



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101952030 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 19

(21) 申请号 200880127440. 6

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司 72001

(22) 申请日 2008. 12. 17

代理人 梁谋 李连涛

(30) 优先权数据

07150383. 3 2007. 12. 21 EP

61/010533 2008. 01. 09 US

(51) Int. Cl.

B01J 19/24 (2006. 01)

C08F 10/00 (2006. 01)

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 08. 19

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2008/067772 2008. 12. 17

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/080660 EN 2009. 07. 02

(71) 申请人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 A · 马朱科 R · 里纳尔迪

S · 索弗里蒂 E · 巴莱斯特拉

G · 彭佐 G · 梅

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于烯烃气相聚合的方法

(57) 摘要

一种在两个互联聚合区中进行的 α - 烯烃气相聚合方法, 其中增长的聚合物颗粒在快速流化条件下流过第一所述聚合区 (上升管), 离开所述上升管, 进入第二所述聚合区 (下降管), 它们以增浓形式通过第二所述聚合区向下流动, 该方法的特征在于 : (a) 通过将具有不同于上升管内气态混合物的组成的液流 LB 引入所述下降管上部, 完全或部份防止上升管内的气体混合物进入下降管内 ; (b) 将聚合物在所述下降管与所述上升管之间循环的流速 FP 与所述液体的流速 LB 的比值 R 调节在 10-50 范围。

1. 一种使 α -烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 气相聚合的方法, 其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基, 该方法在两个互联聚合区中进行, 其中增长的聚合物颗粒在快速流化条件下流过第一所述聚合区 (上升管), 离开所述上升管, 进入第二所述聚合区 (下降管), 它们以增浓形式通过第二所述聚合区向下流动, 离开所述下降管, 再引入所述上升管内, 由此在上升管与下降管之间建立聚合物循环, 该方法的特征在于:

(a) 通过将具有不同于上升管内气态混合物的组成的液体阻挡层 L_b 引入所述下降管上部, 完全或部份防止上升管内的气体混合物进入下降管内;

(b) 将聚合物在所述下降管与所述上升管之间循环的流速 F_p 与所述液体阻挡层的流速 L_b 的比值 R 调节在 10-50 范围。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体阻挡层 L_b 的部份蒸发在所述下降管上段产生与向下流动的聚合物逆向移动的气流。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体阻挡层 L_b 由新鲜烯烃单体缩合获得。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体阻挡层 L_b 由连续再循环至气相反应器的一部分气流冷凝产生。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体阻挡层 L_b 包含选自 C_2 - C_8 烷烃的可冷凝惰性化合物。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述流速 F_p 为 100t/h-2500t/h。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述流速 F_p 与从反应器排放的聚合物流速的重量比在 10-60 范围。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述比值 $R = F_p/L_b$ 在 12-30 范围。

9. 权利要求 1 的方法, 其中通过改变位于所述下降管底部的限制区的控制阀的开放和/或进入下降管内定量气体的流速调节所述流速 F_p 。

用于烯烃气相聚合的方法

[0001] 本发明涉及在提供两个互联聚合区的聚合设备中进行烯烃聚合的气相聚合方法。具体来讲,本发明目的是改善在这种聚合设备第二聚合区中的操作条件。

[0002] 具有高活性和选择性、特别是 Ziegler-Natta 型、最新是茂金属型的烯烃聚合催化剂的开发,已使相关方法在工业规模上广泛使用,这些方法中在固体催化剂的存在下在气态介质中进行烯烃的聚合。

[0003] 广泛用于气相聚合方法的技术是流化床技术。在流化床气相方法中,将聚合物限定在垂直圆筒区(聚合物床)中。将反应器排出的反应气体用压缩机吸收,冷却,与补充单体和适量氢一起通过分配板送回聚合物床底部。通过将其中气体速度被降低的反应器上部(干舷,即上床面与排气点之间的空间)设定为合适大小,在一些设计中通过在气体排出线中插入气旋器来限制从排出反应器的气体中夹带固体。设定循环气态单体的流速以确保速度在高于最小流化速度且低于“转运速度”之间的合适范围内。通过冷却循环气体专门去除反应物的热量。气相的组成控制聚合物的组成,而通过加入惰性气体控制反应动力学。以恒压、通常在 1-4MPa 压力下操作反应器。

[0004] 通过引入适当预处理的控制大小的球形催化剂和通过用丙烷作为去热优化的稀释剂组分对 α -烯烃聚合中流化床反应器技术的可信度做出显著性贡献。

[0005] 因为流化床反应器非常接近“连续搅拌釜式反应器”(CSTR)的理想行为,所以很难获得不同类型聚合链的均匀混合物。的确,在颗粒在反应器中的整个保留时间内,与增长的聚合物颗粒接触的气态混合物的组成基本相同。因此,流化床方法的主要限制之一是难以扩展所得聚合物的分子量分布。分子量分布的宽度既影响聚合物的流变行为(从而影响聚合物熔体的处理/加工度),也影响产物最终的机械性能,是对乙烯(共)-聚合物特别重要的特性。

[0006] 该问题在 EP-B-782587 中已得到解决。根据该专利,可以通过在根据特殊标准设计的环式反应器中进行气相方法,在不影响其均匀度的情况下扩展聚合物的分子量分布。EP-B-782587 的气相聚合在两个互联聚合区中进行,在反应条件下在催化剂的存在下将一种或多种单体输入聚合区内,从聚合区排出制备的聚合物。该方法的特征在于增长的聚合物颗粒在快速流化条件下流过第一所述聚合区,离开第一所述聚合区,进入第二聚合区,它们在重力作用下以增浓形式流过第二聚合区,离开第二聚合区,再引入第一聚合区内,由此建立两个聚合区之间的聚合物循环。

