

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822718.2

[51] Int. Cl.

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 4/06 (2006.01)

C08F 10/04 (2006.01)

C08F 10/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315876C

[22] 申请日 2002.10.15 [21] 申请号 02822718.2

[30] 优先权

[32] 2001.11.15 [33] US [31] 60/334,634

[86] 国际申请 PCT/US2002/032765 2002.10.15

[87] 国际公布 WO2003/044061 英 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.14

[73] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 K·G·舒尔兹基 R·L·桑塔纳

F·D·埃尔曼 P·P·施罗德卡

[56] 参考文献

CN 1 149 233 A 1998.5.6

WO 00/37511 A 2000.6.29

审查员 刘 瑶

[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 邓 毅

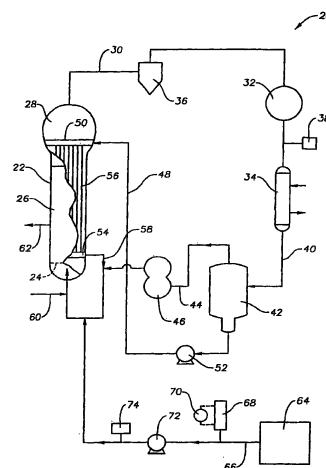
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 4 页

[54] 发明名称

利用先行指标的聚合监测和控制

[57] 摘要

公开了监测和控制聚合反应的方法。在反应器的气流中测定两个反应器组分的浓度比，以便获得先行指标函数 L。将 L 值或函数 L，例如重定的值或倒数，与目标值进行比较，并且调整至少一个反应器参数以响应 L 或函数 L 与目标值之间的偏差。相比于对聚合物样品性能的实验室分析，对先行指标的监测能够快速诊断出反应器的问题，并快速调整反应器参数。



1. 一种在连续反应器内聚合烯烃的方法，该方法包括：

(a) 分别测定提供给反应器的氢气和所选单体或共聚单体的进料速率 F_{H_2} 和 F_M ，并在反应器的循环气流中分别测定氢气和所选单体或共聚单体的气相相对浓度 C_{H_2} 和 C_M ，从而获得如下定义的先行指标函数 L ：

$$L = \frac{C_{H_2}/F_{H_2}}{C_M/F_M};$$

(b) 将 L 或 L^{-1} 与目标值进行比较；和

(c) 调整至少一个反应器参数以响应 L 或 L^{-1} 与目标值之间的偏差。

2. 权利要求 1 的方法，其中反应器是流化床反应器。

3. 权利要求 1 的方法，其中该方法制得的共聚物拥有大量已聚合的单体单元和少量已聚合的共聚单体单元，所选单体或共聚单体是所述单体。

4. 权利要求 1 的方法，其中该方法制得的共聚物拥有大量已聚合的单体单元和少量已聚合的共聚单体单元，而所选单体或共聚单体是所述共聚单体。

5. 权利要求 3 的方法，其中单体是乙烯，共聚单体选自 C_3 - C_{12} α -烯烃及其混合物。

6. 权利要求 4 的方法，其中单体是乙烯，共聚单体选自 C_3 - C_{12} α -烯烃及其混合物。

7. 权利要求 1 的方法，其中该至少一个反应器参数选自单体进料速率、共聚单体进料速率、催化剂进料速率、助催化剂进料速率、氢气进料速率、单体浓度、共聚单体浓度、氢气浓度、二氧化碳进料速率、水进料速率和反应器温度。

8. 权利要求 1 的方法，其中烯烃聚合用催化剂体系来催化，该催化剂体系包括可生产出第一聚合物的第一催化剂和可生产出第二聚合物的第二催化剂，并且其中该方法制得了包含第一聚合物和第二聚合物且分子量分布、组成分布或分子量和组成二者分布为宽峰或双峰的聚合

物产品。

9. 权利要求 8 的方法，其中调整至少一个反应器参数的步骤能够有效改变第一和第二催化剂的相对生产率。

10. 权利要求 8 的方法，其中催化剂体系包括茂金属催化剂和非茂金属催化剂。

11. 权利要求 10 的方法，其中茂金属和非茂金属催化剂都是负载的并且二者存在于相同载体上。

12. 权利要求 1 的方法，其中烯烃聚合用负载的双金属催化剂体系来催化，该双金属催化剂体系包括茂金属催化剂和非茂金属过渡金属催化剂，其中该方法制得了分子量分布、组成分布或分子量和组成二者分布为宽峰或双峰的聚合物产品。

13. 权利要求 12 的方法，其中该至少一个反应器参数包括水进料速率或二氧化碳进料速率。

利用先行指标的聚合监测和控制

本申请要求2001年11月15日提交的美国临时申请No. 60/334,634的优先权，此处将其公开内容全部引入作为参考。

1. 发明领域

本发明总体上涉及监测和控制聚合反应的方法。更具体而言，本发明提供了快速监测聚合反应而无需抽样和测试产品性能的方法，以及控制聚合反应器参数以便对目标函数与监测函数之间的偏差作出反应的方法。这些方法尤其可用于在单个反应器内使用至少两种不同催化剂的聚合反应。

2. 背景

用于单体(特别是烯烃单体)的均聚和共聚的气相方法是本领域众所周知的。这类方法可以如下进行，例如通过向树脂颗粒和催化剂的搅拌床和/或流化床中加入气态单体。

在烯烃的流化床聚合中，聚合在流化床反应器内进行，其中聚合物颗粒床依靠包括气态反应单体在内的上行气流而保持流化态。在搅拌床反应器中进行的烯烃聚合由于反应区内机械搅拌器的作用而使得其不同于在气体流化床反应器内进行的聚合，反应区内的机械搅拌器有助于床的流态化。此处所用的术语“流化床”也包括搅拌床工艺和反应器。

流化床反应器的起动通常使用预先形成的聚合物颗粒床。在聚合期间，通过单体的催化聚合而产生新的聚合物，并且取出聚合物产品以使床保持恒定容量。一种工业上受欢迎的方法是采用流动栅以使流化气体分布在床上，并且当气体供料停止时还能够起到支撑床的作用。通常经由设置在反应器下部流动栅附近的一个或多个排出管从反应器内取出所生成的聚合物。流化床包括增长的聚合物颗粒、聚合物产品颗粒和催化剂颗粒的床。该反应混合物通过流化气体从反应器底部的连续上升流而保持流态化，流化气体包括取自反应器顶部的循环气体，还有所加的

补充单体。流化气体进入反应器底部并且向上流经流化床，优选流经流动栅。

各种各样的气相聚合工艺方法是已知的。例如，正如美国专利 Nos. 4543399 和 4588790 所述，循环物流可以冷却至低于露点的温度，从而导致一部分循环物流冷凝。在该工艺方法中人为地向循环物流或反应器内加入液体，这通常称之为“冷凝模式”操作。

关于流化床反应器及其操作的更多细节公开于，例如美国专利 Nos. 4243619、4543399、5352749、5436304、5405922、5462999 和 6218484 中，在此将其公开内容引入作为参考。

