相反应器中。

当环管反应器的产品物流送入气相反应器以前从中除去部分的或全部液体聚合介质时，防垢剂的沸点必需高于环管反应器中使用的烃类稀释剂的沸点。因此，在除去稀释剂的步骤中，主要部分的防垢剂仍留在聚合物颗粒中，除去稀释剂的步骤通常通过闪蒸进行。

在进行的实验中已发现，本发明一种适用的防垢剂是 C_{14} - C_{18} 烷基水杨酸铬盐、磺基琥珀酸二烷基酯钙盐和甲基丙烯酸烷基酯与 2 - 甲基 - 5 - 乙烯基吡啶共聚物的混合物的二甲苯溶液。据认为它对应于商品防静电剂 ASA - 3（R）。根据实施例，将少量这种防静电剂加到环管反应器中不能防止气相反应器中的结片问题，但当使用更大量的防静电剂时，结片问题得到抑制或不存在。向气相反应器中加入较高量的这种防静电剂不能充分防止结片。

根据本发明一种更适合的防垢剂是α 烯烃 - 丙烯腈共聚物和聚合的多胺的组合物，特别适合防止聚合物颗粒粘附到环管反应器壁上，因为它基

本上不会使催化剂的活性下降。所以，可使用更高量的这种防静电剂，而基本上不使催化剂的活性下降。

由α 烯烃－丙烯腈共聚物和聚合的多胺形成的组合物也是已知的，同样它们可用作防静电剂。例如，根据 US 4259087，少量的这种组合物用于烃类燃料油中，由于减少了静电荷使着火危险和爆炸危险减少。在这一专利中提出的其他应用是作溶剂、除污渍剂如石脑油清洁剂、织物、颜料、液体抛光剂和橡胶组合物。

用于本发明的防垢剂由含α 烯烃－丙烯腈共聚物和多胺的组合物组成。所述的共聚物可按 US4259087 中公开的、用以下步骤来制备：使丙烯腈与路易斯酸如 $AlCl_3$、$ZnCl_2$和 AlR_nCl_{3-n}配合；借助自由基引发剂使制得的配合物与α烯烃聚合。适合的α烯烃例如为 1－己烯、1－辛烯、1－癸烯、1－十二碳烯、1－十四碳烯、1－十六碳烯和二十碳烯。

多胺组分也可用已知的方法来制备，例如使一元或二元脂族伯胺与表氯醇或α 烯烃－马来酸酐共聚物聚合。

通常，α 烯烃－丙烯腈共聚物与多胺组分的比可在很宽范围内变化，如 1:99 至 99:1、优选 25:75 至 75:25。

本发明使用的防垢剂的量可为 0.001 至 3 克/克催化剂、优选 0.01 至 0.7 克/克催化剂，或按加到环管反应器中的稀释剂物流计为 8 － 500pm、优选 10 － 50ppm。特别是，本发明的防垢剂用量可很高，而对催化剂活性没有有害影响。这在本发明的多相聚合法中是特别有好处的，因为为了在气相反应器中达到所需的效果，必需使用过量的防垢剂。选择尽量少的防垢剂，以使气相反应器中结片量减少到可接受的水平或者完全不结片。必要时，通过实验和跟踪结片量，增加送入环管反应器中的防垢剂量可找出适合的量。

本发明的防垢剂可在环管反应器前加到要送入反应器的进料流中或者直接加到反应器中。例如它可加到环管反应器的稀释剂或单体进料流中或加到用于送入催化剂的稀释剂中。可连续加入，也可间歇加入，或只有当气相反应器中产生结片问题时加入。

本发明的防垢剂特别可用于α 烯烃如乙烯、丙烯、4－甲基－1－戊烯或己烯的聚合或共聚合，或者用于包括至少一个环管反应器、随后是至

少一个气相反应器的方法中。最优选的是，它用于乙烯、丙烯或丁烯在环管反应器和气相反应器中的聚合或共聚合。特别是当对催化剂中毒敏感的催化剂如含铬催化剂、齐格勒型催化剂或金属茂型催化剂使用时，适合使用本发明的防垢剂。