[0007] 根据 EP-B-782587 的说明,可以只通过适当平衡气相环式反应器中两个聚合区的气相组成和保留时间扩展聚合物的分子量分布。这是因为随着聚合物在以活塞流动方式向下流动(由于单体消耗)的第二聚合区中向前移动,在分子量调节剂中的气相组成更丰富。因此,成型聚合物的分子量沿该聚合区的轴向下降。

[0008] 与流化床反应器技术不同,其中聚合物颗粒以流化状态增长并且它们之间具有这样的距离以防止其凝集,描述于 EP-B-782587 的新气相技术必须解决气相反应器堵塞的事件。事实上,该项技术的相关专业特征在于聚合物以增浓形式沿第二聚合区向下流动:在反应器的这个部份固体达到高密度值(固体密度=聚合物 kg/反应器 m^3)。因为这种高浓度

聚合物,所以相当少量气体能够作为第二聚合区内的冷却介质。聚合反应放热,必须通过聚合物颗粒周围的所述少量气体除去聚合的热量;而且,气流沿第二所述聚合区缓慢向下移动,这非常限制热交换系数。因此,聚合物温度当其在第二聚合区中下降时增高,以致其底部的情况特别关键。而且,通过壁的摩擦减慢靠近反应器壁的聚合物颗粒的移动。热点可导致聚合物软化,相邻聚合物颗粒之间粘着可形成聚合物块:所述聚合物块的增长可部份堵塞该第二聚合区,对整个聚合方法产生有害作用。

[0009] 根据EP-B-1012195的说明书,可以通过将气体/液体混合物送至第二聚合区顶部在聚合设备内获得不同组成的两个聚合区。所述气体/液体混合物充当来自第一聚合区的气体的阻挡层。将不同组成的气体/液体混合物引入第二聚合区内以便在该聚合区上限建立向上的净气流。建立的向上气流可防止存在于第一聚合区中的气体混合物进入第二聚合区内。公开于EP-B-1012195的方法揭示特别可用于制备双峰均聚物或共聚物。

[0010] 还观察到输送液流也可用于改善聚合物颗粒沿第二聚合区(也称为下降管)的流动性:事实上,液体落在下降管壁上在聚合物颗粒与反应器壁之间产生液层,从而减少聚合物对壁的摩擦。因此,改善靠近下降管壁的聚合物颗粒的流动性。但是,当液体流速超过某一数值时,在下降管内液体的快速蒸发可产生蒸气流,能够局部流化聚合物颗粒或局部产生下行聚合物的腾涌行为:这显然妨碍聚合物沿下降管规则的活塞式流动,产生使颗粒在下降管内保留时间不均匀的不良反应。因此,颗粒的保留时间太高或其在下降管内延滞可导致热点,引起聚合物软化和聚合物块在下降管内的不良形成。

[0011] 非常需要通过在下降管顶部引入液体阻挡层在制备双峰聚合物时保证下降管正常工作。

[0012] 现在已发现可改善以上气相技术的可操作性,允许在没有任何与在第二聚合区顶部输送液体阻挡层有关的缺点的情况下操作下降管。

[0013] 因此本发明的目的是 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 气相聚合的方法,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烷基,该方法在两个互联聚合区中进行,其中增长的聚合物颗粒在快速流化条件下流过第一所述聚合区(上升管),离开所述上升管,进入第二所述聚合区(下降管),它们以增浓形式通过第二所述聚合区向下流动,离开所述下降管,再引入所述上升管内,从而在上升管与下降管之间建立聚合物循环,该方法的特征在于:

[0014] (a) 通过将液流 L_b 引入所述下降管的上部完全或部份防止存在于上升管的气体混合物进入下降管内,所述液流的组成不同于存在于上升管中的气态混合物;

[0015] (b) 将在所述下降管和所述上升管之间循环的聚合物的流速 F_p 与所述液体的流速 L_b 的比值R调节在10-50范围。

[0016] 本方法目的是改善描述于EP 782587和EP 1012195的具有互联聚合区类型气相反应器的可操作性。在第一聚合区(上升管)中,通过以比聚合物颗粒转运速度高很多的速度输送包含一种或多种 α -烯烃的气体混合物建立快速流化条件。所述气体混合物的速度通常为0.5-15m/s,优选0.8-5m/s。术语“转运速度”和“快速流化条件”在本领域众所周知;其定义参阅例如,“D.Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq., J. Wiley & Sons Ltd., 1986”。

[0017] 在第二聚合区(下降管)中,聚合物颗粒在重力作用下以增浓形式流动,以便获得高密度值(每反应器容积的聚合物质量)固体,所述固体密度接近聚合物的松密度。

[0018] 在本说明书中,聚合物的“增浓形式”指聚合物颗粒质量与反应器容积之间的比值高于 80% 所得聚合物的“倾倒松密度 (poured bulk density)”。因此,例如在聚合物松密度等于 420Kg/m^3 的情况下,如果聚合物质量 / 反应器容器比值高于 336kg/m^3 则满足聚合物流动的“增浓条件”。聚合物的“倾倒松密度”是本领域技术人员熟知的参数;可根据 ASTM D1895/69 测量。根据上述解释,显然在下降管中聚合物以活塞流动方式向下流动,只有少量气体夹带聚合物颗粒。

