

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C08F 10/00  
C08F 2/34 C08F 2/00  
B01J 8/18 B01J 8/38  
B01J 19/24

[21] 申请号 96191095.X

[43]公开日 1997年11月19日

[11] 公开号 CN 1165525A

[22]申请日 96.7.17

[30]优先权

[32]95.7.20 [33]IT[31]MI95A001562

[86]国际申请 PCT/EP96/03189 96.7.17

[87]国际公布 WO97/04015 英 97.2.6

[85]进入国家阶段日期 97.5.20

[71]申请人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72]发明人 G·戈和尼 R·列尼尔迪 M·科维治  
P·加利

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

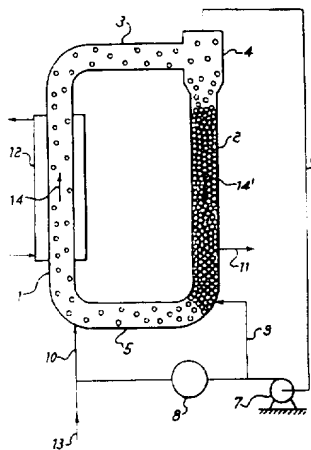
代理人 卢新华 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 3 页

[54]发明名称  $\alpha$ -烯烃的气相聚合法及所用装置

[57]摘要

在二个相连的聚合反应区内进行的气相聚合法，在反应条件下的催化剂存在下，将一种或多种  $\alpha$ -烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  加入上述聚合反应区中，而产生的聚合物则从上述反应区中流出。本方法的特征在于生成的聚合物在快速流态化状态下流经第一聚合反应区，流出第一区后进入第二聚合反应区，此时，聚合物在重力作用下呈稠密状流过该区，流出第二区后又重新进入第一聚合反应区，这样便在二个聚合反应区之间建立了一个聚合物循环。这种新奇的方法允许用气相法聚合烯烃，并具有高的单位反应器容积的生产量，而又不会遇到当前已知的流化床技术所出现的问题。



(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 在相连的第一和第二聚合反应区内进行的  $\alpha$ -烯烃类  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  的气相聚合方法, 式中 R 是氢或含有 1 - 12 个碳原子的碳氢化合物基团, 在聚合反应条件下的催化剂存在下, 向聚合反应区加入一种或多种  $\alpha$ -烯烃, 产生的聚合物则从聚合反应区中排出, 其中生成的聚合物粒子在快速流态化状态下流过第一聚合反应区, 流出第一聚合反应区, 后进入第二聚合反应区, 此时聚合物粒子在重力作用下呈稠密状流过该区, 流出第二聚合反应区, 后又重新进入第一聚合反应区, 于是在两个聚合反应区之间建立了一个聚合物循环。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中快速流态化条件的建立方法是把包含有一种或多种  $\alpha$ -烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  的气体混合物加入第一聚合反应区。
3. 根据权利要求 2 的方法, 其中气体混合物加入第一聚合反应区的位置是在聚合物重新进入第一聚合反应区该点的下方。
4. 根据权利要求 3 的方法, 其中气体混合物的加入是借助于气体分配器装置来实现的。
5. 根据以上任一权利要求的方法, 其中流出第一聚合反应区的聚合物和气体混合物被输送到固体/气体分离区, 然后聚物流出固体/气体分离区进入第二聚合反应区。
6. 根据以上任一权利要求的方法, 其中控制聚合物在二个聚合反应区之间循环的方法是通过测量流出第二聚合反应区的聚合物的数量来实现的。
7. 根据以上任一权利要求的方法, 其中产生的聚合物是从第二聚合反应区中连续排放的。
8. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组分被加入第一聚合反应区。
9. 根据权利要求 1 的方法, 其中向任一反应区加入预聚合型的催化剂。
10. 根据权利要求 1 的方法, 其中向任一反应器加入分散在聚合物浆液中的催化剂。
11. 根据权利要求 1 的方法, 其中向任一反应器加入分散在干聚合物中的催化剂。

12. 根据权利要求5的方法,其中流出固体/气体分离区的气体混合物被压缩、冷却和如果合适,连同补充的单体一起输入到第一聚合反应区。
13. 根据权利要求5的方法,其中从固体/气体分离区流出的部分气体混合物被用来将来自第二区的聚合物输送到第一聚合反应区。
14. 根据权利要求5的方法,其中从固体/气体分离区流出的部分气体混合物被压缩,并在第二区的聚合物流出部位附近被输入第二聚合反应区。
15. 根据权利要求12的方法,其中从固体/气体分离区流出的气体混合物被冷却到低于露点的温度。
16. 根据以上任一权利要求的方法,其中第一聚合反应区利用外部冷却装置来冷却。
17. 根据以上任一权利要求的方法,其中至少部分地呈冷凝状的补充单体或多种单体被加入第一聚合反应区。
18. 根据权利要求2的方法,其中流态化气体进入第一聚合反应区的速度是2 - 15m/s,优选值为3 - 8m/s。
19. 根据权利要求1的方法,其中聚合物是呈球状的粒子,其平均直径为0.2 - 5mm,优选值为0.5 - 3mm。
20. 根据权利要求1的方法,其中工作压力是0.5 - 10MPa,优选值为1.5 - 6MPa。
21. 根据权利要求1的方法,其中一种或多种惰性气体存在于聚合反应区内,其分压之和为气体总压的5 - 80%。
22. 根据权利要求21的方法,其中惰性气体是氮或含有2 - 6个碳原子的链烷烃,优选使用丙烷。
23. 根据权利要求1的方法,其中一个以流化床进行运作的中间聚合反应区被插在第一和第二聚合反应区之间。
24.  $\alpha$ -烯烃气相聚合法所采用的装置包括:第一垂直园筒形反应器(20),其上装有催化剂供料管(34);第二垂直园筒形反应器(30),其上装有聚合物排放系统(23);第一反应器(20)的上部由第一管路(21)与固体/气体分离器(22)相连,而分离器(22)又与第二反应器(30)的上部相连;第二反应器(30)的下部利用第二管路(31)和第一反应器(20)的下部相连;固体/气体分离器(22)借助于气体

混合物循环管路 ( 36 ) 连接到位于第一反应器 ( 20 ) 的底部、第二管路 ( 31 ) 的进口点下方的第一反应器 ( 20 ) 的 ( 37 ) 部位。

25. 根据权利要求 24 的装置, 其中第一反应器 ( 20 ) 装备有气体分配器装置 ( 33 ), 它位于第二管路 ( 31 ) 的进口点和处于第一反应器 ( 20 ) 底部的 ( 37 ) 部位之间。

26. 根据权利要求 24 的装置, 其中用于控制聚物流率的第一控制阀 ( 24 ) 是介于第二反应器 ( 30 ) 和第二管路 ( 31 ) 之间的。

27. 根据权利要求 26 的装置, 其中第一阀 ( 24 ) 是一种机械阀门。

28. 根据权利要求 26 的装置, 其中第一阀 ( 24 ) 是一种非机械阀门。

29. 根据权利要求 25 的装置, 其中催化剂供料管 ( 34 ) 经第三管路 ( 32 ) 与第一反应器 ( 20 ) 相连, 连接处位于气体分配器装置 ( 33 ) 之上的某点处。