对所用催化剂并无特别限制，所用催化剂包括，例如一种或多种齐格勒-纳塔催化剂和/或茂金属催化剂。也可以使用催化剂的混合物。具体而言，在单一反应器内可以采用两种或多种现有的不同催化剂来进行聚合，并且与此同时进行活性聚合。两种或多种催化剂可以是不同类型的催化剂，例如非茂金属催化剂和茂金属催化剂，以便生成具有所希望性能的产物树脂。催化剂可以分开投入反应器，也可以作为物理混合物投入反应器，或者每一催化剂颗粒可含有不止一种催化剂化合物。若催化剂包括能生产出不同分子量和/或不同共聚单体含量聚合物的两种催化剂，则聚合物产品可具有分子量、共聚单体或二者的双峰分布。这些双峰产品拥有不同于下述那些产品的物理性能，那些产品或者由任一催化剂单独制得，或者由各个单峰树脂的后反应器混合而制得，这些单峰树脂则由各催化剂单独制备。

例如，美国专利 No. 5525678 公开了一种包括锆茂金属和钛非茂金属的催化剂，锆茂金属能够制备出分子量较低、共聚单体含量较高的聚合物，钛非茂金属则能够制备出分子量较高、共聚单体含量较低的聚合物。通常，乙烯是主要的单体，并加入少量的己烯或其他 α -烯烃以降低聚乙烯的密度。锆催化剂引入了大部分的共聚单体和氢，如此使得在典型实施例中，大约 85% 的己烯和 92% 的氢存在于低分子量聚合物中。加入水以通过调节锆催化剂的活性来控制整个分子量。

若采用两种或多种催化剂进行聚合，则所希望的是监测各催化剂对

聚合物产品的相对贡献,如此则能够调整聚合条件以便获得理想的聚合物性能。在反应器内生成的聚合物的性能受各种各样操作参数影响,这些操作参数例如温度、单体进料速率、催化剂进料速率、助催化剂进料速率、氢气浓度或水进料速率。为了制备出具有一组所希望性能的聚合物,对反应器中存在的聚合物进行抽样,并且对其进行实验室测量以表征该聚合物。如果发现一种或多种聚合物性能超出理想范围,则可以调整聚合条件,并对聚合物重新取样。但是,这种周期性的取样、测试和调整往往很慢,因为取样和聚合物性能的实验室测试是很耗费时间的。结果,人工测试和控制还未能有效调整聚合条件之前,传统工艺方法已制备出大量“不合格”的聚合物。

因此,理想的是找到这样的方法,在多催化剂工艺中它能更快地监测或预测聚合物性能方面的变化或催化剂相对活性方面的变化。

其它背景技术文献包括 WO 01/49751 和美国专利 No. 6144897。

3. 发明概述

在一个实施方案中,本发明提供了一种在流化床反应器中聚合烯烃的方法。在反应器的循环气流中测定两个反应器组分的浓度 C_1 和 C_2 , 以便获得先行指标 (leading indicator) 函数 L , 函数 L 如下定义:

$$L = \frac{C_1/F_1}{C_2/F_2},$$

其中浓度 C_1 和 C_2 各自标称为相应反应器组分进入反应器的流速 F_1 或 F_2 。将 L 值或函数 L , 例如重定的 (rescaled) 值或倒数, 与目标值进行比较, 并且调整至少一个反应器参数以响应 L 或函数 L 与目标值之间的偏差。相比于对聚合物样品性能的实验室分析, 监测先行指标能够快速诊断出反应器的的问题, 并快速调整反应器参数。

在另一实施方案中, 监测 L 随时间而变化的函数, 监测 L 的时间行为并与目标函数相比较。

在另一实施方案中, 监测至少两个先行指标并与目标值或目标函数相比较。

在此处所述的实施方案中, 适宜的反应器组分包括, 例如, 氢气、

单体和共聚单体。适宜的反应器参数包括，例如，单体进料速率、共聚单体进料速率、催化剂进料速率、助催化剂进料速率、氢气进料速率和水进料速率。

在另一实施方案中聚合由催化剂体系来催化，该催化剂体系包括可生产出第一聚合物的第一催化剂和可生产出第二聚合物的第二催化剂，并且该方法制得了分子量分布、组成分布或分子量和组成二者分布为宽峰或双峰的聚合物产品。只要能够控制双峰分布，就可以选择反应器参数以便选择性改变第一和第二催化剂的相对活性。

4. 附图简述

图 1 是按照本发明一个实施方案的流化床反应器的框图。

图 2 表示按照实施例 1 的几个先行指标随时间变化的函数对反应器水进料速度发生改变而作出的响应。

图 3 表示按照实施例 2 的几个先行指标随时间变化的函数对反应器水进料速度发生改变而作出的响应。

图 4 是按照本发明一个实施方案的流化床反应器的框图。

5. 详述

本发明方法并不限于具体的反应器类型，并且可以使用例如流化床反应器。虽然此处的讨论使用流化床反应器作为具体实例，但是应当理解本方法并不局限于此。

5.1 流化床反应器

流化床反应器是本领域众所周知的；仅出于解释说明的目的，此处描述了一个具体的、非限定性的流化床反应器实例。本领域技术人员将懂得如果希望的话可以对流化床反应器做出许多改进和提高。

图 1 解释了拥有反应器主体 22 的气相流化床反应器 20，反应器主体 22 通常是一个在其下部区域装有流动栅 24 的直立圆筒体。反应器主体 22 围起流化床区 26 和速度缩减区 28，与反应器主体 22 中流化床区 26 的直径相比，速度缩减区 28 通常具有递增的直径。

离开反应器主体 22 顶部的气态反应混合物(称之为“循环气流”)主要包含未反应单体、未反应的氢气、惰性可冷凝气体(例如异戊烷)和

惰性不可冷凝气体(例如氮气)。循环气流经由管线 30 输送到压缩机 32, 并从压缩机 32 输送至热交换器 34。如图所示, 如果希望的话可以使用任选的旋风分离器 36, 优选在压缩机 32 的上游, 以除去细粒。气体分析器 38 可用于对循环气流进行抽样, 以确定各种组分的浓度。通常, 气体分析器是气相色谱仪(GPC), 或者光谱仪, 例如近红外光谱仪或傅立叶变换近红外光谱仪(FT-NIR)。如果希望的话, 还可以使用另外的热交换器(未示出), 优选在压缩机 32 的上游。

冷却的循环气流经由管线 40 离开热交换器 34。如上所述, 冷却的循环气流可以是气态的, 也可以是气相和液相的混合物。图 1 表明了一种任选的布局形式, 其中至少一部分循环气流冷却至开始形成液态冷凝物的温度(露点)或该温度以下。全部或部分所生成的气态液态混合物经由管线 40 输送至分离器 42, 在其中除去全部或部分液体。全部或部分可能含有某些液体的气流经由管线 44 输送到低于反应器下部区域中流动栅 24 的位置。用这种方法提供足以使床保持流化状态的大量上升气流。