[0019] 操作参数如温度和压力为气相催化聚合方法常用的温度和压力。例如,在上升管和下降管中,温度通常为 60°C - 120°C ,而压力可以为 5-50bar。

[0020] 根据本发明的方法,通过满足上述特点 (a) 和 (b) 操作两个互联聚合区。具体来讲,条件 (a) 要求通过将液流引入所述下降管的上部完全或部份防止来自上升管的气体混合物进入下降管内,所述液流的组成不同于存在于上升管中的气态混合物。为了满足条件 (a),优选放置的一条或多条液体输送线接近下降管中被增浓固体占据的容积的上限。

[0021] 这种输入下降管上部的液体混合物完全或部份代替进入下降管内夹带聚合物颗粒的气体混合物。所述液体混合物的部份蒸发在下降管上部产生气流,该气流逆下行聚合物流移动,由此成为来自上升管并夹带聚合物颗粒的气体混合物的阻挡层。建立的向上气流具有防止存在于上升管内的气体混合物进入下降管的作用。

[0022] 以上特征 (a) 导致上升管与下降管之间单体浓度或氢 (分子量调节剂) 浓度的差异,以致可通过气相聚合反应器制备双峰聚合物。

[0023] 可将输送在下降管上部的不同组成的液体混合物喷洒在聚合物颗粒的表面:液体在聚合区中蒸发将提供所需气流。

[0024] 上文限定的特征 (b) 反而用于避免在液体阻挡层引入点下方的下降管区域中产生相关蒸气流,以防止下降管中聚物流化和延滞条件,优点是不影响聚合物沿下降管下行的规则活塞式流动。特征 b) 将具备互联聚合区的气相反应器的一个非常重要的参数考虑在内,即从下降管进入上升管的聚物流速 F_p ,由此在两个互联聚合区之间建立连续的聚合物循环。

[0025] F_p 还可定义为从气相反应器排放的聚合物分流的聚物流速,排放线位于第二聚合区内。通常,只有较少量聚合物从气相反应器的排放线排出,而其余部份聚合物沿环形配置的两个互联聚合区连续循环。

[0026] 工厂生产力越高,循环聚合物的流速越高:在工业工厂中聚合的情况下, F_p 可在很大范围内变化,包括 100t/h - 2500t/h 。通常,循环聚物流速 F_p 与反应器排放聚物流速之间的比值为 10-60 范围,优选 15-45。

[0027] 根据本发明的方法,可输入下降管上部的液体 L_b 的量与连续循环聚合物的流速 F_p 密切相关。本发明的特征 (b) 给定适合在聚合方法建立的操作条件,以便在下降管工作过程中不出现严重障碍的情况下获得双峰聚合物。具体来讲,比值 $R = F_p/L_b$ 应维持在下限 10 与上限 50 之间。

[0028] 本申请的对比实施例清楚地证明以 $R > 50$ 操作时,在下降管顶部的液体阻挡层不能够确保所需聚合物充分的双峰度,而在 $R < 10$ 操作时,在第二聚合区操作变得非常困难,因为影响到下行聚合物规则的活塞式流动。已进一步发现将比值 $R = F_p/L_b$ 调节至 12-30 之间时获得下降管操作性的最佳条件。

[0029] 根据本发明的实施方案,将输入下降管内的液体阻挡层 L_b 可用新鲜烯烃单体缩合获得:在这种情况下,将一部分待聚合的新鲜单体以液体形式直接输入下降管内。

[0030] 根据优选实施方案,液体阻挡层 L_b 由连续再循环至气相反应器的一部分气流冷凝或蒸馏产生。通常将再循环气流从位于上升管下游的气体/固体分离器取出,通过外部热交换器冷却,然后再循环至上升管底部。可在热交换器中适当调节再循环气流的温度以维持第一聚合区在所需聚合温度。除了气态单体之外,再循环气流通常还包含惰性聚合组分如丙烷,和链转移剂如氢。因此,除了待聚合单体之外,输入第二聚合区内的液体阻挡层 L_b 还可包含可冷凝惰性化合物用作聚合稀释剂:优选 C_2-C_8 烷烃,如丙烷、丁烷、异戊烷和己烷。而且,可在将其引入下降管之前,通过输送液体补充单体和液体聚合稀释剂适当调节从这些再循环气体线产生的所述液体阻挡层的组成。

[0031] 现在将参考附图详细描述本发明的方法,应将附图视为例示性,不限制本发明的范围。

[0032] 图 1 是具备两个互联聚合区的气相聚合设备的概略图,如描述于 EP-B782587 和 EP-B-1012195。聚合反应器包含第一聚合区 1(上升管),其中聚合物颗粒在快速流化条件下沿箭头 A 方向向上流动,和第二聚合区 2(下降管),其中聚合物颗粒在重力作用下沿箭头 B 方向向下流动。两个聚合区 1 和 2 通过部份 3 和 4 适当互联。将催化剂组分(优选在预聚合步骤之后)经过路线 5 连续引入上升管 1 内。制备的聚烯烃经排放线 6 从第二聚合区连续排放,排放线位于下降管 2 底部。

[0033] 将包含一种或多种烯烃、氢和优选烷烃(优选丙烷)作为聚合稀释剂的气态混合物经一条或多条路线 7 输送至聚合反应器,根据本领域技术人员的认识将路线 7 适当安排在气体再循环线 8 的任何点上。