30. 根据权利要求 24 的装置, 其中气体混合物循环管路 ( 36 ) 装备有压缩机 ( 26 )、冷却系统 ( 27 ) 和用于引进单体的系统 ( 28 ) 和引进分子量调节剂的系统 ( 29 )。

31. 根据权利要求 24 的装置, 其中第一管路 ( 21 ) 是横向离开第一反应器 ( 20 ) 的上部的。

32. 根据权利要求 24 的装置, 其中第一反应器的上部是上端最宽的平截头圆锥几何形。

33. 根据权利要求 30 的装置, 其中气体混合物循环管路 ( 36 ) 经位于压缩机 ( 26 ) 下游处某点, 经管路 ( 25 ) 与第二管路 ( 31 ) 相连。

34. 根据权利要求 24 的装置, 其中第一反应器 ( 20 ) 装备有外部冷却装置 ( 35 )。

# 说明书

## $\alpha$ - 烯烃的气相聚合法及所用装置

5 本发明涉及一种在两个相连的聚合反应区内进行的烯烃气相聚合的方法，其过程是在聚合条件下，在催化剂存在的情况下，将一种或多种  $\alpha$  - 烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  加入上述聚合反应区，而产生的聚合物则从聚合反应区中排放。在本发明的方法中，生成的聚合物粒子在快速流态化状态下流过第一聚合反应区，流出第一区后进入第二聚合反应区，此时，聚合物粒子在重力作用下呈稠密状流过该区，流出第二区后又重新进入第一聚合反应区，这样便在两个聚合反应区之间建立了聚合物的循环。

10 具有高活性和高选择性的 Ziegler - Natta 型催化剂和应用得越来越广的金属茂型催化剂的开发，已导致其在大规模生产过程中普遍使用，其中烯烃的聚合反应是在气态介质中，在固态催化剂存在的情况下进行的。与更常规的（单体或单体/溶剂混合物的）液体悬浮技术相比，本技术有以下的优点：

a) 运作的灵活性：反应参数可根据催化剂特性和产品的特性进行优选，并且不受反应组分中液态混合物（通常包括作为链转移剂的氢）的物理 - 化学性质的限制；

20 b) 产品品种广：生成的聚合物粒子的膨胀作用和聚合物馏分在液态介质中的溶解作用都极大地减少了各种共聚物生产的品种；

c) 聚合反应的下游操作最简单：呈干性固体状的聚合物直接从反应器中获取，为此要求进行简单的操作，以便去除溶解的单体和钝化催化剂。迄今所创造的有关  $\alpha$  - 烯烃气相聚合的所有技术都规定要保持聚合物床，反应气体则流过该床；使这床保持悬浮状，方法是或者利用机械搅拌（搅拌床反应器），或者利用由反应气体本身的反复循环产生的流化作用（流化床反应器）。在这二种反应器型式中，在反应过程中围绕着聚合物粒子的单体组合物，由于引进搅拌而得以充分地保持稳定。上述反应器非常接近于“连续搅拌槽式反应器”（CSTR）的理想工作状态，使得它能相对容易地控制这种反应，因此，当在稳定状态下运作

25

30 时，能确保产品质量的一致性。

现时工业上得到最广泛应用的技术就是在“沸腾”状态下运作的流化反应器技术。聚合物被限制在一个垂直园筒区内。反应器中的反应气

体的排放是由一台离心式压缩器来完成的，吸出的反应气体被冷却，然后和补充的单体及适量的氢一起，通过一个分配装置输回到该床的底部。限制夹带在气体中的固体的方法，是使该反应器的上部有一恰当的尺寸（超高，亦即该床表面和气体出口之间的空间），在该处气体速度降低，在有些设计中，这种降低是由于气体出口管路中的旋风分离器的干预。

循环气体流率的设定要能确保流化速度在一适当范围内，该范围是高于最小流化速度，但低于“输送速度”。

反应产生的热量唯一的去除方法是通过对循环气体的冷却。催化剂组分是连续加入的。气相组成控制着聚合物的组成。反应器在恒压下运作，其压力通常为 1 - 3 MPa。反应动力学受添加的惰性气体的控制。

将适当预处理的、控制一定尺寸的球状催化剂引入和使用丙烷作为稀释剂，对流化床反应器  $\alpha$  - 烯烃聚合技术的可靠性有着重要贡献（参阅 WO 92/21706）。

流化床技术有着一些限制，下面对其中的一些作详细的讨论。

A) 反应产生的热量的去除。

最大流化速度受到十分严格的限制（这些限制已经需要使反应器的体积中有供分离用的部分，这部分的体积等于或大于被流化床占有的体积）。取决于反应产生的热量、聚合物的尺度、和气体密度，反应器的生产能力（用每小时反应器单位截面的生产量来表示）必定有限，这时需要在气体进气温度高于气体混合物露点下进行操作。这种限制可导致设备生产能力的降低，特别是可能导致乙烯和较高级  $\alpha$  - 烯烃（己烯、辛烯）的共聚反应能力降低，这种共聚反应是在有常规的 Ziegler - Natta 催化剂的情况下进行，并要求气体组合物中富含这些烃类。

就除热而论，已提出了许多克服常规技术限制的方法，这些方法都是基于对循环气体的局部冷凝和基于对用于控制反应器内部温度的冷凝液蒸发潜热的利用（参阅 EP - 89691，USP 5352749，WO 94/28032）。虽然从技术上讲值得加以考虑，但为实现这种原理而提出的所有系统使得流化反应器的操作成了关键。

特别是在专利 EP - 89691 和 USP 5352749 中所采用的技术，取决于由分配聚合物之上的液体的格栅产生的涡流，（更不用说与分配格栅下面的压力通气系统中湿固体颗粒的分配有关的问题了）在压力通气系

统中可能发生的聚结现象，会引起液体分配不佳的不可控制现象和形成不能被再分散的附聚物，特别是在有粘性倾向的聚合物的情况下尤为如此。在 USP 5352749 中给出的识别准则反映了处于稳定状态下的情形，但没有提供有关甚至是暂时“反应失控”情况的可行的指南，这种情况可能导致不可逆的流化作用损失，并由此造成反应器的损坏。

5 在专利 WO 94/28032 中所述的方法涉及冷凝液的分离及其借助于专门的、恰当设置的喷嘴来进行格栅上部的分配。事实上，冷凝液必然含有处于活性状态的固体颗粒，在低的冷凝量下，其浓度能变得非常高。此外，将悬浮液均匀地分配到许多喷嘴上的固有困难可能会危及其中一些喷嘴的可操作性。同时，在一个喷嘴中发生阻塞将对汽化液体在反应器相应段中的分布有不利的影  
10 响。很显然，工作效率还取决于反应器中固体颗粒的有力的循环。然而，在喷射点以下，由于大量冷凝液的存在造成了气体流率的不均衡，从而降低了循环活力。此外，当一个喷嘴需要进行任何维修时，又要求完全关闭反应器。