本领域技术人员将能够领会, 当所用反应器是搅拌床反应器时只需要较少的气体就能够保持流态化。

可以装备任选的压缩机 46, 以确保给气体带来足够的速度流经管线 44 而进入反应器底部。如果希望的话, 进入反应器底部的气流可含有冷凝的液体。

在分离器 42 中从循环流分离出来的全部或部分液相经由管线 48 输送至位于反应器顶部或顶部附近的歧管 50。如果希望的话, 在管线 48 上可以安装泵 52 以利于液体输送至歧管 50。进入歧管 50 的液体向下经过许多导管 56 而流入歧管 54, 导管 56 具有良好热交换性能并且在热交换中与反应器壁接触。液体流经导管 56, 冷却了反应器内壁且或多或少加热了液体, 这取决于温差以及热交换接触的持续时间和程度。因此当进入歧管 50 的液体到达歧管 54 的时候, 它已经变成了仍可能完全保持液态的被加热流体, 或者它已经部分地或全部地蒸发。

如图 1 所示, 被加热流体(气体和/或液体)从歧管 54 经由管线 58

而流过，在进入反应器低于流动栅 24 的区域之前，与经由管线 44 而离开分离器 42 的气体结合。以类似方式，补充单体或者以液体形式或者以气态形式经由管线 60 加入到反应器内。收集在歧管 54 中的气体和/或液体也可以直接输送到反应器低于流动栅的区域(未示出)。

产品聚合物颗粒可以按照常规方式从反应器经由管线 62 而取出，例如借助于美国专利 No. 4621952 所述的方法和装置。

采用催化剂进料器(未示出)(例如美国专利 No. 3779712 所公开的装置)连续地或间歇地将催化剂注入反应器。催化剂优选在反应器直径的 20-40%位置(远离反应器壁)、床高约 5%-约 30%的高度投入反应器。适宜的催化剂如下所述。

优选用诸如氮气或氩气之类对催化剂呈惰性的气体将催化剂带入床中。来自分离器 42 或来自歧管 54 的冷凝液体也可以用于将催化剂送入床内。

参考图 4，少量液体(例如水)可以从蓄水池 64 经由导管 66 连续地或间歇地注入反应器 20。液体可以在任意位置注入反应器 20，例如在反应器主体 22 或循环气流中。在一个实施方案中，液体在低于流动栅 24 的位置注入反应器主体 22。在导管 66 上可以安装泵 72 以利于将液体输送到反应器。在一个实施方案中，泵 72 是设计用于高压液相色谱的高精度泵。优选在泵的下游处装备在校准用圆筒 68 内的水位落差仪(level drop)70 和差动压力传感器(未示出)，以用于流速的冗余交叉校验(redundant cross-check)。如果希望的话，可以在泵 72 的下游装备流量计 74 以用于任选的流速冗余交叉校验。

在本发明的方法中，运转流化床反应器来形成具有双峰分子量分布、双峰共聚单体分布或两者皆有的聚烯烃。适宜的聚烯烃包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯及其共聚物。

在一个实施方案中，至少一种聚烯烃包括聚乙烯共聚物。可以使用自由基引发剂在高压下制备低密度聚乙烯(LDPE)，或者使用齐格勒-纳塔或钒催化剂以气相工艺制备低密度聚乙烯(LDPE)，典型的密度在 0.916-0.940g/cm³的范围内。LDPE 也称“支化”或“不均匀支化”聚乙

烯, 因为从主聚合物主链中展现出大量的长链支链。在同样密度范围(也就是 $0.916\text{--}0.940\text{g/cm}^3$) 内的线性和不包含长链支链的聚乙烯也是已知的; 这种“线性低密度聚乙烯”(“LLDPE”) 可以采用传统的齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂来制备。相对较高密度的 LDPE, 通常密度在 $0.928\text{--}0.940\text{g/cm}^3$ 的范围内, 有时也称作中密度聚乙烯(“MDPE”)。具有更高密度的聚乙烯是高密度聚乙烯(“HDPE”), 也就是密度大于 0.940g/cm^3 的聚乙烯, 它们通常用齐格勒-纳塔催化剂来制备。超低密度聚乙烯(“VLDPE”) 也是已知的。可以通过能够生产出不同性能聚合物的许多不同工艺来制备 VLDPE, 但通常将其描述为密度低于 0.916g/cm^3 的聚乙烯, 一般是 0.890g/cm^3 至 0.915g/cm^3 或 0.900g/cm^3 至 0.915g/cm^3 。

含有多于两种单体的聚合物, 例如三元共聚物, 也包括在用于此处的术语“共聚物”中。适宜的共聚单体包括 α -烯烃, 例如 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ α -烯烃或 $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ α -烯烃。 α -烯烃共聚单体可以是线型或支化的, 并且如果需要的话, 可以使用两种或多种共聚单体。适宜的共聚单体的实例包括线型 $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ α -烯烃和带有一个或多个 $\text{C}_1\text{--C}_3$ 烷基支链或芳基基团的 α -烯烃。具体实例包括, 丙烯; 3-甲基-1-丁烯; 3,3-二甲基-1-丁烯; 1-戊烯; 拥有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-戊烯; 拥有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-己烯; 拥有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-庚烯; 拥有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-辛烯; 拥有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-壬烯; 乙基、甲基或二甲基取代的 1-癸烯; 1-十二碳烯; 以及苯乙烯。应当领会, 以上所列共聚单体仅仅是例举性的, 而并不意欲局限于此。优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯。

其他可用的共聚单体包括, 极性乙烯基、共轭的和非共轭的二烯、乙炔和醛类单体, 它们以微量包含在三元共聚物组成中。可用作共聚单体的非共轭二烯优选是直链烃二烯或环链烯基取代的烯烃, 其带有 6 至 15 个碳原子。适宜的非共轭二烯包括, 例如: (a) 直链无环二烯, 例如 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯; (b) 支链无环二烯, 例如 5-甲基-1,4-己二

烯; 3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯和 3, 7-二甲基-1, 7-辛二烯; (c) 单环脂族二烯, 例如 1, 4-环己二烯; 1, 5-环辛二烯和 1, 7-环十二碳二烯; (d) 多环脂族稠合的和桥连的环二烯, 例如四氢茚; 降冰片二烯; 甲基-四氢茚; 二环戊二烯 (DCPD); 双环-(2. 2. 1)-2, 5-庚二烯; 链烯基、亚烷基、环链烯基和环亚烷基降冰片烯, 例如 5-亚甲基-2-降冰片烯 (MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯 (VNB); 以及 (e) 环链烯基取代的烯烃, 例如乙烯基环己烯、烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、4-乙烯基环己烯、烯丙基环癸烯和乙烯基环十二碳烯。常用的非共轭二烯当中, 优选的二烯是二环戊二烯、1, 4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和四环-(Δ -11, 12)-5, 8-十二碳烯。特别优选的二烯烃是 5-亚乙基-2 降冰片烯 (ENB)、1, 4-己二烯、二环戊二烯 (DCPD)、降冰片二烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯 (VNB)。

所用共聚单体的量取决于所希望的聚烯烃密度和所选的特定共聚单体。本领域技术人员能够迅速确定适当的共聚单体含量以适用于制备具有所希望密度的聚烯烃。

5.2 催化剂

催化剂包括至少两种适用于流化床反应器并且能够使乙烯聚合的催化剂组分, 例如一种或多种茂金属催化剂、一种或多种齐格勒-纳塔催化剂或催化剂的混合物。催化剂优选包括能够对反应器参数作出不同响应的两种催化剂组分, 反应器参数例如氢气浓度、水的浓度、温度或共聚单体浓度。

催化剂的实例包括美国专利 No. 4554265 公开的 Zr/Ti 催化剂; 美国专利 No. 5155079 和 5198399 公开的混合铬催化剂; 美国专利 No. 5395540 和 5405817 公开的 Zr/V 和 Ti/V 催化剂; 美国专利 No. 6271323 公开的铪/大体积配位体茂金属混合的催化剂; 以及美国专利 No. 6207606 公开的混合茂金属催化剂。

在一个特别的实施方案中, 催化剂是茂金属/非茂金属催化剂, 例如公开于美国专利 No. 5525678 和 5882750 中的那些催化剂。

5.3 先行指标

此处所用的术语“先行指标”用来表示两个气相组分的浓度比，各个浓度依次表达为组分的气相摩尔分数除以其进入反应器的进料速率。

因此，先行指标（“L”）可以表达为：

$$L = \frac{\chi_1 / F_1}{\chi_2 / F_2} \quad (1)$$

其中 χ_i 各自为气相摩尔分数， F_i 各自为反应器进料速率。基于气相组分的总摩尔数计算，或者基于气相组分的子集计算，摩尔分数 χ_i 是第 i 个组分的摩尔分数。也即：

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (2)$$

其中 n_i 是第 i 个组分在气相样品中的摩尔数，分母中的和数包括所有气相组分或气相组分的子集。

在一个实施方案中，摩尔分数 X 基于先行指标相比的两个组分，如此使得：

$$\chi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \chi_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad \text{和} \quad \chi_1 + \chi_2 = 1 \quad (3)$$

当然，在该实施方案中，方程式(1)简化为：

$$L = \frac{n_1 / F_1}{n_2 / F_2} \quad (4)$$

方程式(1)和(4)中的比例通常用浓度 C 来表达，因为 C 分母中的任何体积值（volume term）可以约去。

方程式(1)中的进料速率可以以任何简便的单位来表达，因为单位将可以约去。摩尔分数是无量纲的，由此先行指标也是无量纲的。应当

领会，此处所述的先行指标是基于相对量而非绝对量。监测一个或多个先行指标随时间变化的函数，并且如下所述将一个或多个先行指标的变化量用来监测和任选地控制反应。因而，方程式(1)或其变量的函数也在本发明范围内。例如，先行指标的倒数仍然是一个先行指标，其他函数可以按需要采用分子、分母或比例，只要由此得到的函数能够监测一段时间内的变化量。

在一个实施方案中，先行指标是基于比例，其中选择用作分母的组分是大量单体；也就是形成超过 50 摩尔%聚合物之聚合单元的单体。例如，在拥有超过 50 摩尔%聚合的乙烯单元的乙烯共聚物中，方程式(1)中的分母包括乙烯单体气相摩尔分数和乙烯单体反应器进料速率。类似地，在拥有超过 50 摩尔%聚合的丙烯单元的丙烯共聚物中，方程式(1)中的分母包括丙烯单体气相摩尔分数和丙烯单体反应器进料速率。

方程式(1)的分子可以是使一种或两种催化剂组分对其敏感的任意量，例如氢气浓度或共聚单体的气相浓度。当然，仅仅是为了简便而采用术语“分子”和“分母”，因为先行指标的倒数本身也是一个先行指标。

在一个实施方案中，先行指标是基于氢气(H₂)与乙烯单体的相对量，方便起见乙烯单体用“C2”来表示。在该实施方案中，先行指标称为“H2先行指标”，数学上表达如下：

$$L(H2) = \frac{\chi_{H2}/F_{H2}}{\chi_{C2}/F_{C2}} \quad (5)$$

在另一实施方案中，先行指标是基于少量单体(CM)与大量单体(M)的相对量，也即

$$L = \frac{\chi_{CM}/F_{CM}}{\chi_M/F_M} \quad (6)$$

例如，在乙烯和 1-丁烯的共聚物中，先行指标是基于 1-丁烯与乙烯单体的相对量。

在一个特别的实施方案中，聚合物是乙烯与 1-己烯的共聚物，先行

指标是基于 1-己烯与乙烯单体的相对量。在该实施方案中，先行指标称为“C6 先行指标”：

$$L(C6) = \frac{\chi_{C6}/F_{C6}}{\chi_{C2}/F_{C2}} \quad (7)$$

可以采用常规流量计来测量各组分的流速。组分的气相浓度通过循环气流在气体分析器 38 (图 1) 中的分析来确定。

如果希望的话，可以测定一个或多个先行指标随时间变化的函数。

5.4 反应的监测和控制

在一个实施方案中，本发明提供了一种在流化床反应器内聚合烯烃的方法。在反应器的循环气流中测定两个反应器组分的浓度 C_1 和 C_2 ，以便获得先行指标函数 L ，其中浓度 C_1 和 C_2 各自标称为相应反应器组分进入反应器的流速 F_1 或 F_2 。将 L 值或函数 L ，例如重定的值或倒数，与目标值进行比较，并且调整至少一个反应器参数以响应 L 或函数 L 与目标值之间的偏差。相比于对聚合物样品性能的实验室分析，监测先行指标能够快速诊断出反应器的的问题，并迅速调整反应器参数。

在另一实施方案中，监测 L 随时间而变化的函数，监测 L 的时间行为并与目标函数相比较。可以在许多时刻测定先行指标。测定 L 的时间间隔可以是任何适宜的间隔。特别适宜的是以规律的间隔来测定 L ，例如每分钟、每 5 分钟或其他更大或更小的时间间隔，但是时间间隔也可以是无规的。如果已经测得大量的 L ，例如一段时间内以频繁的间隔测得 L ，就可以方便地计算出例如移动平均数 (rolling average)，或者使 $L(t)$ 函数在数学上更平滑。当进料速率明显变化时平均化或平滑化则特别理想。

在另一实施方案中，监测至少两个先行指标并使之与目标值或目标函数相比较。在一个特别的实施方案中，使用 H2 先行指标 (方程式 5) 和共聚单体先行指标，其中共聚单体先行指标如方程式 (6) 所示。