[0034] 增长的聚合物颗粒和气态混合物离开上升管 1,转运至固体/气体分离区 9,从中聚合物颗粒与气流部份分离。分离的聚合物进入下降管 2,同时气态混合物向上流至所述分离区 9 的顶部,继续进入气体再循环线 8 内。将再循环气体混合物用压缩机 10 压缩,然后分成两股气流:将第一气流用热交换器 11 冷却,然后经过路线 12 输送至连接区 4,还经过路线 13 输送至上升管 1 底部。

[0035] 将在压缩机 10 下游分开的第二气流经过路线 14 输送至冷凝器 15,在此使其冷却至使单体和任选可冷凝惰性气体部份冷凝的温度。分离器 16 位于冷凝器 15 下游。富含氢的分离气态混合物经过路线 17 返回再循环线 8。相反,在分离器 16 底部收集的液体在送入下降管 2 之前进入路线 18。通过沿下降管 2 上段放置的一条或多条输送线 19 将这种液流阻挡层 L_b 引入下降管 2 内。可将更多输送点安排在下降管中相应的同一横截面上,以利于液体均匀分布在下降管内。控制阀 20 位于路线 18 上,用于调节直接引入下降管 2 上部的液体的流速 L_b 。

[0036] 下降管 2 的底部集中在限制区 21,呈漏斗形。具有可调节开放的控制阀 22 方便地位于所述限制区 21 内。通过控制阀 22 的开放水平调节在下降管 2 与上升管 1 之间连续循环的聚合物的流速 F_p 。控制阀 22 可以是机械阀,如蝶阀、球阀等,或者还可以是非机械阀,如 L-阀、J-阀等。

[0037] 将气流(也称为“定量气体(dosing gas)”)通过距限制区 21 上方合适距离的路线 23 输入下降管 2 的下部。将通过路线 23 引入的定量气体方便地来自再循环线 8,更准确

地说来自压缩机 10 下游和热交换器 11 上游。所述定量气体的主要功能是控制通过限制区 21 从下降管 2 至上升管 1 的固体再循环流。

[0038] 通过位于路线 23 的气动控制阀 24 调节定量气体的流速,所述控制阀是例如机械阀,如蝶阀。

[0039] 测光仪 25 位于所述路线 23 上方下降管 2 底部的相应位置,安装在下降管 2 的壁上。如专利申请 WO 2004/078792 描述,这种测光仪 25 可评估聚合物颗粒在下降管 2 内流动的速度,将评估转化为发送至 Advanced Process Controller (APC) 26 的数字信号。

[0040] 根据速度的评估,APC 26 作用于控制阀 24 的开放,从而调节经过路线 23 引入下降管 2 内定量气体的流速。而且,ACP 26 还能够调节位于限制区 21 内的控制阀 22 的开放。因此,APC 26 控制聚合物颗粒的平均速度,使所述速度维持在所需数值。

[0041] 在合成时,通过改变位于下降管底部的控制阀 22 的开放和/或通过改变经路线 23 进入下降管的定量气体的流速,方便地调节聚合物颗粒在第二聚合区 2 与第一聚合区 1 之间循环的流量 F_p 。通过控制阀 20 调节送至下降管 2 上部的液体阻挡层的流速 L_b 。

[0042] 如前文解释,根据本发明将比值 F_p/L_b 方便地维持在 10-50 之间,以便维持下降管 2 内聚合物颗粒尽可能规则的活塞式流动。

[0043] 本发明的聚合方法允许制备大量具有高度柔韧性(就包含在共混物中(共)聚合物组分的相互比值而言)的聚烯烃共混物。

[0044] 可获得的双峰聚烯烃实例是:

[0045] - 包含低分子量流分和高分子量流分的双峰聚乙烯共混物;

[0046] - 包含低分子量流分和高分子量流分的双峰聚丙烯共混物;

[0047] - 包含丙烯均聚物和无规共聚物的聚丙烯共混物,所述共聚物来自丙烯与少量(至多 15% wt)选自乙烯、1-丁烯和 1-己烯的共聚单体共聚。

[0048] 上述双峰聚乙烯共混物特别适合注塑制备成形制品。上述聚丙烯共混物可用于制备薄膜和纤维。

[0049] 本发明的聚合方法可在其它常规聚合方法(液相或气相)的上游或下游进行以产生连续的多阶段聚合方法。例如,可用流化床反应器制备第一聚合物组分,将其接着输送至图 1 的气相反应器以制备第二和第三聚合物组分。因此,可获得具有三态分子量分布的乙烯聚合物,以及包含三种具有不同乙烯量的组分的聚丙烯共混物。

[0050] 在此描述的气相聚合方法不限于使用任何具体家族的聚合催化剂。本发明可用于使用任何催化剂的任何放热聚合反应,无论催化剂有支持或无支持,不管催化剂是否处于其预聚合形式。

[0051] 聚合反应可在高度活化催化系统的存在下进行,如 Ziegler-Natta 催化剂、单中心催化剂、铬基催化剂、钒基催化剂。

[0052] Ziegler-Natta 催化剂系统包括通过元素周期表(新表示法)第 4-10 族的过渡金属化合物与元素周期表第 1、2 或 13 族的有机金属化合物反应获得的催化剂。

[0053] 具体来讲,过渡金属化合物可选自 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 化合物。优选式 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ 的化合物,其中 n 包括 0-y; y 是钛的化学价; X 是卤素, R 是具有 1-10 个碳原子的烷基或 COR 基团。其中,特别优选具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物如四卤化钛或卤素醇化物。优选具体钛化合物是 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ 。