#### 15 B) 分子量分布

如已所述，流化床表明其与理想的混合式反应器（CSTR）有直接可比较的工作特性。众所周知，在有 Ziegler - Natta 型 Ti 催化剂的情况下，在单一搅拌阶段，在  $\alpha$  - 烯烃的连续聚合反应中（其中还包括单体的稳定组合物和通常为氢的链转移剂的稳定组合物），便能获得具有相对窄分子量分布的聚烯烃类。当采用金属茂催化剂时。这种特征更加突出。分子量分布的幅度对聚合物的流变特性（和因此对熔体的成型性能）及对产品  
20 的最终机械性能都有影响，并且是一种对乙烯共聚物特别重要的性能。

为了扩宽分子量分布，基于几个反应器串联的工艺方法已取得了在工业上使用的价值。在每个反应器中，很可能使得操作至少是在不同的氢浓度下进行的。当要求有一个非常宽的分子量分布时，利用这种工艺方法也会遇到的一个典型问题是产品的均匀性不够。在吹模法工艺中和在薄膜的生产中，物质的均匀性尤其是关键。在薄膜生产中，甚至存在有少量的不均匀物质也会在薄膜中产生有未熔化的粒子（“鱼眼”）。  
25 在专利申请 EP - 574821 中，建议采用由二个反应器组成的系统。这二个反应器在不同的聚合反应状态下工作，而聚合物则在这二个反应器之间相互反复循环。即使这个原理是适合于解决产品均匀性问题的，但正

如实验结果所表明的，这样一套系统涉及到投资费用和一定的操作复杂性。

获取分子量分布宽的聚合物的另一些方法是在单一反应器中采用不同的 Ziegler - Natta 催化剂的混合物，而采用的每一种催化剂要能对氢起不同的反应。很明显，在该反应器出口处得到的将是每个具有其自身个性的颗粒的混合物。采用这种工艺流程是难于获取均匀产品的。

### C) 产品的排放

$\alpha$  - 烯烃在气相反应器中的聚合技术在最近几年中已取得了迅速发展。而用这种方法获取的聚合物的品种已极大地扩大了。除了乙烯和丙烯均聚物外，尤其还能工业化地生产品种广的共聚物，例如：

- 丙烯/乙烯、丙烯/乙烯/较高级  $\alpha$  - 烯烃类、和丙烯/较高级  $\alpha$  - 烯烃类等的无规共聚物；
- 低和极低密度的聚乙烯类 (LLDPE、VLDPE)，其已用含 4 - 8 个碳原子的较高级  $\alpha$  - 烯烃改性；
- 高冲击强度的多相共聚物，其是由上列一种或多种聚合物和丙烯/乙烯橡胶或丙烯/丁烯橡胶在催化剂活性中心上生长相继获得的；和
- EPR 橡胶 (乙丙二元橡胶) 和 EPDM 橡胶 (乙丙三元橡胶)。

简而言之，在按气相法生产的聚合物中，柔性模数从 2300 MPa 变化到低于 100MPa，和二甲苯可溶性馏分从 1% 变化到 80%。作为结晶程度、分子量和各种不同相的聚合物组成的函数，其流动性、压塑性和粘附性原来是极易变化的。只要这些产品保持处于流化状态或处于不断流动中，它们就处于各个固体颗粒之间的静力不起作用的状态，那么，这些产品中的很多产品仍然是颗粒的和可流动的 (因而是可加工的)。如果使它们得以在停滞区内沉淀或受到压缩，它们或多或少地会趋于迅速结聚和形成团粒；这种现象在反应状态下特别突出，这时由于温度和大量的溶解烃类的组合作用，该聚合物特别柔软、可压缩和可压塑、以及特别粘稠。柔软和粘稠的聚合物的特性在 EP - 348907 和 USP 4958006 中作了着力的描述。

从反应器中排放聚合物的最直接的解决办法是利用控制阀从流化床上直接排放。这种排放型式将简易性和不会产生停滞区的优点相结合。在排放阀的下游，那里的压力十分低 (气压表量程在 0.5 - 3 巴范围内)，反应实际上停止了，使反应停止的原因，或者是因聚合物中溶解单体蒸



发造成的温度降低，或者是由于气体中的单体的分压力低。这样，在反应器的下游接收器装置中存在的任何风险都得以避免。

5 不过，已经知道从流化床经一个小孔随聚合物排出的气体量达到了十分高的值，该值是反应器的压力、流化速度、流化床上固体颗粒的密度等的函数。（例如，可参阅 Massimilla “流化作用” 中的“流化密集相的流动性能”， P. 651 - 676，编者 Davidson 和 Harrison，美国，纽约，1971 年）。随聚合物排出的气体数量高象征着投资费用和操作费用，必须压缩这气体，以便使其从接收器压力恢复到反应器压力。于是，在许多工业应用中，已经安装有间歇排放系统，此时至少有二个料斗安  
10 装在该系统中交替使用。例如，USP 4621952 描述了一种排放系统，在该系统中对聚合物进行间歇传输，并在高压差下从反应器流到了沉淀箱中。在聚合物加入沉淀箱的过程中，聚合物首先撞击箱壁，然后再撞在聚合物床上，在聚合物动量作用下压实了物质，使其失去了流动性能。在加入阶段，沉淀箱内的压力迅速升高到反应器压力值，而温度没有显著  
15 变化。反应在高动力学绝热条件下继续进行。产品的柔软和粘稠，容易导致形成不成颗粒状的附聚物，同时必然产生难于将其排放到下面的接收器中的困难。类似的观察结果也见于 USP 4703094。

在有关采用复杂的连续系统建议中，对间歇系统的局限性作了明确的披露。日本专利 JP - A - 58032634 规定在反应器内安装一个内螺旋  
20 装置，用于压实聚合物以利于排放；USP 4958006 建议安装一台压出机，压出机的螺旋装置直接置于流化床反应器内部。建议的这类系统除了复杂和难于在工业上得到应用外，也无论如何不足以完全将聚合物输送至其后的反应阶段。

现已发现了一种新型的聚合方法，这是本发明的第一个方面，本发  
25 明使烯烃类能在气相状态下聚合，并有高的单位反应器容积的小时生产量，而又没有遇到当前已知的流化床技术所出现的问题。本发明的第二个方面涉及实行本方法所用的装置。

本发明的气相聚合法是在第一和第二互连的聚合反应区内进行的，过程是在聚合反应状态中，在催化剂存在的情况下，向聚合反应区加入  
30 一种或多种  $\alpha$  - 烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ，式中 R 是氢或是含有 1 - 12 个碳原子的烃基，然后产生的聚合物则从聚合反应区中排出。本方法的特征在于生成的聚合物粒子在快速流态化状态下，流经第一聚合反应区，流出

