



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101802019 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 200880102112. 0

C08F 210/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 06

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/964, 925 2007. 08. 16 US

CN 1307597 A, 2001. 08. 08, 38 页, “使用催化剂 A 至 D 的聚合方法”, 表 1, 实施例 1-21D.

CN 1307597 A, 2001. 08. 08, 38 页, “使用催化剂 A 至 D 的聚合方法”, 表 1, 实施例 1-21D.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 05

US 20050148742 A1, 2005. 07. 07, 说明书第 21 段.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2008/009435 2008. 08. 06

审查员 郭耀

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/023111 EN 2009. 02. 19

(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 F · G · 斯塔科姆 A · K · 阿加皮奥

F · D · 胡赛因

(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 11038

代理人 陈宙

(51) Int. Cl.

C08F 2/00 (2006. 01)

C08F 2/34 (2006. 01)

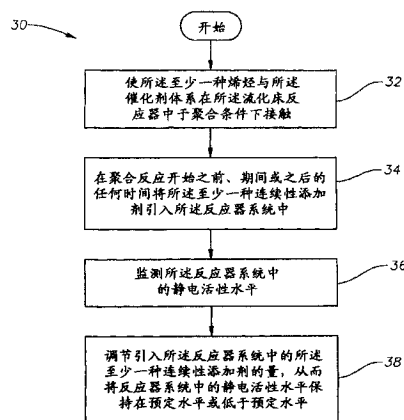
权利要求书3页 说明书18页 附图6页

(54) 发明名称

连续性添加剂及其在聚合工艺中的用途

(57) 摘要

一种一般方案的连续性添加剂包括如下的物质:当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少、防止或减轻在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平中的至少一种,条件是所述物质不是聚矾聚合物、聚合多胺、或油溶性磺酸;以及与所述物质接触的清除剂,任选地,所述清除剂使与其接触的水失效。还提供了另外的连续性添加剂、制备连续性添加剂的方法和连续性添加剂的应用。



1. 连续性添加剂,其包含如下组分的接触产物:

如下的物质:当以有效量加入到反应器系统中时其能够减少、减轻或防止在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平中的至少一种,条件是所述物质不是聚砜聚合物、聚合多胺、或油溶性磺酸,并且其中所述物质包含硬脂酸铝、双硬脂酸铝、油酸铝和硬脂酸氧代铝中的至少一种;和

与所述物质接触的清除剂,其中所述清除剂包含第 12 或 13 族元素,并且其存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计 0.25-5.00 摩尔清除剂,

其中所述物质和所述清除剂在聚合反应器外彼此接触以形成所述连续性添加剂。

2. 权利要求 1 的连续性添加剂,其中所述清除剂包括烷基铝。

3. 权利要求 1 的连续性添加剂,其中所述清除剂包括三乙基铝。

4. 权利要求 1-3 任一项的连续性添加剂,其中所述清除剂包括还原剂。

5. 权利要求 1-3 任一项的连续性添加剂,其中所述清除剂与所述物质接触时在该清除剂与该物质之间很少或没有发生反应,使得低于 15% 的连续性添加剂与清除剂反应。

6. 连续性添加剂,其包含如下组分的接触产物:

如下的物质:当以有效量加入到反应器系统中时其能够减少、减轻或防止在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平中的至少一种,其中所述物质包含硬脂酸铝、双硬脂酸铝、油酸铝和硬脂酸氧代铝中的至少一种;和

与所述物质接触的清除剂,所述清除剂使与其接触的水失效,其中所述清除剂包含第 12 或 13 族元素,

其中所述清除剂的存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计 0.25-1.50 摩尔清除剂,

并且其中所述物质和所述清除剂在聚合反应器外彼此接触以形成所述连续性添加剂

7. 权利要求 6 的连续性添加剂,其中所述清除剂包括烷基铝。

8. 权利要求 6 的连续性添加剂,其中所述清除剂包括三乙基铝。

9. 权利要求 6-8 任一项的连续性添加剂,其中所述清除剂包括还原剂。

10. 权利要求 6-8 任一项的连续性添加剂,其中所述清除剂与所述物质接触时在该清除剂与该物质之间很少或没有发生反应,使得低于 15% 的连续性添加剂与清除剂反应。

11. 制备连续性添加剂的方法,所述方法包括:

使清除剂、基本上非水性载体和当以有效量加入到反应器系统中时能够减少、减轻或防止在聚合反应器系统中存在的物料的结垢,结皮和静电水平中至少一种的物质接触;

测量至少所述载体中的水量,其中与所述载体接触的清除剂的量为以测量的每摩尔水计 0.25-5.00 摩尔清除剂,并且所述清除剂包含第 12 或 13 族元素;

其中所述物质不是聚砜聚合物、聚合多胺、或油溶性磺酸,并且包含硬脂酸铝、双硬脂酸铝、油酸铝和硬脂酸氧代铝中的至少一种,

并且其中所述清除剂、基本上非水性载体和所述物质的接触在聚合反应器外进行,以形成所述连续性添加剂。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述清除剂包括烷基铝。

13. 权利要求 11 的方法,其中所述清除剂包括还原剂。

14. 权利要求 11-13 任一项的方法,其中所述清除剂与所述物质接触时在该清除剂与

该物质之间很少或没有发生反应,使得低于 15%的连续性添加剂与清除剂反应。

15. 聚合工艺,所述工艺包括使如下组分在反应器系统中于聚合条件下接触:

催化剂体系;

一种或多种单体;和

至少一种连续性添加剂,

其中所述连续性添加剂包含清除剂,所述清除剂包含第 12 或 13 族元素,并且其中所述清除剂的存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计 0.25-5.00 摩尔清除剂,

其中所述连续性添加剂通过在聚合反应器外使所述清除剂与当以有效量加入到反应器系统中时能够减少、减轻或防止在聚合反应器系统中存在的物料的结垢,结皮和静电水平中至少一种的物质接触形成,其中所述物质包含硬脂酸铝、双硬脂酸铝、油酸铝和硬脂酸氧代铝中的至少一种,

并且其中将所述连续性添加剂独立于所述催化剂体系而引入到反应器系统中;

条件是所述连续性添加剂不包含有效量的聚矾聚合物、聚合多胺或油溶性磺酸。

16. 权利要求 15 的工艺,其中所述催化剂体系包括金属茂催化剂。

17. 权利要求 15 或 16 的工艺,其中所述一种或多种单体包括乙烯和任选地,己烯和/或丁烯。

18. 权利要求 15 或 16 的工艺,其中所述反应器系统包括流化床。

19. 权利要求 15 或 16 的工艺,其中所述清除剂包括烷基铝。

20. 权利要求 15 或 16 的工艺,其中所述清除剂包括还原剂。

21. 用于以减少、防止或减轻由至少一种烯烃的聚合反应产生的聚合物的结皮或结垢的量将至少一种连续性添加剂引入反应器系统的工艺,其中所述聚合反应在所述反应器系统中进行,所述反应器系统包括流化床反应器、夹带区、用于将催化剂体系引入的催化剂供给装置、至少一个用于将所述至少一种连续性添加剂独立于所述催化剂混合物而引入的连续性添加剂供给装置、用于监测所述反应器系统中的静电活性水平的机构,所述工艺包括:

使所述至少一种烯烃与所述催化剂体系在所述流化床反应器中于聚合条件下接触;

在所述聚合反应开始之前、期间或之后的某时间将所述至少一种连续性添加剂引入所述反应器系统中,其中所述连续性添加剂包含清除剂,其中所述清除剂包含第 12 或 13 族元素,并且其存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计 0.25-5.00 摩尔清除剂,并且其中所述连续性添加剂通过在聚合反应器外使所述清除剂与当以有效量加入到反应器系统中时能够减少、减轻或防止在聚合反应器系统中存在的物料的结垢,结皮和静电水平中至少一种的物质接触形成,其中所述物质包含硬脂酸铝、双硬脂酸铝、油酸铝和硬脂酸氧代铝中的至少一种,

并且其中将所述连续性添加剂独立于所述催化剂体系而引入到反应器系统中;