[0054] 优选有机金属化合物是有机 -Al 化合物,特别是 Al-烷基化合物。烷基 -Al 化合物优选三烷基铝化合物如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$,任选与上述三烷基铝化合物的混合物。

[0055] 特别合适的高收率 ZN 催化剂是其中钛化合物支持在激活型镁卤化物(优选激活型 MgCl_2)上的催化剂。特别是制备 CH_2CHR 烯烃的结晶聚合物时,其中 R 是 C1-C10 烷基,可将内电子供体化合物支持在 MgCl_2 上。通常,它们可选自酯、醚、胺和酮。具体来讲,优选使用属于 1,3-二醚、环醚、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、乙酸酯和琥珀酸酯的化合物。

[0056] 当希望获得高度等规的结晶聚丙烯时,建议除了使用存在于固体催化组分中的电子供体之外,将外电子供体(ED)加入铝烷基助催化剂组分或聚合反应器内。这些外电子供体可选自醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基甲硅烷和醚。电子供体化合物(ED)可以单独或相互之间混合使用。优选 ED 化合物选自脂族醚、酯和烷氧基甲硅烷。优选醚是 C2-C20 脂族醚,特别优选具有 3-5 个碳原子的环醚,如四氢呋喃(THF)、二氧六环。

[0057] 优选酯是 C1-C20 脂族羧酸的烷基酯,特别是脂族单羧酸的 C1-C8 烷基酯如乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯。

[0058] 优选烷氧基甲硅烷是式 $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$ 的烷氧基甲硅烷,其中 a 和 b 是 0-2 的整数, c 是 1-3 的整数,总数 (a+b+c) 是 4; R^1 、 R^2 和 R^3 是具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选硅化合物,其中 a 是 1, b 是 1, c 是 2, R^1 和 R^2 中至少一个选自具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基, R^3 是 C_1 - C_{10} 烷基,特别是甲基。

[0059] 其它有用的催化剂是钒基催化剂,包括任选在卤代有机化合物的存在下,钒化合物与铝化合物的反应产物。任选钒化合物可支持在无机载体如硅石、氧化铝、氯化镁上。合适的钒化合物是 VCl_4 、 VCl_3 、 VOCl_3 、乙酰丙酮酸钒。

[0060] 其它有用的催化剂是基于铬化合物的催化剂,如氧化铬/硅石,也称为 Phillips 催化剂。

[0061] 其它有用的催化剂是单中心催化剂,如茂金属基催化剂系统,包含:

[0062] 至少一种包含至少一个 Π 键的过渡金属化合物;

[0063] 至少一种铝氧烷或能够形成烷基茂金属阳离子的化合物;和

[0064] 任选有机铝化合物。

[0065] 优选包含至少一个 Π 键的金属化合物种类是下式 (I) 的茂金属化合物:

[0066] $\text{Cp}(\text{L})_q\text{AMX}_p$ (I)

[0067] 其中 M 是属于元素周期表第 4、5 族或者镧或锕族的过渡金属;优选 M 是锆、钛或钪;

[0068] 取代基 X 相互之间相同或不同,是选自氢、卤素、 R^6 、 OR^6 、 OCOR^6 、 SR^6 、 NR^6_2 和 PR^6_2 的单阴离子 σ 配体,其中 R^6 是含有 1-40 个碳原子的烃基;优选取代基 X 选自 -Cl、-Br、-Me、-Et、-n-Bu、-sec-Bu、-Ph、-Bz、- CH_2SiMe_3 、-OEt、-OPr、-OBu、-OBz 和 -NMe₂;

[0069] p 是等于金属 M 氧化态减去 2 的整数;

[0070] n 是 0 或 1;当 n 是 0 时桥 L 不存在;

[0071] L 是二价烃部份,该部份含有 1-40 个碳原子,任选包含至多 5 个硅原子、桥接 Cp 和 A,优选 L 是二价基团 $(\text{ZR}^7_2)_n$;Z 是 C、Si, R^7 基团相互之间相同或不同,是氢或包含 1-40 个

碳原子的烃基；

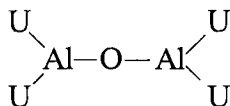
[0072] 更优选 L 选自 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 SiPh_2 、 SiPhMe 、 $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)$ 、 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 或 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ；

[0073] Cp 是取代或未被取代的环戊二烯基，任选与一个或多个取代或未被取代、饱和、不饱和或芳族环缩合；

[0074] A 具有与 Cp 相同的含义，或者是 NR^7 、 $-\text{O}$ 、 S 、其中 R^7 是包含 1-40 个碳原子的烃基的部份；

[0075] 用作组分 b) 的铝氧烷视为包含至少一个以下类型基团的直链、支链或环状化合物：

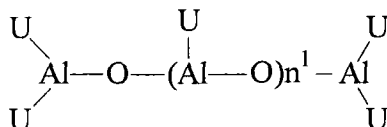
[0076]



[0077] 其中取代基 U 相同或不同，如上文限定。

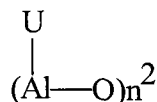
[0078] 具体来讲，下式的铝氧烷：

[0079]



[0080] 可用于直链化合物的情况，其中 n^1 是 0 或 1-40 的整数，其中 U 取代基目同或不同，是氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基，任选含有硅或锆原子，前提是至少一个 U 不同于卤素，j 为 0-1，也是非整数；或者下式的铝氧烷：