第一区后进入第二聚合反应区，此时，聚合物粒子在重力作用下呈稠密状流过该区，流出第二区后又重新进入第一聚合反应区，这样便在二个聚合反应区之间建立了一个聚合物循环。

正如已知的，当流化气体的速度高于输送速度时，便产生了快速流态化状态，其特征在于沿输送方向的压力梯度，对于等流速和等密度的流化气体而言，是加入固体量的单调函数。与本发明相反，在当前已知的流化床技术中，流化气体的速度要比输送速度低得多，目的是要避免固体颗粒被带走的现象和聚合物粒子转移现象。术语输送速度和快速流态化状态在本领域中是众所周知的，关于其定义可参阅诸如 J. Wiley 和 Sons 有限公司的 D. Geldart 于 1986 年编写的“气体流化技术”的 P. 155 及以下各页。

在第二聚合反应区中，聚合物在重力作用下呈稠密状流过该区，此时，固体的密度值达到了高值（固体密度 = 聚合物的公斤数/聚合物占有的反应器体积，即  $\text{g/m}^3$ ），此值接近于聚合物的体密度；于是产生了压力沿流动方向正的增加，这样就能使聚合物重新进入第一聚合反应区成为可能，而不需要专门的机械装置的帮助。这样，一个“封闭”循环便形成了，这种循环靠二个聚合反应区之间的压力平衡和靠进入该系统的压力头损失来确立的。

本发明参照附图进行描述，提供附图的目的是为了便于说明而不是限制本发明，其中：

- 图 1 是按照本发明的方法的图示，
- 图 2 是按照本发明的方法的第一套具体设备的图示，和
- 图 3 是按照本发明的方法的第二套具体设备的图示。

参照图 1，生成的聚合物在快速流态化状态下，沿箭头 14 的方向流过第一聚合反应区 1；在第二聚合反应区 2 中，生成的聚合物在重力作用下呈稠密状沿着箭头 14' 的方向流动。二个聚合反应区 1 和 2 通过 3 和 5 段恰当地相互连接。物料平衡是通过加入单体和催化剂及排放聚合物来保持。

通常，在第一聚合反应区 1 中的快速流态化状态的建立方法是，把包含有一种或多种  $\alpha$ -烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  的气体混合物（管路 10）加入 1 区；加入气体混合物优选在聚合物重新引进第一区 1 的那个位置的下方，通过利用位于恰当位置处的气体分配器装置例如分配器格栅来实

现。

将气体输入第一聚合反应区的速度高于在运转状态下的输送速度，优选值为 2 - 15m/s，更优选为 3 - 8m/s。

5 实现控制聚合物在二个聚合反应区之间循环的办法，包括测量流出第二聚合反应区 2 的聚合物数量、使用适于控制固体颗粒流动的装置，诸如象机械阀（滑阀、V 型球阀等），或非机械阀（L 型阀、J 型阀、反向密封装置等）。

10 通常，流出第一聚合反应区 1 的聚合物和气体混合物被输送到固体/气体分离区 4。固体/气体分离的实现办法是采用传统的分离装置，诸如象惯性型分离器或优选离心式分离器，或这二种型式的组合装置。离心式分离器（旋风分离器）可以是轴向式、螺盘式、螺旋式或切向式。

15 聚合物从分离区 4 流出后进入第二聚合反应区 2。流出分离区 4 的气体混合物则被压缩、冷却，然后如果合适，连同补充的单体和/或分子量调节剂一起输入到第一聚合反应区 1。这种输送的实现可借助于气体混合物的重复循环管路 6 及其上装备的压缩装置 7 和冷却装置 8，以及用于加入单体和分子量调节剂的装置 13。

流出分离区 4 的部分气体混合物，在经压缩后由管路 9 输送到互连区 5，目的是为了将聚合物从第二聚合反应区输入第一聚合反应区。

20 各种催化剂组分的加入位置优选取在第一聚合反应区 1 的任一处。但也可在第二聚合反应区 2 的任一处加入。烯烃类聚合反应中使用的任一类型催化剂都可用于本发明的方法，因为催化剂处于何种特定物态并不重要，处于固态或液态的催化剂都可使用，因为和当前已知的气相工艺技术相比，本发明的方法不一定要使用其中至少有一种组分是粒状的催化剂，而本发明的方法却可在催化剂的多种组分呈溶液的条件下进行。例如，以钛、铬、钒或锆为基质的催化剂在有载体或无载体形态下都能使用。可供使用的这类催化剂的实例在专利 USP 4748272、USP 4302566、USP 4472520 和 USP 4218339 中有叙述。控制形态的催化剂尤其合适，这类催化剂在专利 USP 4399054、USP 5139985、EP - 395083、EP - 553805、EP - 553806 和 EP - 601525 中有叙述。

25 通常，催化剂能使聚合物具有球状粒子形状，这种粒子具有的平均尺寸为 0.2 - 5mm，优选 0.5 - 3mm。本发明的方法又特别适合于使用呈溶液状态或有载体的金属茂催化剂。各种催化剂组分可以在第一聚合反应

区的同一处或不同处加入。

5 催化剂可以在没有事先处理的情况下或在预聚合状态下加入。在位于上游处的其它聚合物反应阶段，也可以向该聚合反应区添加分散在来自上游本体反应器的聚合物悬浮液中的催化剂，或者分散在来自上游气相反应器的干聚合物中的催化剂。

聚集在反应区中的聚合物可用当前已知的普遍方法进行监测，例如，通过测量聚合反应区轴向上二个适当点之间的压差，或利用核探测器（例如  $\gamma$  - 射线）测量密度来进行监测。

10 诸如象温度这类操作参数都是在烯烃气相聚合过程中通常使用的那些工作参数，例如温度在 50 °C 到 120 °C 之间。

按照本发明的方法具有许多优点。封闭式布局允许采用相对简单的反应器几何形状。实际上，每个反应区都可设计成具有高的纵横向尺寸比（高度/直径之比）的园筒形反应器。从结构观点来看，这种特定的反应器几何形状允许采用高的工作压力，但在常规的流化床反应器中使用高的工作压力不经济。然而，按照本发明的方法能在工作压力为 0.5 - 15 10MPa 条件下进行，优选压力值为 1.5 - 6MPa。由此必然形成的高的气体密度既有利于单个粒子的热交换，也有利于全面去除反应产生的热。所以，选择能提高反应动力学的工作状态是可能的。此外，聚合物在快速流态化状态下流过反应器（第一聚合反应区）时，该反应器能在聚合物浓度达到或超过 200kg/m<sup>3</sup> 的情况下完全正常地运转。由于第二聚合反应区所起的作用和考虑到能建更有利的动力学条件，本发明的方法使得有可能得到比常规的流化床技术所能达到的水平要高得多的单位生产率（反应器每单位容积的每小时生产量）。因此，在使用更有限尺寸的聚合反应设备，因而能显著节省设备的建造费用的条件下，实现等于或超过 20 常规的气相方法的催化效率是可能的。

在按照本发明的方法中，位于固体/气体分离区出口处的气体循环管路中夹带的固体颗粒和在上述管路中可能存在的从冷凝器中流出的液体，都不会限制第一聚合反应区的效率。甚至当使用诸如格栅这类气体分配器装置时，在格栅下面的压力通气系统中的输送气体速度仍然很高，并例如能保证夹带的即使是尺度很大的微滴和湿的聚合物也没有停滞点。如果输送气体与由第二聚合反应区来的热聚物流相接触，任何液体的蒸发实际上是瞬息之间进行的。所以，有可能将从固体/气体分离 30