监测所述夹带区中的静电活性水平;和

调节引入所述反应器系统中的所述至少一种连续性添加剂的量,从而将反应器系统中的静电活性水平保持在预定水平或低于预定水平。

22. 权利要求 21 的工艺,其中所述催化剂体系包括金属茂和/或常规过渡金属催化剂。

23. 权利要求 21 或 22 的工艺,其中所述工艺包括气相工艺。

24. 权利要求 21 或 22 的工艺,其中连续产生所述聚合物。
25. 权利要求 21 或 22 的工艺,其中所述至少一种烯烃包括乙烯或乙烯和己烯和 / 或丁烯。
26. 权利要求 21 的工艺,其中所述清除剂的存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计 0.25-1.50 摩尔清除剂。
27. 权利要求 1 或 6 的连续性添加剂,其中与在不曾接触所述清除剂的连续性添加剂存在于类似条件下聚合的催化剂或催化剂体系相比,所述催化剂或催化剂体系显示催化剂生产率提高至少 20%。
28. 权利要求 1 或 6 的连续性添加剂,其中与在不曾接触所述清除剂的连续性添加剂存在于类似条件下聚合的催化剂或催化剂体系相比,所述催化剂或催化剂体系显示催化剂生产率提高至少 30%。
29. 权利要求 1 的连续性添加剂,其中所述清除剂的存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计 0.25-1.50 摩尔清除剂。
30. 权利要求 11 的方法,其进一步包括测量至少所述载体中的水量,其中与所述载体接触的清除剂的量为以测量的每摩尔水计 0.25-1.5 摩尔清除剂。
31. 权利要求 15 的工艺,其中所述清除剂的存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计 0.25-1.50 摩尔清除剂。
32. 权利要求 11 的方法,其中与在不曾接触所述清除剂的连续性添加剂存在于类似条件下聚合的催化剂或催化剂体系相比,所述催化剂或催化剂体系显示催化剂生产率提高至少 20%。
33. 权利要求 15 或 21 的工艺,其中与在不曾接触所述清除剂的连续性添加剂存在于类似条件下聚合的催化剂或催化剂体系相比,所述催化剂或催化剂体系显示催化剂生产率提高至少 20%。

连续性添加剂及其在聚合工艺中的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 8 月 16 日提交的 60/964,925 的权益,其公开内容通过引用全部并入。

发明领域

[0003] 本发明涉及用于聚烯烃生产的连续性添加剂 (continuity additive),更具体地,本发明涉及连续性添加剂及其在聚合工艺中的用途。

背景技术

[0004] 结皮和结块多年以来是工业聚烯烃生产反应器中的问题。在气相反应器中,该问题的特征一般在于在反应器壁上形成固体聚合物块。这些固体聚合物块(例如结皮)最终从壁上掉下并落入到反应段中,在那里它们干扰流化,阻塞产品出料口,堵塞分布板,并且通常迫使反应器停车以便清洗,这些事件中的任何一个可以被称为“中断事件”,其通常是聚合反应器的连续操作中的一种中断。术语“结皮、结块和/或结垢”虽然在本文中同义使用,但是可以描述类似问题的不同表现,在每一情况下它们都会导致反应器中断事件。

[0005] 在气相反应器中存在至少两种不同形式的结皮。根据它们在反应器中形成的部位,将这两种形式(或类型)的结皮描述为壁结皮或拱顶结皮(dome sheets)。壁结皮在反应段的壁(一般地垂直部分)上形成。拱顶结皮在反应器中高得多地形成于拱顶的锥体部分上或反应器顶部的半球形头上(例如参见图 4)。

[0006] 当用齐格勒-纳塔催化剂发生结皮时,它通常在反应器的下部发生,称为壁结皮。齐格勒-纳塔催化剂能够形成拱顶结皮,但很少发生。然而,在金属茂催化剂的情况下,结皮可能在任一处或这两处发生:壁结皮和拱顶结皮。

[0007] 在金属茂催化剂体系的情况下,拱顶结皮是特别麻烦的。一般将典型的金属茂化合物描述为金属络合物,其含有一个或多个与选自元素周期表第 4、5 或 6 族或选自镧系和锆系的过渡金属络合的配体、通常是环戊二烯基衍生的配体。

[0008] 在金属茂催化剂的情况下使得难以控制结皮的一个特征是它们不可预测的静电倾向性。例如,EP 0811638A2 将金属茂催化剂描述为表现出突然的无规律的静电荷行为,其会在长期的稳定行为之后出现。