例如，可使用含铬催化剂，它通常含有负载在以下无机载体上的氧化铬：氧化硅、氧化铝和氧化锆。齐格勒－纳塔催化剂通常含有一种或多种周期表第 IV － VI 族过渡金属，如钛、钒、锆或铬以及周期表第 I － III 族金属的有机金属化合物。金属茂催化剂通常由过渡金属如锆或铪的金属茂化合物和铝氧烷制成，制成均相体系或负载在无机或有机载体材料上。

在聚合中，通常使用 40 － 110 ℃和 1 － 100 巴。第一个聚合反应器可为传统的管式反应器、优选环管反应器，而第二个反应器可为任何一种气相反应器。在气相反应器前使用两个或两个以上串联的环管反应器也是可能的。在环管反应器中有可观量，即 30 － 70 %、优选 40 － 60 % 的目标产物被聚合是必要的。

在淤浆聚合中，脂族烃如丙烷、丁烷、戊烷或己烷可用作稀释剂，但是本发明防垢剂的应用不限于上述实例。

下面用实施例说明本发明，其中用以下商业产品作为防垢剂：

－ TOLAD 511（一种α 烯烃－丙烯腈共聚物和聚合的多胺的组合物，由 Petrolite 公司生产）

－ ASA 3 （一种用聚合物稳定的有机铬盐和钙盐的二甲苯溶液，由 Shell 公司生产）

在所有的聚合中，在环管反应器中使用的溶剂在产物送到气相反应器中以前至少部分用闪蒸的方法除去。

实施例 1

容积为 500 立方分米的环管反应器在 95 ℃下操作，连续送入 25 千克/小时丙烷， 24.5 克/小时含有 3 % 钛作为活性金属的聚合催化剂；送入乙烯使液相中乙烯含量为 8.1 %（摩尔），送入氢气使在反应器中氢与乙烯的比为 380 摩尔/千摩尔。为了除去静电，将 TOLAD 511 的丙烷溶液连续加到反应器中，加入量为 288 毫克纯 TOLAD/小时，对应于在反应器稀释剂中 TOLAD 的浓度为 11ppm。 TOLAD 完全溶于丙烷中，不需加热进料罐或管线。

MFR_2为 310 克/10 分的聚乙烯以 26 千克/小时的速率连续从反应器中取出。 Tolad 在聚合物中的量为 11ppmw，钛在聚合物中的量为 28ppmw 。然后将聚合物送入在 75 ℃和 14.4 % 乙烯含量下操作的气相反应器中。在气相反应器中氢与乙烯和 1 - 丁烯与乙烯的比分别为 104 和 21 摩尔/千摩尔。聚乙烯以 64 千克/小时的速率从气相反应器中取出。聚合物无静电，在气相反应器中未观测到结片或结垢。

实施例 2

容积为 500 立方分米的环管反应器在 95 ℃下操作，连续送入 31.5 千克/小时丙烷、 8.3 克/小时含有 3 % 钛作为活性金属的聚合催化剂；送入乙烯使液相中乙烯的含量为 6.5 %（摩尔），送入氢气使在反应器中氢与乙烯的比为 165 摩尔/千摩尔。为了除去静电，将 TOLAD511 的丙烷溶液连续加到反应器中，加入量为 567 毫克纯 TOLAD/小时，对应于在反应器稀释剂中 TOLAD 的浓度为 20ppm 。 TOLAD 完全溶于丙烷，不需加热进料罐或管线。

MFR_2为 43 克/10 分和密度为 970 克/立方分米的聚乙烯以 21.9 千克/小时的速率连续从反应器中取出。 TOLAD 在聚合物中的量为 25ppmw，而钛在聚合物中的量为 11ppmw 。然后将聚合物送入在 70 ℃和 27.1 % 乙烯含量下操作的气相反应器中。氢与乙烯和 1 - 丁烯与乙烯的比分别为 131 和 184 摩尔/千摩尔。聚乙烯以 61.5 千克/小时的速率从气相反应器中取出。聚合物没有静电，在气相反应器中未观测到结片或结垢。聚合物的 MFR_{21}为 66 克/10 分。产品的密度为 938.6 克/立方分米。