区流出的气体混合物的温度冷却到低于露点，以便冷凝部分气体。然后将形成的气体/液体混合物加入到能促进除热的第一聚合反应区而不会遇到已知技术所生产的任何问题和限制，也不会要求使用为避免这些问  
5 题和限制而提出的较复杂的装置。在使用和/或不用部分冷凝循环气体的条件下，本发明的方法给去除反应产生的热开辟了一条新途径。借助快速流态化的聚合反应区的特征几何尺寸（高的表面/容积比）构成一个有效的外表面面积，提供在该区直接进行热交换（和因此在冷却液和反应系统之间具有最大的热交换）。如果方便，在于补充的或备用的热交换面积可以存在于反应器的内部。因此，第一聚合反应区能利用外部冷却  
10 装置方便地进行冷却。与快速流态化状态有关的高紊流度和高的气体密度，确保了在各种情况下都有非常高的传热系数。由于在快速流态化状态下引起聚合物在径向和轴向强烈的搅拌，从而能连续地去除内壁上的任何冷凝物。此外，这种特征构成了建议的、适用于在第二阶段直接从本体反应器上游加料的操作技术。加入部分呈冷凝状的补充单体也是可  
15 以的，且无任何困难。就去除反应产生的热而言，本发明的方法所具有的能力胜过当前已知技术所具有的能力，而且克服了先前技术中存在的固有难点。此外，循环气体的体积流量未必取决于热交换要求。

在聚合反应区内保持一种或多种惰性气体是有利的，保持的量优选地取成使各种惰性气体的分压之和是气体总压的 5% - 80%。惰性气体  
20 可以是氮或含有 2 - 6 个碳原子的链烃，但优选丙烷。惰性气体的存在有许多优点，因为它使得有可能缓和反应动力学而同时又保持反应的总压力能足以低于循环压缩器的压头和足以保证有足够的质量流量用于床上粒子的热交换，并通过安装在循环气体混合物管线上的冷却器将表面没有除去的反应热去除掉。

在本发明的方法中，惰性气体的存在具有更深层的好处，因为它使得有可能限制第二聚合反应区中温度的增高，使其基本上是在绝热状态  
25 下运作，同时还使得有可能控制聚合物分子量分布的幅度，尤其是在乙烯聚合反应中。正如早已所述，这是因为聚合物垂直向下成活塞流（填充流型式）流过第二聚合反应区，其周围被有限数量的夹杂气体所围绕。如所周知，在乙烯聚合反应中，聚合物的分子量受气相中的氢/乙烯之比  
30 值的控制，并在一定的程度上还受温度的控制。在有惰性气体存在的情况下，假定聚合反应消耗乙烯，但氢仅消耗有限程度，则乙烯/氢的比值

沿聚物流运动的轴线方向递减，结果导致在分子量减小的情况下相同粒子中聚合部分增加。由聚合反应引起的温度升高增加了这种作用。所以，有可能借助于气体组成和在二个聚合反应区中的滞留时间的恰当平衡，有效地控制聚合物分子量分布的扩展而同时保持产品的最大均匀性。

5

相反，如果希望生产具有窄的分子量分布的聚合物，则通过正确选择反应条件，例如通过限制惰性气体的数量或在第二聚合反应区的适当位置处加入恰当数量的反应气体和/或补充单体，就能使以上所述的机理受到限制或避免。加入第二聚合反应区的气体取自固体/气体分离区中流出的已被压缩的气体混合物是有利的。引入的气体量优选固定的量值范围是这样的，使喷射气体相对固体流动速度的相对速度保持低于第二聚合反应区内存在的固体/气体系统的最小流化特征速度。在这些条件下，聚合物向下流动基本上没有受到扰动。所以，本发明的方法的操作灵活性完全在于生产不同分子量分布的聚合物是可控制的，方法是利用气体组合物，如有必要，还可利用安装在气体管路上的阀门的简单开或关来控制。

10

15

聚合物从固体颗粒密度较高的反应区中排放是有利的，例如为了使夹带的气体量降至最低，可以从存在有大量的稠密流动的聚合物的第二聚合反应区中的一些适当位置处排放。采用在第二聚合反应区的聚合物出口部位上游的一些适当地点安置控制阀，使得有可能连续控制生产出的聚合物的排放。聚合物的伴随气体量极少，仅比在交错间歇操作中所采用的配有一系列料斗的装置所达到的伴随气体量稍高些。这样就夹带气体的数量和排放的产品的性质这二方面而言，当前已知的排放系统技术存在的所有限制都得到了克服。

20

25

正如早已所述，本发明的方法可以和连续多级作业法中的常规技术相结合，其中在按照本发明操作的聚合反应段的上游或下游，有一个或多个聚合反应阶段采用常规技术（在本体聚合或在气相聚合中，或者在流化床或者在搅拌床中）。多级作业过程中有二个或更多的阶段执行本发明的程序也是可能的。

30

此外，将按照本发明的方法和常规的流化床气相技术相组合是可能的，方法是在本发明所定义的二个聚合反应区之间插进一个使用液体沸腾床的聚合反应区，亦即使流化气体速度高于最小流化速度而低于输送

速度，同时始终保持本发明方法的封闭循环特性。例如，一种可能的实施方案是使第二聚合反应区由第一和第二两段组成。在第一段（相对聚合物向下流动而言）中，流化床通过适当地加入的和分布的气体来保持，在恰当地与第一段相连的第二段中，聚合物在重力作用下呈稠密状态流动。5 聚合物从第二段流出后重新进入第一聚合反应区，从而保持封闭循环。由于各个区的尺寸适当，使得实现聚合物分子量分布的扩展成为可能，同时又保留上面所述的所有优点。上例仅是本发明方法的可能实施方案之一，根据其广义的定义，它至少要有一个与聚合物在重力作用下呈稠密状态流动的区相连的快速流化区。

10 本发明的方法适合于制备大量的烯烃聚合物而没有以上所述的缺点。能获取的这类聚合物的实例是：

—高密度的聚乙烯（HDPE 具有的相对密度大于 0.940），包括乙烯均聚物和乙烯与含有 3 - 12 个碳原子的  $\alpha$  - 烯烃的共聚物；

15 —低密度的线性聚乙烯（LLDPE 具有的相对密度低于 0.940）和极低密度及超低密度的线性聚乙烯（VLDPE 和 ULDPE 具有的相对密度低于 0.920 直至 0.880），它们由乙烯与含有 3 - 12 个碳原子的一种或多种  $\alpha$  - 烯烃的共聚物组成；