[0081]



[0082] 可用于环状化合物的情况，其中 n^2 是 2-40 的整数，U 取代基如上文限定。

[0083] 可适当使用呈预聚物粉剂形式的催化剂，该预聚物粉剂在预聚合期用上文所述催化剂预先制备。预聚合可通过任何合适方法进行，例如在液体烃稀释剂中或以气相用分批法、半连续法或连续法聚合。

[0084] 下列实施例将进一步说明本发明，不限制其范围。

实施例

[0085] 表征

[0086] 多分散指数 (PI)：这种性质与待检测聚合物的分子量分布密切相关。它与熔化态聚合物的抗蠕变性成反比。所述抗性，称为低模量值的模量分离，即 500Pa，在 200℃ 的温度下用 RHEOMETRICS (USA) 销售的 RMS-800 型平行板式电流计测定，以从 0.1rad/sec 增加至 100rad/sec 的振荡频率操作。可通过以下等式从交叉模量得到 P. I.：

[0087] $\text{P. I.} = 10^5 / \text{Gc}$

[0088] 其中 Gc 是交叉模量，限定为其中 $G' = G''$ 的数值（以 Pa 表示），其中 G' 是贮存模量， G'' 是损耗模量。

[0089] 实施例 1

[0090] - 双峰聚丙烯的制备 -

[0091] 本发明的方法在连续条件下在包含具有互联聚合区的反应器的设备中进行,如图 1 显示。

[0092] 用 Ziegler-Natta 催化剂作为聚合催化剂,包含:

[0093] - 用描述于 WO 00/63261, 实施例 10 的方法制备钛固体催化剂组分,其中用 2, 3- 二异丙基 - 琥珀酸二乙酯作为内供体化合物;

[0094] - 三乙基铝 (TEAL) 作为助催化剂;

[0095] - 二环戊基二甲氧基甲硅烷作为外供体。

[0096] 使上述组分在预激活器中在 15°C 温度下预接触 10 分钟, TEAL/(固体催化剂组分) 的重量比为 5, TEAL/(外供体) 的重量比为 3.5。

[0097] 将活化的催化剂经路线 5 输送至气相聚合反应器内,在此用 H_2 作为分子量调节剂和作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。聚合在 78°C 温度和 30bar 压力下进行。

[0098] 选择操作条件以便在上升管 1 中制备低分子量 (LMW) 聚丙烯,在下降管 2 中制备高分子量 (HMW) 聚丙烯。

[0099] 通过将液体阻挡层 Lb 经路线 19 输送至下降管 2 的上部实现本发明方法要求的条件 (a)。

[0100] 通过调节聚合物在下降管与上升管之间连续循环的流速 F_p 实现本发明方法要求的条件 (b),以便设定比值 $R = F_p/Lb = 14.8$ 。

[0101] 在上升管内和在下降管内反应混合物的组成以及液体阻挡层 Lb 的摩尔组成如表 1 显示。

[0102] 表 2 表示根据本发明教导选择的参数 Lb、 F_p 、R 和 F_p/F_d (F_d = 聚合物从反应器排放的流速) 的数值。

[0103] 含有高分子量流分和低分子量流分的双峰聚丙烯从下降管底部经路线 6 连续排放。测量所得聚烯烃的多分散指数 PI 等于 15.5。

[0104] 实施例 2

[0105] - 双峰无规共聚物的制备 -

[0106] 使用实施例 1 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统,用实施例 1 所示的相同模量预激活。

[0107] 将活化的催化剂经路线 5 输送至气相聚合反应器,在此用 H_2 作为分子量调节剂和作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯与乙烯聚合。聚合在 77°C 温度和 31bar 压力下进行。

[0108] 选择操作条件以便在上升管 1 中制备低分子量 (LMW) 无规共聚物,在下降管 2 中制备高分子量 (HMW) 无规共聚物。

[0109] 通过将液体阻挡层 Lb 经路线 19 输送至下降管 2 的上部实现本发明方法要求的条件 (a)。

[0110] 通过调节聚合物在下降管与上升管之间连续循环的流速 F_p 实现本发明方法要求的条件 (b),以便设定比值 $R = F_p/Lb = 12.1$ 。

[0111] 在上升管内和在下降管内反应混合物的组成以及液体阻挡层 Lb 的摩尔组成如表

1 显示。

[0112] 表 2 表示根据本发明指示选择的参数 L_b 、 F_p 、 R 和 F_p/F_d 的数值。

[0113] 双峰无规共聚物从下降管底部经路线 6 连续排放。测量所得聚烯烃的多分散指数 PI 等于 12.7。

[0114] 实施例 3

[0115] - 双峰无规共聚物的制备 -

[0116] 用 Ziegler-Natta 催化剂作为聚合催化剂, 包含:

[0117] - 用描述于 EP 728769, 实施例 5, 46-53 行的方法制备的钛固体催化剂组分, 其中用邻苯二甲酸二异丁酯作为内供体化合物;

[0118] - 三乙基铝 (TEAL) 作为助催化剂;

[0119] - 二环戊基二甲氧基甲硅烷作为外供体。

[0120] 将约 3g/h 固体催化剂组分输送至预接触器, TEAL/ 固体组分的重量比为 7, TEAL/ 外供体的重量比为 4。使上述催化剂组分在 15°C 温度下预接触 10 分钟。