实施例 3

容积为 500 立方分米的环管反应器在 95 ℃下操作，连续送入 37 千克/小时丙烷， 4 克/小时含有 0.19 % 钛作为活性金属的催化剂；送入乙烯使液相中乙烯含量为 7 %（摩尔），送入氢气使反应器中氢与乙烯的比为 370 摩尔/千摩尔。为了除去静电，连续将 TOLAD 511 的丙烷溶液加入反应器中，加入量为 740 毫克纯 TOLAD/小时，对应于在反应器稀释剂中 TOLAD 的浓度为 20ppm 。 TOLAD 完全溶于丙烷，不需要加热进料罐或管线。

MFR_2为 125 克/10 分和密度为 971 克/立方分米的聚乙烯以 30 千克/小时的速率从反应器中连续取出。然后将含有 25ppmw TOLAD 和 11ppmw 钛的

聚合物送入在 75 ℃和 21.6 % 乙烯含量下操作的气相反应器中。氢与乙烯和 1 - 丁烯与乙烯的比分别为 100 和 20 摩尔/千摩尔。聚乙烯以 60 千克/小时的速率从气相反应器中取出。聚合物没有静电，在气相反应器中未观测到结片或结垢。

实施例 4（对比例）

容积为 500 立方分米的环管反应器在 95 ℃下操作，连续送入 25 千克/小时丙烷、 27 克/小时含有 3 % 钛作为活性金属的聚合催化剂；送入乙烯使在液相中乙烯的含量为 8 %（摩尔），送入氢气使在反应器中氢与乙烯的比为 300 - 450 摩尔/千摩尔。为了除去静电，连续将 50 毫克防垢剂 ASA - 3 送入反应器。防垢剂的量对应于在反应器稀释剂中 ASA-3 浓度为 2ppm 。聚乙烯以 25 千克/小时的速率连续从反应器中取出。然后将含有 2ppmw ASA-3 和 30ppmw 钛的聚合物送入在 75 ℃和 30 % 乙烯含量下操作的气相反应器中。在气相反应器中，氢与乙烯和 1 - 丁烯与乙烯的比分别为 140 和 3 摩尔/千摩尔。聚乙烯以 63 千克/小时的速率从气相反应器中取出。短时间稳定操作后，由于在气相反应器中结片使该操作停止。

实施例 5（对比例）

容积为 500 立方分米的环管反应器在 95 ℃下操作，连续送入 25 千克/小时丙烷、 24 克/小时含有 3 % 钛作为活性金属的催化剂；送入乙烯使液相中乙烯含量为 7 - 8 %（摩尔），送入氢气使反应器中氢与乙烯的比为 300 - 500 摩尔/千摩尔。为了除去静电，连续将 50 毫克防垢剂 ASA - 3 送入反应器。防垢剂的量对应于在反应器稀释剂中 ASA - 3 的浓度为 2ppm 。聚乙烯以 26 千克/小时的速率从反应器中取出。然后将含有 2ppmw ASA 和 28ppmw 钛的聚合物送入在 75 ℃和 20 % 乙烯含量下操作的气相反应器中。在气相反应器中氢与乙烯和 1 - 丁烯与乙烯的比分别为 104 和 21 摩尔/千摩尔。此外，将防垢剂（ ASA - 3 ）以进料速率为约 200 毫克纯 ASA/小时连续地直接送入气相反应器。聚乙烯以 64 公斤/小时的速率从气相反应器中取出。在操作中，在气相反应器中结块、特别是结片是一个问题。由于这一原因，气相反应器在短时间运转后被迫停工。进行了几次运转，最长持续了大约 80 小时。

实施例 6

容积为500立方分米的环管反应器在95℃下操作，连续送入25千克/小时丙烷、17克/小时含有3％钛作为活性金属的聚合催化剂，送入乙烯使液相中乙烯含量为9％（摩尔），送入氢气使反应器中氢与乙烯的比为500摩尔/千摩尔。为了除去静电，连续将200毫克/小时防垢剂ASA－3送入反应器，对应于反应器稀释剂中ASA的浓度为8ppm。聚乙烯以23千克/小时的速率从反应器中取出。然后将含有9ppmW ASA和22ppmw钛的聚合物送入在75℃和12％乙烯含量下操作的气相反应器中。在气相反应器中氢与乙烯和1－丁烯与乙烯的比分别为100和34摩尔/千摩尔。聚乙烯以53千克/小时的速率从气相反应器中取出。在运转过程中未观测到结片和结垢，操作可连续进行，两星期不停工。