—乙烯和丙烯及小部分的二烯组成的弹性三元共聚物或乙烯和丙烯组成的弹性共聚物，其中来自乙烯的单元含量约为 30 - 70 %（重量）；

20 —由乙烯和丙烯及/或其它烯烃的全同聚丙烯和结晶共聚物，其中来自丙烯的单元含量为 85 %（重量）以上；

—由丙烯及丙烯与乙烯和/或其它  $\alpha$  - 烯烃的混合物的连续聚合作用得到的多相丙烯聚合物；

25 —由丙烯及乙烯和/或其它  $\alpha$  - 烯烃的无规聚丙烯和非晶体共聚物，其中来自丙烯的含量为 70 %（重量）；

—多聚 -  $\alpha$  - 烯烃，例如象多聚 - 1 - 丁烯，多聚 - 4 - 甲基 - 1 - 戊烯；

—聚丁二烯和其它聚二烯橡胶。

30 本发明的更进一步的情况涉及到供  $\alpha$  - 烯烃气相聚合用的装置。本发明的装置包括装有催化剂进料管 34 的第一垂直园筒形反应器 20，和装有聚合物排放系统 23 的第二垂直园筒形反应器 30，而该装置的特征在于第一反应器 20 的上部通过第一管路 21 和固体/气体分离器 22 相连，

而分离器本身又和第二反应器 30 的上部相连；第二反应器 30 的下部通过第二管路 31 和第一反应器 20 的下部相连；而固体/气体分离器 22 通过气体混合物循环管路 36 与第一反应器 20 的 37 部分相连，37 部分位于第一反应器 20 的底部、第二管路 31 的进口处的下方。优选的做法是在第一反应器 20 内装备气体分配器装置 33，例如格栅，将其置于第二管路 31 的进口处和位于第一反应器底部的部位 37 之间。参阅图 3，作为另一种可供选择的方案是，在第一反应器 60 中的气体分配器装置可以用一园柱管 65 代替，气体以高速流过该管，并通过平截头圆锥段 62 与反应器 60 相连，平截头圆锥段相对于垂线的倾斜角的优选值为小于  $45^\circ$ ，而更优选的值为  $30 - 10^\circ$ 。这有利于将催化剂（通过管路 66）和来自第二反应器 70 的聚合物（通过管路 77）二者经这平截头圆锥形接头进行输送。

用于控制聚物流率的第一阀门 24 通常是置于第二反应器 30 和第二管路 31 之间，阀门 24 可以是机械型的，也可以是非机械型的。

在有气体分配器装置 33 存在的情况下，部分或全部的催化剂组分可以通过第三管路 32，在气体分配器装置之上处，有利地喷入第一反应器 20。

有利的是，气体混合物循环管路 36 配备有压缩器 26，冷却系统 27，和一起或分开引入单体的系统 28 及引入分子量调节剂的系统 29。可以有二套冷却系统，一套在压缩器的上游，一套在压缩器的下游。

第一管路 21 优选以横向方式离开第一反应器的上部，已可看出，来自第一反应器 20 的固体/气体混合物的横向引出管对整个反应系统的动态稳定有着重要影响。

第一反应器 20 的上部可以为园筒形，其直径等于该反应器的直径，或者可优选上端最宽的平截头圆锥几何形状。

第一管路 21 可以是水平的或者是向重力方向倾斜的，以便于聚合物的排放（见图 3 中的管路 71 的布局）。第二管路 31 可以适当地向下倾斜，并（紧靠第一阀门 24 的下游）通过管路 25 与气体循环管路 36 相连，连接处在压缩器 26 的下游。这样，气流在来自循环管路的压力作用下促使聚物流动，从而避免了在管路本身内和在反应器 20 的引入处出现聚合物停滞区。

这些反应器下部之间的连接系统也可以是图 3 上所示的形式，此处



聚合物的循环是利用 L 型气阀 74 来形成的，气阀则由取自循环管路的并经管路 75 的气体来操作。L 型气阀与引进第一反应器 60 的管路 77 相连，而管路 77 通过管路 76 与循环管路 81 相连。通过这条管路，聚合物在来自管路 76 的适当的气流作用下输回到反应器 60 的内部。

5 第一反应器 20 能有利地装备外部冷却装置 35，例如壁面热交换器。本发明两个可能的实施方案示于图 2 和图 3，它们纯粹用于说明目的，不是为了限制本发明。

10 参阅图 2，20 表示在快速流态化状态下运作的第二反应器，30 表示在重力作用下聚合物呈稠密状流过的第一反应器；21 和 31 是连接这两个反应器的上部和下部的管路；34 是催化剂供料管路；22 是固体/气体分离器；23 是聚合物排放系统；36 是气体混合物的循环管路；它在第一反应器的底部处将上述分离器与 37 部分相连；24 是控制聚物流率的控制阀；33 是气体分配器装置；32 是催化剂进料管；26 是压缩机而 27 是冷却循环气体混合物的冷却系统；28 和 29 是单体和分子量调节剂的进料系统；25 是将循环管路 36 连到管路 31 的管路；35 是第一反应器 20 的外部冷却系统。

20 参阅图 3，60 表示在快速流态化状态下运作的第二反应器，而 70 表示在重力作用下聚合物呈稠密状流过的第一反应器；71 和 77 是连接二个反应器的上部分和下部分的管路；66 是催化剂供料管路；72 是固体/气体分离器；73 是聚合物排放系统；81 是气体混合物的循环管路，它将上述分离器 72 连接到管路 65 上，管路 65 通过平截头圆锥段 62 被连接到第一反应器 60 的底部；74 是用于控制聚物流率的 L 型阀门；79 是压缩机和 80 是冷却循环气体混合物的冷却系统；63 和 64 是单体和分子量调节剂的进料系统；75 是将循环管路 81 连接到 L 型阀 74 的管路；76 是将循环管路 81 连接到管路 77 的管路；78 是将循环管路 81 连接到位于第二反应器 70 底部的部分；61 是第一反应器 60 的外部冷却系统。

下面的实例将进一步说明本发明而并非限制它的范围。

### 实例

30 聚合反应条件概述 聚合反应是在一台整套设备内连续进行的，整套设备包括预接触段，各种催化剂组分在此被预混合；预聚合段和气相聚合段，气相聚合反应是在图 2 所示型式的反应器内进行的。

按照 EP - A - 395083 的例 3 中所述程序制备的固体催化剂组分即三乙基铝 ( TEAL ) 和一种硅烷化合物在预接触容器里, 在己烷中在 10 °C 下预接触 10 分钟。活性的催化剂被加入预聚合段, 在该处, 利用丙烷作为分散剂使丙烯进行浆液聚合。单体加入量和滞留时间要调整到能获得所希望的预聚合收率, 后者用每克固体催化剂组分产生的聚合物克数来表示。

预聚合物被连续地加入气相聚合装置中。现参照图 2 来叙述该装置, 它由二个园筒形反应器 20 和 30 组成, 用管子 21 和 31 连接。反应器 20 装备有热交换器 35。在反应器 20 中快速流态化由循环气体来实现, 循环气体则来自气体/固体分离器 22 并经气体循环管 36 到达反应器 20 的底部。若不用气体分配器装置, 那么循环气体直接加入位于反应器 20 的底部、管子 31 的进口点下面的 37 部分。气体循环管路配备有压缩机 26 和热交换器 27。将糊状预聚合物在紧靠管子 31 的进口点上方的某点加入反应器 20 中。控制聚合物循环的方法是利用取自循环管路 36 的气流 25 操作 L 型阀门 24 来实现的。将补充的单体加入管路 36。产生的聚合物经管子 23 被连续地从反应器 30 中排放。这套装置的总容积 ( 亦即反应器 20 和 30 加上连接区 21 和 31 ) 是 250 L。