在此处所述的实施方案中，适宜的反应器组分包括，例如，氢气、单体和共聚单体。

适宜的反应器参数包括，例如，单体进料速率、共聚单体进料速率、

催化剂进料速率、助催化剂进料速率、氢气进料速率、单体浓度、共聚单体浓度、氢气浓度、二氧化碳进料速率、水进料速率和反应器温度。

在一个特别的实施方案中，聚合反应中所用的催化剂包括可生产出第一聚合物的第一催化剂和可生产出第二聚合物的第二催化剂，并且该方法制得了分子量分布、组成分布或分子量和组成二者分布为宽峰或双峰的聚合物产品。优选第一和第二催化剂能够对可以调整的反应器参数作出不同的响应，例如对单体浓度、共聚单体浓度、氢气浓度或水浓度方面的变化作出不同响应。只要能够控制双峰分布且无需改变催化剂本身，就可以选择反应器参数以便选择性改变第一和第二催化剂的相对活性。

6. 实施例

在中试工厂规模的流化床反应器内进行以下实施例，使用美国专利 No. 5525678 和 5882750 的 Zr/Ti 茂金属/非茂金属催化剂。主要单体是乙烯，共聚单体是 1-己烯。采用气相色谱仪作为气体分析器来测量 H₂、乙烯和 1-己烯的气相浓度。按照 ASTM D-1238 在条件 F (21.6kg 负荷，190℃) 下测量流动指数 I_{21.6}。采用常规流量计来测量 H₂、水、乙烯和 1-己烯的流速。

已开发了流变测量技术以用于测量双峰树脂组成。具体而言，该技术能够测量双峰树脂中高分子量 (HMW) 组分的重量分数和流动指数。一系列的 HMW 和低分子量 (LMW) 组分按照 HMW 组分的 .45 至 .7 的重量分数范围共混在一起。所得的“模型”共混物以流变学来表征。按照 ASTM D-440-84 来测量储能模量 (或弹性模量) G' 和损耗模量 (或粘性模量) G''。测量在 200℃ 下进行，使用从 Rheometric Scientific of Piscataway (新泽西州) 购得的 RMS 800 振荡式流变仪。用模型共混物导出经验方程式，该经验方程式可以用来测定用类似催化剂组分制得的组成未知的双峰树脂中组分的组成。下列方程式可用于确定组成，其中 Ln 是自然对数， η 是粘度，XHMW 是 HMW 组分的重量分数：

$$\ln(XHMW) = -10.0002 - 0.59312 \ln(0.1 \text{ s}^{-1} \text{ 的 } G'') + 1.4729 \ln(100 \text{ s}^{-1} \text{ 的 } G') - 0.3907 \ln(100 \text{ s}^{-1} \text{ 的 } G'')$$

$$\ln(\text{FIHMW}) = 9.0223 - 0.01890 \ln((0.1 \text{ s}^{-1} \text{ 的 } \eta) / 100000) - 4.4083 \ln(0.1 \text{ s}^{-1} \text{ 的 } G') + 5.36175 \ln(0.1 \text{ s}^{-1} \text{ 的 } G'') - 0.3840 \ln(100 \text{ s}^{-1} \text{ 的 } G'')$$

还可以测量共混物的流动指数(FI)、熔融指数(MI)和熔体流动速率(MFR, 流动指数/熔融指数), 并且与其组成关联起来。然后用经验方程式来确定未知组成的双峰树脂中组分的组成。下列方程式可用于确定组成:

$$\ln(\text{XHMW}) = -0.33759 + 0.516577 \ln(\text{FI}) - 0.01523 \text{MFR}$$

$$\ln(\text{FIHMW}) = 0.827076 - 0.04911 \ln(\text{FI}) - 0.0014 \text{MFR}$$

实施例 1

在 18 小时的时间内以一分钟的间隔测定 H2 和 C6 先行指标随时间变化的函数。数据列于表 1。为简便起见, 只有每第五个数据点才示于表格中。在表格中, L(H2) 是方程式 (5) 定义的 H2 先行指标, L(C6) 是方程式 (7) 定义的 C6 先行指标, 时间是分钟, “H₂O” 表示水进入反应器之流速的十倍, 以重量份计, 单位是份/百万份乙烯(ppm)。

表 1

时间 (分钟)	L(H2)	L(C6)	H ₂ O	时间	L(H2)	L(C6)	H ₂ O	时间	L(H2)	L(C6)	H ₂ O
0	161.93	0.2710	149.64	365	160.44	0.2718	150.55	730	187.04	0.3531	99.78
5	161.44	0.2802	150.99	370	160.41	0.2719	150.82	735	186.26	0.3575	99.74
10	161.94	0.3110	149.89	375	162.01	0.2810	149.55	740	185.57	0.3415	100.00
15	161.51	0.3162	150.00	380	160.74	0.2442	150.54	745	185.99	0.3497	100.51
20	161.11	0.2985	149.81	385	161.37	0.2942	149.76	750	185.68	0.4063	100.55
25	161.16	0.2870	150.10	390	163.68	0.3084	149.45	755	186.53	0.3881	99.88
30	161.76	0.2872	150.61	395	163.41	0.3361	108.27	760	186.60	0.3723	99.54
35	162.07	0.3242	150.21	400	163.58	0.3484	101.01	765	186.88	0.3664	99.90
40	159.07	0.2813	152.35	405	165.75	0.3390	99.89	770	189.89	0.4575	98.39
45	160.96	0.2977	150.54	410	168.80	0.2942	99.70	775	187.31	0.4372	99.86
50	159.28	0.3088	150.92	415	168.73	0.3008	99.76	780	191.20	0.4284	99.16
55	159.74	0.2992	150.93	420	169.52	0.3054	100.29	785	192.38	0.4077	99.10
60	159.74	0.2953	149.96	425	170.83	0.2731	100.18	790	190.54	0.4015	99.83
65	159.71	0.2705	150.56	430	170.76	0.2721	99.49	795	193.08	0.4437	99.50
70	157.03	0.2891	152.07	435	167.82	0.3152	99.91	800	191.88	0.4424	100.71
75	159.46	0.2906	150.47	440	167.78	0.3209	100.73	805	192.07	0.4395	99.55
80	160.01	0.3072	150.51	445	169.13	0.3135	100.04	810	192.56	0.4205	99.87
85	160.01	0.3243	150.28	450	175.93	0.3106	99.76	815	192.20	0.3860	99.92
90	159.64	0.3266	149.66	455	175.25	0.3156	100.43	820	191.77	0.3845	100.13
95	161.22	0.2650	150.62	460	177.54	0.3173	99.94	825	189.95	0.4487	99.82
100	162.44	0.2963	149.64	465	178.08	0.3184	100.65	830	191.93	0.4060	99.51
105	161.59	0.2961	149.25	470	178.28	0.3084	100.25	835	190.73	0.3934	99.05
110	162.86	0.2865	148.73	475	180.42	0.3071	99.64	840	189.66	0.3893	99.46
115	166.58	0.3589	147.78	480	193.59	0.2718	100.54	845	190.39	0.4289	99.85
120	162.21	0.3683	150.39	485	195.32	0.3583	100.39	850	190.19	0.4361	99.57
125	160.40	0.2748	150.16	490	196.09	0.3433	100.58	855	189.75	0.4033	100.40
130	166.41	0.2893	145.75	495	195.58	0.3323	100.91	860	187.23	0.3957	99.77
135	161.80	0.2801	149.65	500	200.95	0.2968	100.20	865	187.06	0.4240	99.54
140	162.04	0.3307	148.86	505	207.24	0.3112	98.86	870	187.25	0.4461	100.32
145	162.97	0.3154	148.29	510	190.08	0.3410	99.93	875	187.03	0.4391	100.18
150	163.03	0.3156	150.26	515	188.05	0.3263	100.61	880	184.73	0.4342	100.28
155	161.05	0.3063	151.26	520	188.29	0.3251	99.55	885	188.19	0.3791	99.92
160	161.03	0.3188	150.07	525	188.50	0.3372	100.34	890	186.58	0.3779	99.97
165	160.89	0.3234	149.27	530	188.94	0.3789	99.90	895	182.05	0.4171	99.82
170	162.24	0.2615	149.90	535	188.43	0.3810	100.16	900	182.22	0.4696	100.30
175	162.87	0.3241	149.40	540	187.61	0.3120	99.87	905	180.37	0.3897	100.39
180	161.48	0.3325	149.88	545	186.21	0.3738	99.32	910	182.88	0.3785	99.46
185	162.36	0.3119	149.60	550	182.97	0.3802	100.27	915	180.56	0.4438	100.58
190	159.66	0.3284	149.40	555	195.12	0.3936	100.31	920	181.92	0.4448	99.99