[0009] 由于与使用金属茂催化剂有关的反应器中断问题,已经提出多种技术以改进反应器可操作性。例如,美国专利 5,283,218 论述了用于制备具有减低的结垢倾向性和更好的可操作性的金属茂催化剂体系的多种担载工序或方法,该专利公开金属茂催化剂的预聚合。美国专利 5,332,706 和 5,473,028 公开用于通过“初期浸渍”形成催化剂的特定技术。美国专利 5,427,991 和 5,643,847 公开非配位阴离子活化剂与载体的化学结合。美国专利 5,492,975 公开聚合物结合的金属茂催化剂体系。美国专利 5,661,095 公开将金属茂催化剂担载于烯烃和不饱和硅烷的共聚物上。WO 97/06186 公开在金属茂催化剂本身形成之后除去无机和有机杂质。WO 97/15602 公开容易担载的金属络合物。WO 97/27224 公开在具

有至少一个末端双键的不饱和有机化合物的存在下形成担载的过渡金属化合物。美国专利 7, 205, 363 和 W02005/003184 公开使用某些连续性添加剂连同金属茂催化剂从而改进反应器可操作性。

[0010] 其他人已经论述了用于改进采用金属茂催化剂和常规齐格勒-纳塔催化剂的反应器连续性的不同工艺改造。例如, W0 97/14721 公开通过将惰性烃加入到反应器中而抑制会引起结皮的细料。美国专利 5, 627, 243 公开用于流化床气相反应器的分布板。W0 96/08520 公开避免将清除剂引入到反应器中。美国专利 5, 461, 123 公开使用声波减少结皮。美国专利 5, 066, 736 和 EP-A10549252 公开将活性阻滞剂引入到反应器中以减少聚集体。美国专利 5, 610, 244 公开在床上方将补充单体直接供入反应器中以避免结垢并改进聚合物质量。美国专利 5, 126, 414 公开了包括低聚物清除体系以便减少分布板结垢和提供不含凝胶的聚合物。存在多种其他已知的用于改进可操作性的方法, 包括涂布聚合设备、控制聚合速率(尤其在启动时)、以及改装反应器设计和将各种试剂注入到反应器中。

[0011] 关于将各种试剂注入到反应器内, 使用抗静电剂作为工艺“连续性添加剂”看来似乎有前景并且已经成为多篇出版物的主题。例如, EP 0453116A1 公开将抗静电剂引入反应器中以减少结皮和聚集体的量。美国专利 4, 012, 574 公开将具有全氟烷基的表面活性化合物加入到反应器中以减少结垢。W0 96/11961 公开作为担载催化剂体系的组分的用于减少气相、淤浆相或液相聚合工艺中的结垢和结皮的抗静电剂。美国专利 5, 034, 480 和 5, 034, 481 公开常规齐格勒-纳塔钛催化剂与抗静电剂的反应产物, 从而生产超高分子量乙烯聚合物。例如, W0 97/46599 公开可溶性金属茂催化剂在采用可溶性金属茂催化剂的气相工艺中的应用, 其中将所述可溶性金属茂催化剂供入聚合反应器的贫区以生产有规立构聚合物。W0 97/46599 还公开催化剂原料流可以含有抗结垢剂或抗静电剂例如 **ATMER® 163**(可购自 ICI Specialty Chemicals, Baltimore, Md.)。另外参见美国专利 7, 205, 363 和 W02005/003184。

[0012] 然而, 已经观察到向反应器中加入连续性添加剂有时导致降低的催化剂生产率。

[0013] 概述

[0014] 本发明宽泛地涉及多种连续性添加剂和制备这些连续性添加剂的方法。本发明还宽泛地涉及多种可以使用所述连续性添加剂的系统和方法。

[0015] 根据一种一般方案的连续性添加剂包括特征如下的物质: 当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种, 条件是所述物质不是聚砜聚合物、聚合多胺、或油溶性磺酸; 和与所述物质混合的清除剂, 任选地, 所述清除剂使与其接触的水失效(neutralizing)。

[0016] 根据另一种一般方案的连续性添加剂包括特征如下的物质: 当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平中的至少一种; 和与所述物质混合的清除剂, 任选地, 所述清除剂使与其接触的水失效, 其中所述清除剂的存在量为以所述连续性添加剂中的每摩尔水计约 0.25- 约 5.0 摩尔清除剂。

[0017] 根据一种一般方案的制备连续性添加剂的方法包括使清除剂与基本上非水性载体接触, 所述清除剂使与其接触的水失效, 其中所述连续性添加剂还包含如下物质, 该物质的特征在于当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种。