### 实例 1

聚丙烯是使用一种包括作为硅烷化合物的双环戊基-二甲氧基-硅烷 ( DCPMS ) 的催化剂制备的。在气相聚合工序中, 丙烷是作为惰性气体使用的。

#### 主要操作条件

##### 预接触工序

— TEAL/固体组分	(重量)	8
25 — TEAL/DCPMS	(重量)	3

##### 预聚合工序

— 收率	( g/g )	100
------	---------	-----

##### 气相聚合

— 温度	( °C )	85
30 — 压力	( 巴表压 )	25
— 丙烯	( % 摩尔 )	91
— 丙烷	( % 摩尔 )	8

— 氢	( % 摩尔 )	1
— 单位生产率	( kg/h · m <sup>3</sup> )	140
产品特性		
— 体密度	( kg/l )	0.45

5

### 实例 2

己烯改性的 LLDPE 是使用一种包括作为硅烷化合物的环己基 - 甲基 - 二甲氧基 - 硅烷 ( CMMS ) 的催化剂制备的。在气相聚合工序中, 丙烷是作为惰性气体使用的。

### 10 主要工作条件

#### 预接触工序

— TEAL/钛	( 重量 )	120
— TEAL/CMMS	( 重量 )	20

#### 预聚合工序

15 — 收率	( g/g )	400
---------	---------	-----

#### 气相聚合

— 温度	( °C )	75
— 压力	( 巴表压 )	24
— 乙烯	( % 摩尔 )	15

20 — 1 - 己烯	( % 摩尔 )	3
— 氢	( % 摩尔 )	80.5
— 单位生产率	( kg/h · m <sup>3</sup> )	80

#### 产品特性

— 融化指数 E	( g/10min )	1.4
25 — 密度	( g/cm <sup>3</sup> )	0.908

30 以上报道的温度是在反应器 30 的顶端测得的。在工作压力下的气体混合物的露点是 66 °C。冷却液在热交换器 35 中进行循环, 其方式要使反应器 20 的表面温度达到 63 °C。根据这些条件, 气体混合物部分地冷凝在反应器的壁上, 因而起到了去除反应产生的热的作用。在操作过程中没有出现污垢问题。