195	159.85	0.3298	150.19	560	201.00	0.4034	98.84	925	181.95	0.4406	100.22
200	160.82	0.3100	149.06	565	200.71	0.3862	101.97	930	183.03	0.3900	99.11
205	160.40	0.2929	149.88	570	197.80	0.4153	99.76	935	182.07	0.4014	99.86
210	158.75	0.2807	149.38	575	192.05	0.3866	99.22	940	181.67	0.4025	99.98
215	156.77	0.2939	150.83	580	192.90	0.3839	99.63	945	183.44	0.4171	99.50
220	158.60	0.2793	150.68	585	192.45	0.3681	99.85	950	182.50	0.4188	100.45
225	159.87	0.2819	148.75	590	195.27	0.4139	98.72	955	181.06	0.4325	100.46
230	156.42	0.2783	150.90	595	188.10	0.4061	99.79	960	182.97	0.4105	99.72
235	157.46	0.2904	150.42	600	183.34	0.4139	100.07	965	183.00	0.4670	99.80
240	155.86	0.2905	150.30	605	184.98	0.3851	99.31	970	183.99	0.4683	99.33
245	159.46	0.2956	149.89	610	182.90	0.3725	99.40	975	181.87	0.4774	100.20
250	154.88	0.2910	151.44	615	182.35	0.3640	99.58	980	181.22	0.4730	99.92
255	156.16	0.2685	149.72	620	172.70	0.4079	99.73	985	182.40	0.4054	100.09
260	155.94	0.2308	150.02	625	171.63	0.4071	100.13	990	182.60	0.4161	100.01
265	156.96	0.2815	149.24	630	172.89	0.3361	100.00	995	185.19	0.4419	99.07
270	157.42	0.2918	150.36	635	171.72	0.3638	99.91	1000	183.48	0.4502	100.18
275	155.48	0.2864	150.30	640	169.98	0.3658	100.25	1005	180.53	0.4333	101.49
280	155.03	0.2852	150.07	645	169.15	0.3555	100.00	1010	182.07	0.4361	100.12
285	155.10	0.2859	149.68	650	170.16	0.3400	100.58	1015	181.87	0.3928	99.92
290	153.51	0.2902	151.10	655	171.69	0.3361	100.15	1020	183.45	0.4457	99.54
295	154.33	0.2866	150.29	660	171.34	0.3626	99.61	1025	182.33	0.4545	99.40
300	155.75	0.2764	150.34	665	170.13	0.3271	101.26	1030	180.89	0.4556	99.95
305	155.94	0.2860	149.88	670	171.62	0.3213	100.36	1035	184.81	0.4433	99.37
310	154.45	0.2852	150.58	675	171.65	0.3489	101.21	1040	183.87	0.4431	99.03
315	153.46	0.2688	150.66	680	172.61	0.3799	100.79	1045	180.45	0.4468	99.46
320	156.16	0.2624	150.02	685	181.17	0.3837	100.45	1050	180.73	0.4916	99.28
325	156.69	0.2665	149.91	690	180.15	0.3841	100.40	1055	180.78	0.4142	100.21
330	155.94	0.2620	150.10	695	179.91	0.3956	101.30	1060	182.01	0.4011	99.76
335	157.01	0.2547	150.12	700	181.75	0.3982	100.44	1065	180.98	0.4215	98.99
340	157.97	0.2610	149.37	705	182.50	0.3483	100.56	1070	180.73	0.4079	100.23
345	157.57	0.2830	150.56	710	182.48	0.3227	100.85	1075	180.47	0.4315	99.96
350	159.59	0.2666	150.26	715	183.21	0.3242	100.13	1080	180.75	0.5005	99.95
355	158.92	0.2660	149.81	720	182.96	0.3801	99.90				
360	156.48	0.2710	149.85	725	183.89	0.3575	99.99				

在若干时间点通过对相应时间的聚合物产品取样而测得流动指数 $I_{21.6}$ 。流动指数的结果示于表 2 中。

表 2

时间(分钟)	流动指数, $I_{21.6}$ (克/10 分钟)
60	27.88
300	23.09
540	14.28
780	7.59
1020	4.04

表 1 和 2 的数据用图形绘制在图 1 中。虽然表 1 仅列出了每第五个数据点,但是图 1 显示了完整的数据集。为了便于表达,将流动数值乘以 10。如图 1 所示,在大约 400 分钟时,水的流速减小了 $1/3$,而 C6 和 H2 先行指标二者都增大了,这表明反应器条件发生了变化。水进料速率改变后不久,先行指标紧跟着发生明显变化,但是聚合物产品的流动指数直到此后很久才完全改变。而且,在对聚合物取样的时候设置流动指数数据点。在实验室测定流动指数大约要花费另外的 2 小时。

实施例 2

重复实施例 1,只是先行指标的测定是基于所要测量的工艺变量每小时的平均值。在若干时间点测定聚合物的流动指数。数据列于表 3。

表 3

时间 (hr)	L(H ₂)	L(C6)	H ₂ O (ppm)	I _{21.6} (g/10 min)
0	90.08	0.533	13.000	
1	87.40	0.518	13.009	
2	76.37	0.544	12.986	
3	82.88	0.517	13.025	5.54
4	85.14	0.547	12.986	
5	79.95	0.528	13.001	
6	80.31	0.522	13.006	
7	79.96	0.521	13.000	4.68
8	79.06	0.543	12.987	
9	76.23	0.504	14.648	
10	71.61	0.503	14.993	
11	72.85	0.461	15.010	5.23
12	73.02	0.451	14.987	
13	67.69	0.407	15.019	
14	68.06	0.388	15.001	
15	68.56	0.372	15.016	9.57
16	76.92	0.379	14.860	
17	79.05	0.402	13.491	
18	83.03	0.422	13.504	
19	90.24	0.462	13.483	9.19
20	88.66	0.493	13.490	
21	86.52	0.503	13.512	
22	81.34	0.538	13.493	
23	79.13	0.523	13.496	5.09