[0121] 将活化的催化剂经路线 5 输送至气相聚合反应器, 在此用 H_2 作为分子量调节剂和作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯与乙烯聚合。聚合在 77°C 温度和 31bar 压力下进行。

[0122] 选择操作条件以便在上升管 1 中制备低分子量 (LMW) 无规共聚物, 在下降管 2 中制备高分子量 (HMW) 无规共聚物。

[0123] 通过将液体阻挡层 L_b 经路线 19 输送至下降管 2 的上部实现本发明方法要求的条件 (a)。

[0124] 通过调节聚合物在下降管与上升管之间连续循环的流速 F_p 实现本发明方法要求的条件 (b), 以便设定比值 $R = F_p/L_b = 23.1$ 。

[0125] 在上升管内和在下降管内反应混合物的组成以及液体阻挡层 L_b 的摩尔组成如表 1 显示。

[0126] 表 2 表示根据本发明指示选择的参数 L_b 、 F_p 、 R 和 F_p/F_d 的数值。

[0127] 双峰无规共聚物从下降管底部经路线 6 连续排放。测量所得聚烯烃的多分散指数 PI 等于 9.4。

[0128] 实施例 4

[0129] - 聚丙烯共混物的制备 -

[0130] 使用实施例 1 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统。

[0131] 将活化的催化剂经路线 5 输送至气相聚合反应器。在作为分子量调节剂的 H_2 和作为惰性稀释剂的丙烷存在下, 在 72°C 温度和 28bar 压力下进行聚合。

[0132] 通过将液体阻挡层 L_b 经路线 19 输送至下降管 2 的上部实现本发明方法要求的条件 (a)。

[0133] 通过调节聚合物在下降管与上升管之间连续循环的流速 F_p 实现本发明方法要求的条件 (b), 以便设定比值 $R = F_p/L_b = 14.2$ 。

[0134] 在上升管内和在下降管内反应混合物的组成以及液体阻挡层 L_b 的摩尔组成如表 1 显示。

[0135] 表 2 表示根据本发明指示选择的参数 L_b 、 F_p 、 R 和 F_p/F_d 的数值。

[0136] 比值 $[C_2H_4/(C_2H_4+C_3H_6)]_{\text{上升管}}/[C_2H_4/(C_2H_4+C_3H_6)]_{\text{下降管}}$ 可评估液体阻挡层 Lb 使上升管与下降管内单体组成不同的功效。该参数结果是等于 6.1, 以致单体组成明显不同。

[0137] 含有丙烯 / 乙烯无规共聚物和丙烯均聚物的聚丙烯共混物从下降管底部经路线 6 连续排放。

[0138] 测量所得聚烯烃的多分散指数 PI 等于 6.7。

[0139] 实施例 5 (对比)

[0140] 使用实施例 4 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统。

[0141] 将活化的催化剂经路线 5 输送至气相聚合反应器。在作为分子量调节剂的 H_2 和作为惰性稀释剂的丙烷存在下, 在 72°C 温度和 28bar 压力下进行聚合。

[0142] 就实施例 4 而言, 液体阻挡层 Lb 的流速从 26t/h 下降至 13.5t/h, 同时流速 F_p 从 368t/h 上升至 703t/h, 以便以比值 $R = 52.1$ 操作气相反应器, 即超出本发明要求的范围。

[0143] 在上升管内和在下降管内反应混合物的组成以及液体阻挡层 Lb 的摩尔组成如表 1 显示。表 2 表示参数 Lb、 F_p 、 R 和 F_p/F_d 的数值。

[0144] 比值 $[C_2H_4/(C_2H_4+C_3H_6)]_{\text{上升管}}/[C_2H_4/(C_2H_4+C_3H_6)]_{\text{下降管}}$ 可评估液体阻挡层 Lb 使上升管与下降管内单体组成不同的功效。该参数结果是等于 1.1, 以致上升管和下降管产生基本相同的聚烯烃。

[0145] 本实施例证实以 $R > 50$ 操作时, 输送至下降管顶部的液体阻挡层 Lb 不能够分化上升管与下降管内的单体组成。

[0146] 实施例 6 (对比)

[0147] - 双峰无规共聚物的制备 -

[0148] 使用实施例 2 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统, 在聚合反应器中使用相同压力和温度。

[0149] 就实施例 2 而言, 液体阻挡层 Lb 的流速从 24.7t/h 上升至 30.0t/h, 同时流速 F_p 从 299t/h 下降至 252t/h, 以便以比值 $R = 8.4$ 操作气相反应器, 即超出本发明要求的范围。

[0150] 在上升管内和在下降管内反应混合物的组成以及液体阻挡层 Lb 的摩尔组成如表 1 显示。表 2 表示参数 Lb、 F_p 、 R 和 F_p/F_d 的数值。

[0151] 以上操作条件很快使聚合反应器不能运行, 因为在下降管内产生聚物流化和延滞条件: 形成聚合物凝块堵塞聚合物排放阀。

[0152] 本实施例证实以 $R < 10$ 操作时, 规则操作反应器的第二聚合区变得非常困难。

[0153] 表 1

[0154]