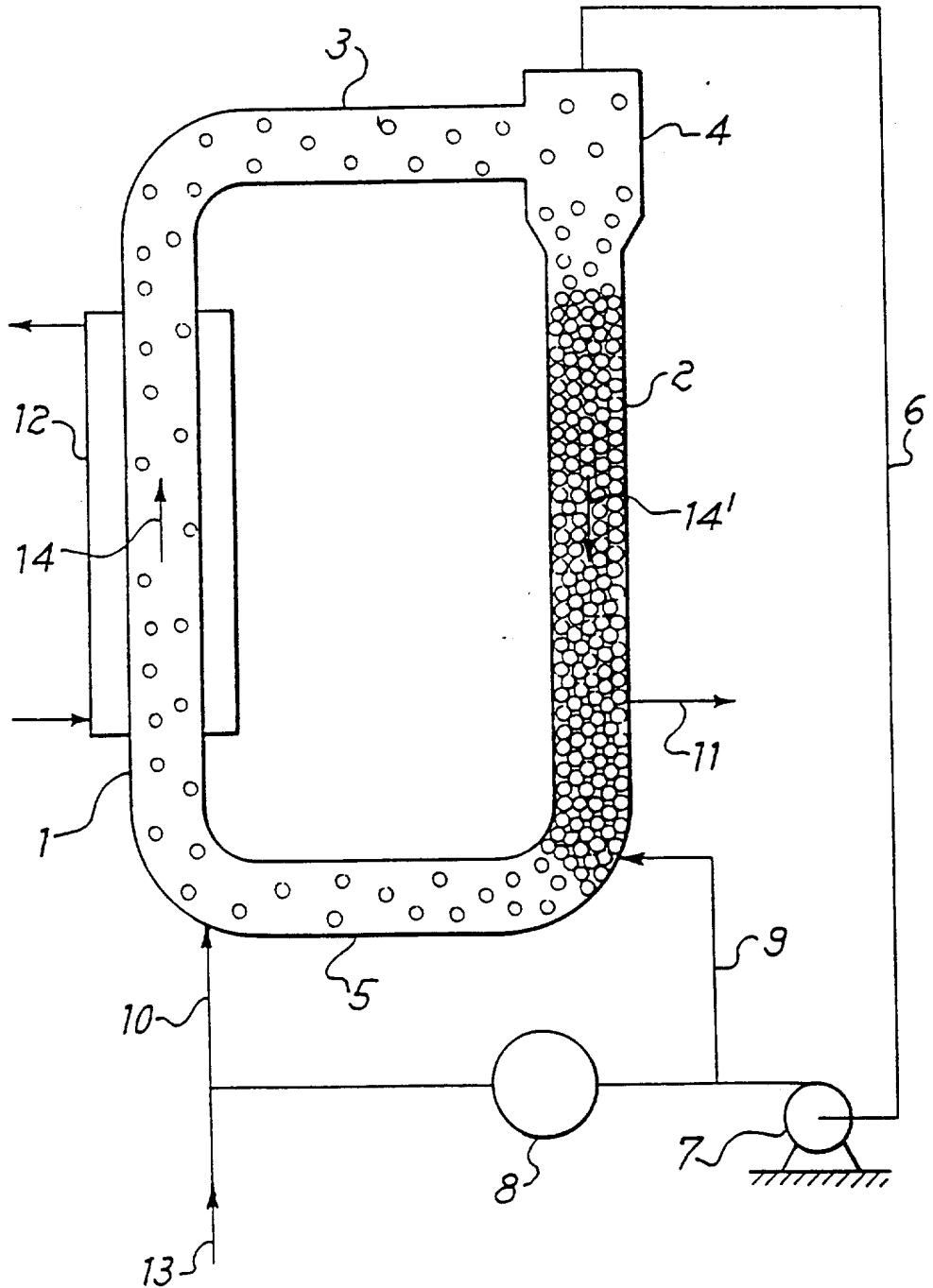


图 1

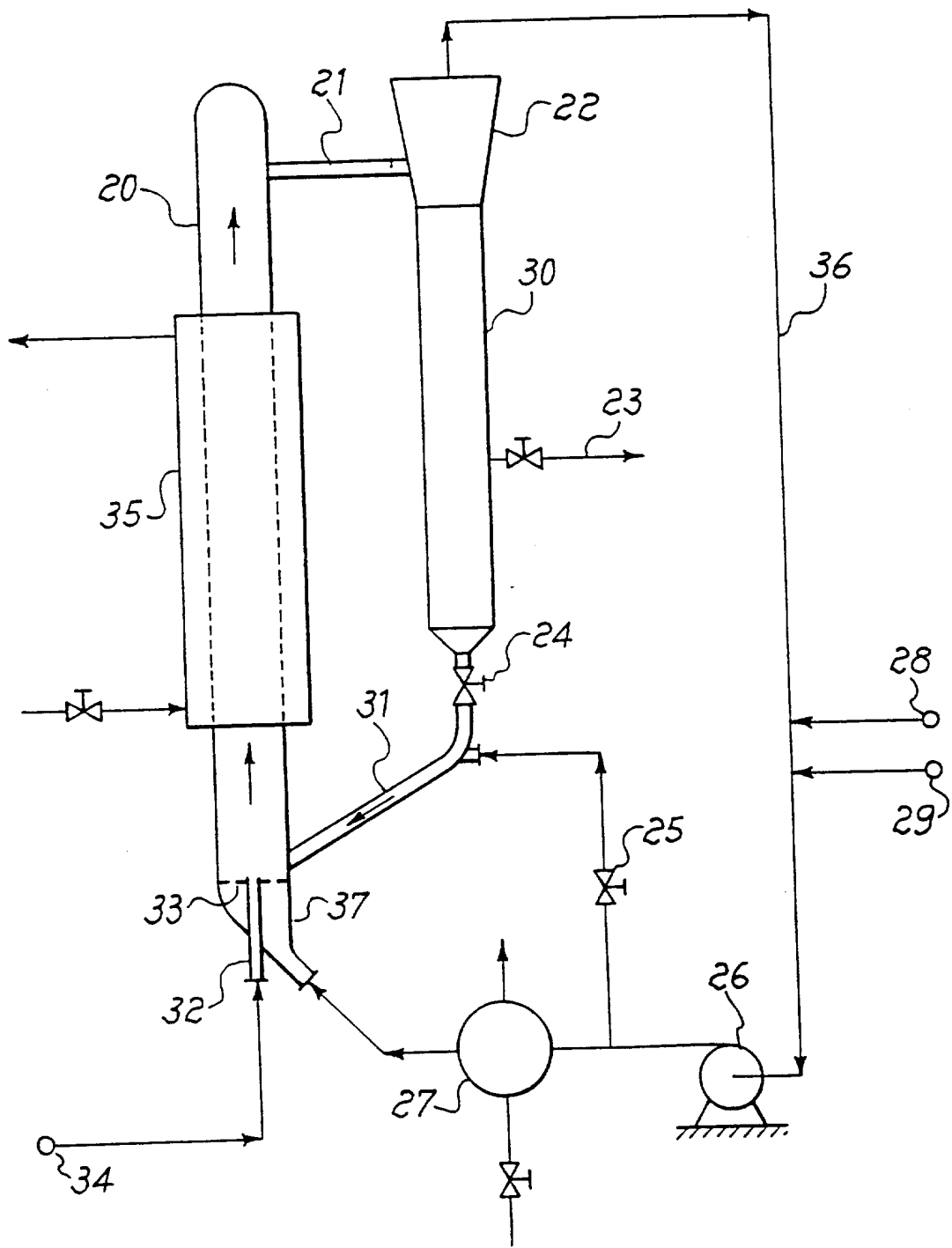


图 2

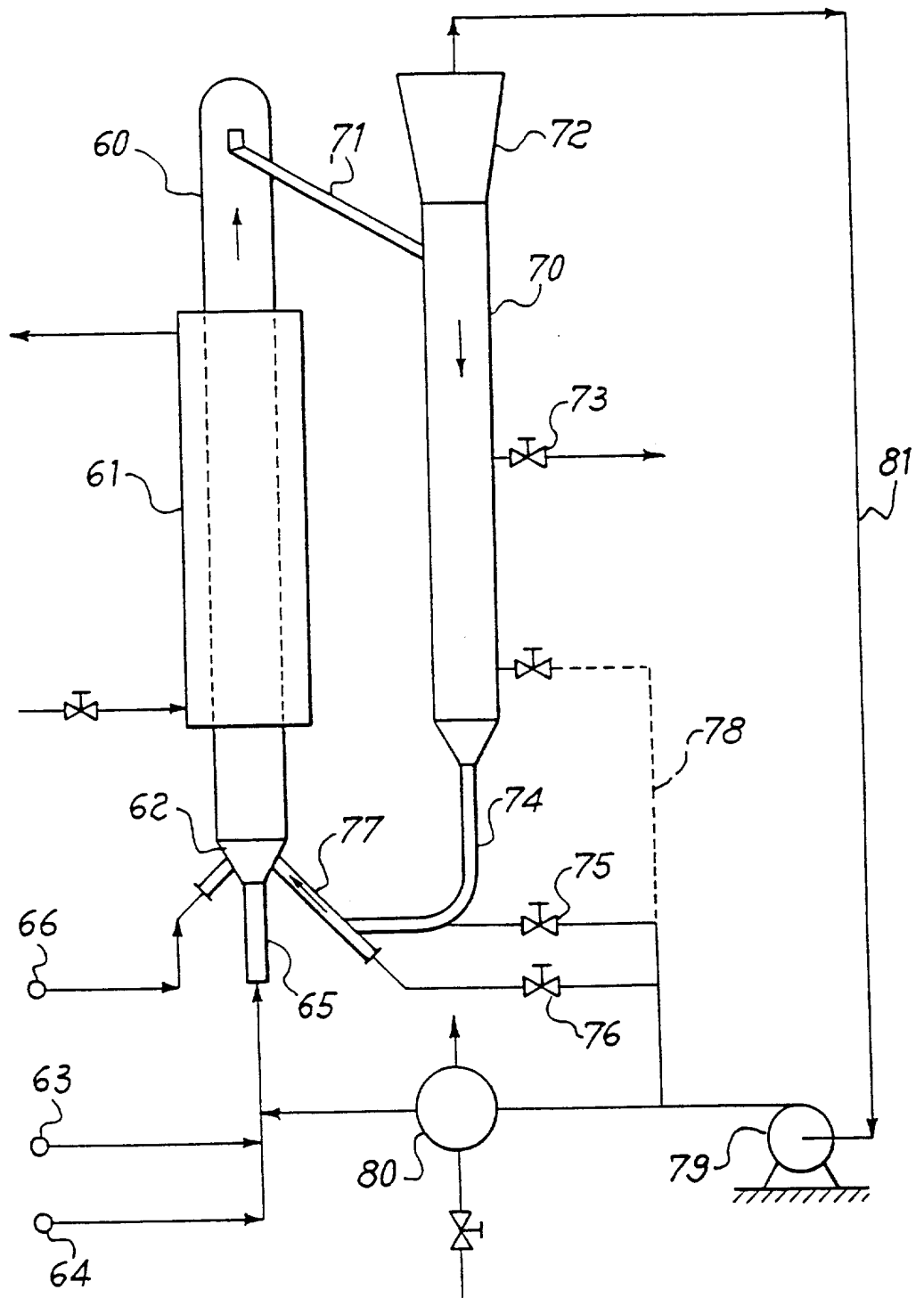


图 3