将数据用图形绘制在图 2 中。在 8 小时和 10 小时之间，水进料速率从大约 13 提高到大约 15ppm，然后在大约 16 小时的时候又回复到 13ppm。对于所用的 Zr/Ti 催化剂而言，水的浓度增大会导致 Zr 催化剂的相对活性提高。如图所示，流动指数对水浓度的改变显示出缓慢的延迟响应，然而先行指标已经快速响应。

实施例 3-9

实施例 3-9 在反应器起动时就运用先行指标值。在反应器达到 10°F (6℃) 床活性时测量 H2 和 C6 先行指标，只是在实施例 5 和 8 中反应器仅仅分别达到 6°F (3℃) 和 7°F (4℃)。结果列于表 4。

表 4

实施例号	水进料	L (C6)	L (H2)
3	是	0.35	170
4	是	0.39	122
5	是	0.30	156
6	是	0.23	145
7	未知	0.60	270
8	未知	0.60	220
9	否	0.60	240

在实施例 3-6 中，起动很成功。在实施例 7 和 8 中反应器迅速产生大块结片，从而停产。在实施例 9 中起动不成功。停止运转后，发现存在故障的配件阻止水进入反应器。

在此所用的各种商标名都以™标志来表达，这表明名称受到某种商标权的保护。一些此类名称也在各种司法管辖区域内注册商标。

在此引用的所有专利、测试程序步骤和其他文献(包括优先权文献)全部引入作为参考，只是这些公开文献不得与本发明相矛盾，并且对于所有的司法管辖区而言，这些引证都是允许的。

虽然已经参照具体实施方案描述和解释了本发明，然而本领域普通技术人员应当领会，本发明适于作出在此未详述的许多不同变化。因此，为了确定本发明的真正范围，参考应当仅限于所附权利要求。

图1

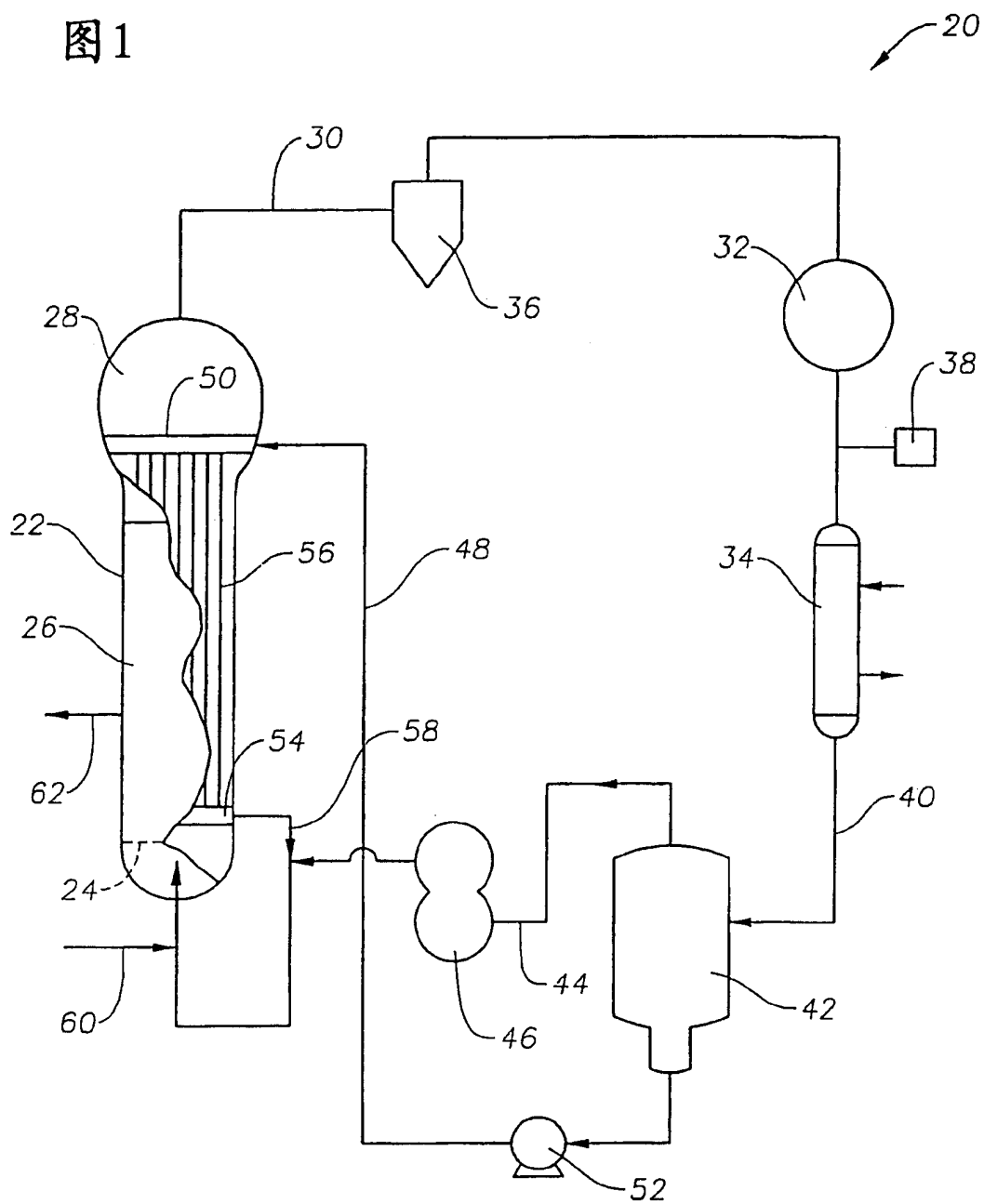
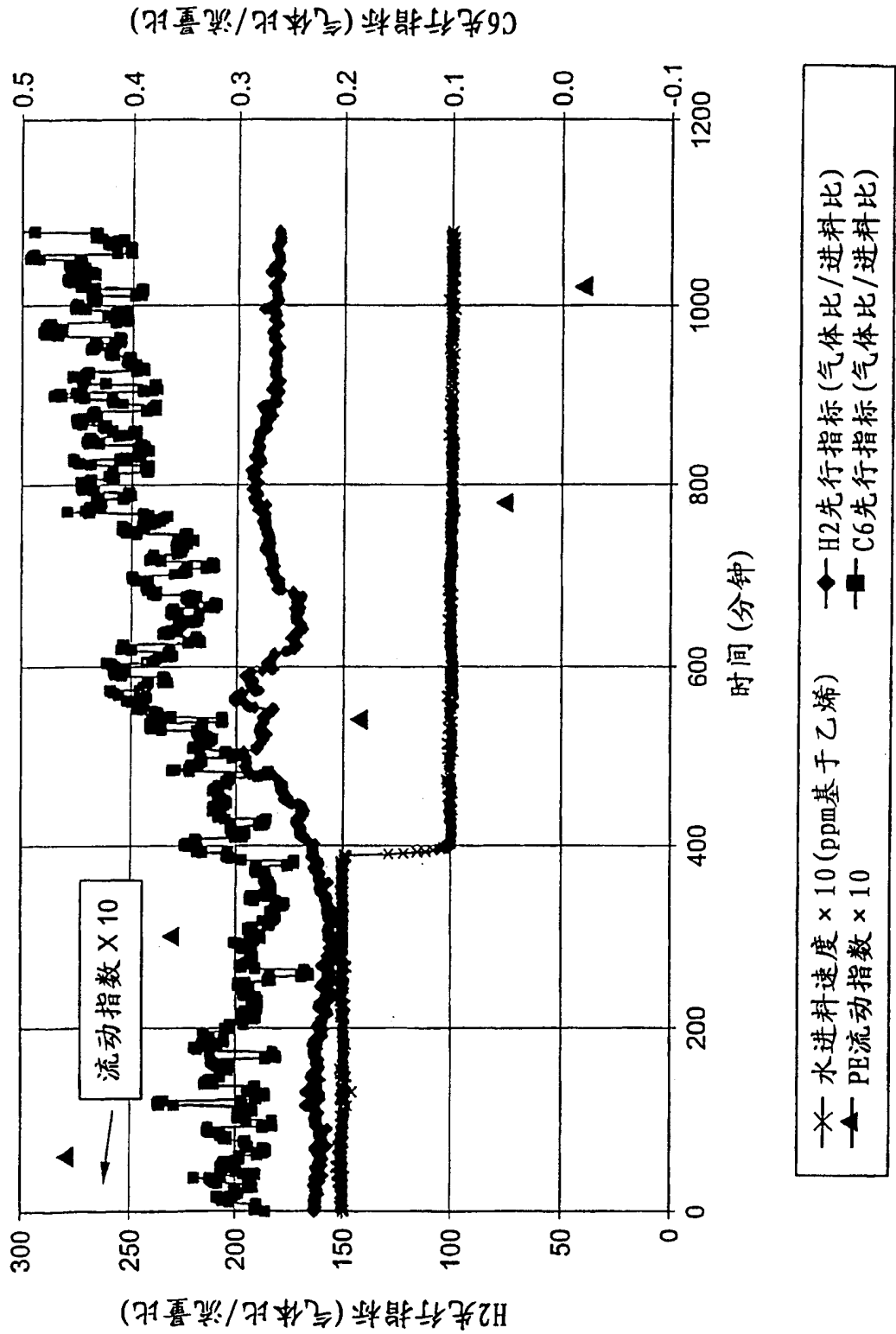