[0018] 根据另一种一般方案的聚合工艺包括使催化剂体系、至少一种单体和至少一种连续性添加剂在反应器系统中于聚合条件下接触,其中所述连续性添加剂包含清除剂,所述清除剂任选地使所述连续性添加剂中的水失效;其中所述连续性添加剂的特征在于,当以有效量加入到反应器系统中时其能够减少、防止或减轻在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平中的至少一种,条件是所述连续性添加剂不包含有效量的聚砜聚合物、聚合多胺、或油溶性磺酸。

[0019] 用于以减少、防止或减轻由至少一种烯烃的聚合反应产生的聚合物的结皮或结垢的量将至少一种连续性添加剂引入反应器系统的工艺,其中所述聚合反应在所述反应器系统中进行,所述反应器系统包括流化床反应器、夹带区、用于将能够生产所述聚合物的催化剂体系引入的催化剂供给装置、至少一个用于将所述至少一种连续性添加剂独立于所述催化剂混合物而引入的连续性添加剂供给装置、用于监测所述反应器系统中的静电活性水平的机构,根据一种一般方案的工艺包括使所述至少一种烯烃与所述催化剂体系在所述流化床反应器中于聚合条件下接触;在所述聚合反应开始之前、期间或之后的某时间将所述至少一种连续性添加剂引入所述反应器系统中,其中所述连续性添加剂包含清除剂,所述清除剂任选地使所述连续性添加剂中的水失效;监测所述夹带区中的静电活性水平;以及调节引入所述反应器系统中的所述至少一种连续性添加剂的量,从而将反应器系统中的静电活性水平保持在预定水平或低于预定水平。

[0020] 附图简要说明

[0021] 图 1 为本发明某些实施方案的一般方法、系统和 / 或设备的图示。

[0022] 图 2 为本发明某些实施方案的一般方法、系统和 / 或设备的图示。

[0023] 图 3 为本发明某些实施方案的一般方法、系统和 / 或设备的图示。

[0024] 图 4 为说明在气相聚合反应器系统中实施的本发明某些实施方案的一般方法、系统和 / 或设备的图示。

[0025] 图 5 为说明在气相聚合反应器系统中实施的本发明某些实施方案的一般方法、系统和 / 或设备的另一图示。

[0026] 图 6 为说明在液相聚合反应器系统中实施的本发明某些实施方案的一般方法、系统和 / 或设备的另一图示。

[0027] 图 7 为说明在其中加入和未加入清除剂的连续性添加剂的存在下进行的聚合工艺的可操作性趋势的图表。

[0028] 详述

[0029] 在本发明的化合物、组分、组合物和 / 或方法得到公开和描述之前,应当理解除非另有指示,本发明不限于特定的化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配体、金属茂结构等等,因为这些可以变化,除非另作说明。另外应当理解本文使用的术语只是为了描述具体的实施方案而非意图是限制性的。

[0030] 另外必须注意,说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一”、“一种(个)”和“所述(该)”包括复数对象,除非另作说明。因此,例如,如同在“被离去基团取代的”结构部分中那样提及“离去基团”包括多于一个离去基团,以至于该结构部分可能被两个或更多个所述基团取代。类似地,如同在“被卤素原子取代的”结构部分中那样提及“卤素原子”包括多于一个卤素原子,以至于该结构部分可能被两个或更多个卤素原子取代。提及“取代

基”包括一个或多个取代基,提及“配体”包括一个或多个配体,等等。

[0031] 根据本发明一般地涉及改进的连续性添加剂及其制备方法和在聚合工艺中使用所述连续性添加剂的方法。

[0032] 根据本发明一种实施方案的连续性添加剂可以一般地描述成包含特征如下的物质:当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种,条件是所述物质不是聚砜聚合物、聚合多胺、或油溶性磺酸,以及与所述物质混合的清除剂,任选地,所述清除剂使与其接触的水失效(neutralizing)。

[0033] 本发明另一实施方案的连续性添加剂可以一般地描述成包含特征如下的物质:当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少、防止或减轻在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种,以及与所述物质混合的清除剂,任选地,所述清除剂使与其接触的水失效。所述清除剂的存在量可以是以所述连续性添加剂中的每摩尔水计约 0.25-约 5.0 摩尔清除剂,优选地,如在向其中加入所述清除剂之前测定的。