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5 (Comp.)	Ex. 6 (Comp.)
	T (°C)	78	77	72	72	72	77
	P (bar)	30	31	28.5	28	28	31
上升管组成	H ₂ (%mol)	17.2	6.1	0.47	1.0	1.0	11.5
	C ₂ H ₄ (%mol)	-	0.4	1.6	0.8	2.7	0.8
	C ₃ H ₆ (%mol)	72.1	73.1	89.53	82	78.4	82.7
	C ₃ H ₈ (%mol)	10.7	20.4	8.4	16.2	17.9	5
下降管组成	H ₂ (%mol)	0.35	0.05	0.015	0.32	0.9	0.063
	C ₂ H ₄ (%mol)	-	0.35	1.7	0.13	2.5	0.44
	C ₃ H ₆ (%mol)	87.65	75.6	89.28	81.75	78.4	92.8
	C ₃ H ₈ (%mol)	12.0	24.0	9	17.8	18.2	6.7
[C ₂ H ₄ /(C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆)] _{上升管}		-	1.18	0.94	6.1	1.1	-
[C ₂ H ₄ /(C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆)] _{下降管}							
液体阻挡层组成	H ₂ (%mol)	0.01	0.01	0.01	0.26	0.01	0.01
	C ₂ H ₄ (%mol)	-	0.25	2.1	0.14	1.2	0.24
	C ₃ H ₆ (%mol)	87.99	75.74	85.89	82.36	76.79	92.25
	C ₃ H ₈ (%mol)	12.0	24	12	17.24	22	7.5

[0155] 表 2

[0156]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5 (Comp.)	实施例 6 (Comp.)
Fp (t/h)	383	299	372	368	703	252
Lb (t/h)	26.0	24.7	16.1	26.0	13.5	30.0
R	14.7	12.1	23.1	14.2	52.1	8.4
Fp/Fd	23.5	18.5	20.8	21.8	39.2	15.7

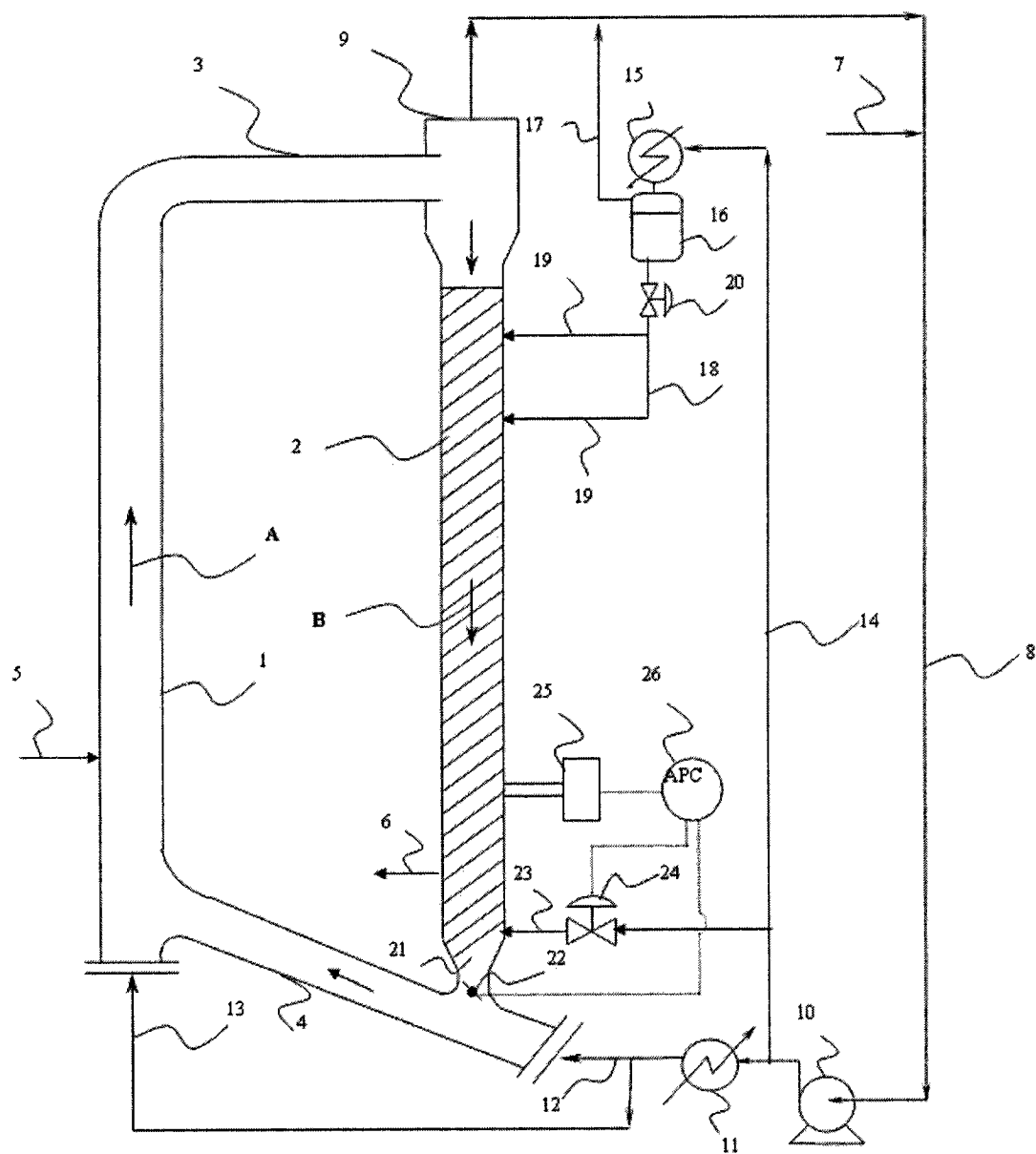


图 1