图2



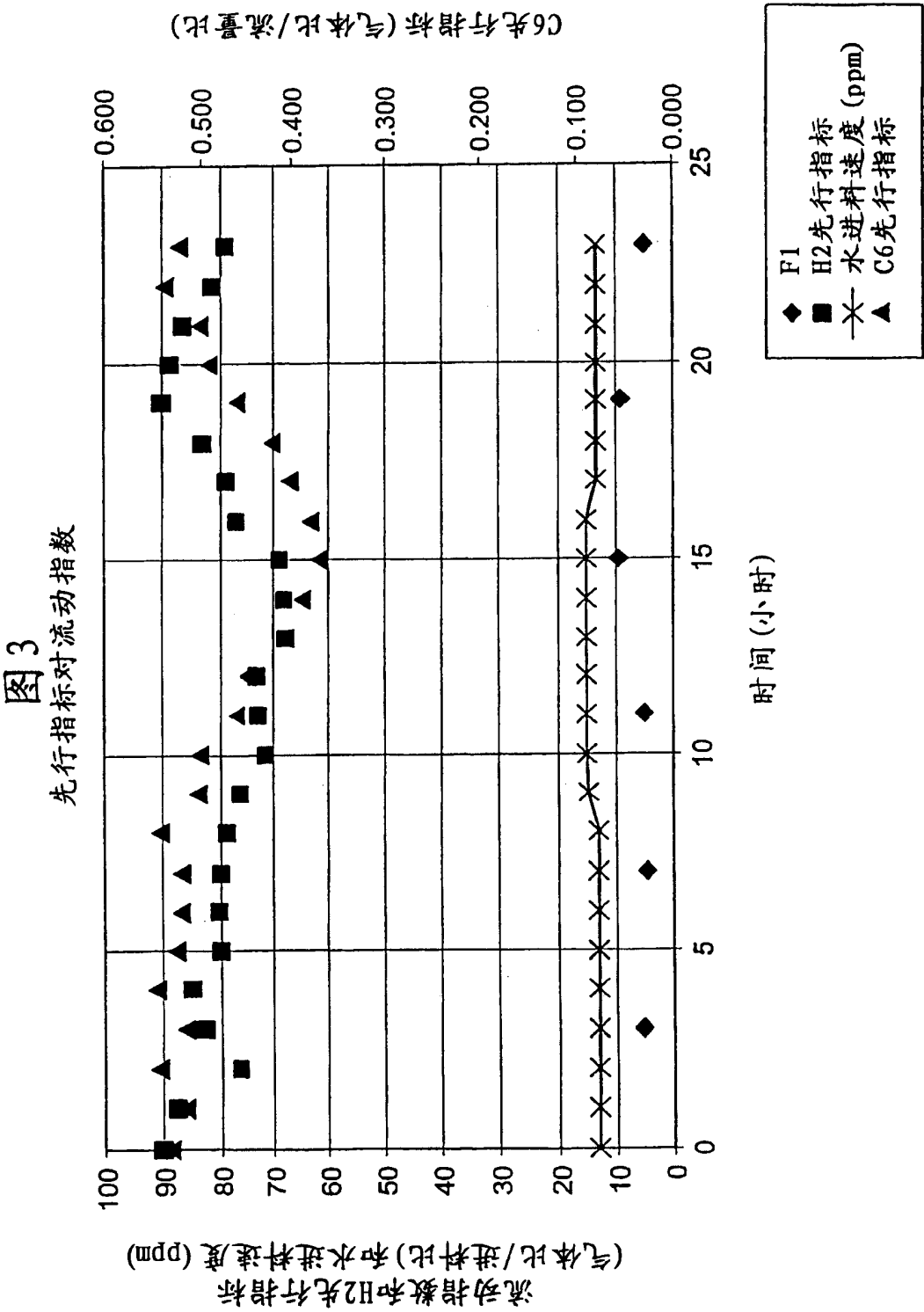


图 4