[0034] 例如可以参照图 1 描述制备连续性添加剂的一般方法 10,其中在操作 12 中使清除剂与基本上非水性载体例如油、烃等接触,所述清除剂失与其接触的水失效。

[0035] 本文使用的非水性包括基本上不含水的液体。例如,基本上不含水是指任何含有 250ppm 水或更少、作为选择 100ppm 水或更少、作为选择 50ppm 水或更少、作为选择 25ppm 水或更少、作为选择 5ppm 水或更少、作为选择 1ppm 水或更少的任何液体载体。一些实施方案中,本文使用的非水性是指任何无水的液体。

[0036] 所述非水性液体载体应当一般能够用催化剂组分和 / 或连续性添加剂或输送到反应器系统的其他添加剂形成淤浆。通常,该非水性液体载体为矿物油。矿物油是液体石油衍生物。它一般例如由链烷烃(通常 $C_{15}-C_{40}$)和环烷烃构成。然而,任何烃液体或其他适合的液体应当大体上适用于本文所述的实施方案。

[0037] 成品连续性添加剂还包含如下物质,该物质的特征在于当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种。

[0038] 例如可以参照图 2 描述一般聚合工艺 20,其中在操作 22 中使下列组分在反应器系统中于聚合条件下接触:催化剂体系、至少一种单体和至少一种连续性添加剂。所述连续性添加剂可以包含使该连续性添加剂中的水失效的清除剂。优选地,所述连续性添加剂的特征在于,当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种,条件是所述连续性添加剂不包含有效量的聚砜聚合物、聚合多胺、或油溶性磺酸。

[0039] 例如可以参照图 3 描述用于以防止或逆转由至少一种烯烃的聚合反应产生的聚合物结皮或结垢的量将至少一种连续性添加剂引入反应器系统的一般工艺 30,其中所述聚合反应在所述反应器系统中进行,所述反应器系统包括流化床反应器、用于将能够生产所述聚合物的催化剂体系引入的催化剂供给装置、至少一个用于将所述至少一种连续性添加剂独立于所述催化剂混合物而引入的连续性添加剂供给装置、用于监测所述反应器系统中的静电活性水平的机构。在操作 32 中,使所述至少一种烯烃与所述催化剂体系在所述流化

床反应器中于聚合条件下接触。在操作 34 中,在所述聚合反应开始之前、期间或之后的某时间将所述至少一种连续性添加剂引入所述反应器系统中,其中所述连续性添加剂包含使该连续性添加剂中的水失效的清除剂。在操作 36 中,监测所述反应器系统中的静电活性水平。在操作 38 中,调节引入所述反应器系统中的所述至少一种连续性添加剂的量,从而将反应器系统中的静电活性水平保持在预定水平或低于预定水平。

[0040] 在下面描述连续性添加剂及其制备和使用方法、包括适合它们的特定设备的更多细节,而且特别地以与本文所述的这些和其他一般优选的方案的各种组合考虑下述细节中的每一个。

[0041] 虽然本发明适用于气相聚烯烃生产,但是本文的宽泛概念和教导也适用于许多类型的工艺,包括但不限于气相、气/固相、液/固相、气/液相、和气/液/固相催化剂反应器系统、包括聚合的催化剂反应器系统;气相、气/固相、液/固相、气/液相、和气/液/固相间歇进料制备系统;等等。

[0042] 为了读者容易理解,以及为了将本发明的各种实施方案置于上下文中,以下说明中的大部分应当是就工业气相聚乙烯生产系统而言提供的。应当记住这只是为了非限制性的举例。

[0043] 因此,使用本文所述的物料和方法可产生的连续性添加剂可用于任何反应工艺,包括聚合工艺例如气相、溶液、淤浆和高压工艺。本发明一方面产生连续性添加剂,其在对催化剂生产率或者与常规技术相比改善的催化剂活性产生最小影响的情况下通过减少结皮和/或结垢而产生更好的反应器可操作性。

[0044] 连续性添加剂

[0045] 连续性添加剂或者一些实施方案中的至少一种连续性添加剂为如下的试剂(或添加剂或助剂):将其引入烯烃聚合反应工艺从而改变该反应,例如防止结皮、减少摩擦等。在本文所述的实施方案的任何一个中,所述连续性添加剂可以包含如下所述的两种或更多种化合物或试剂。该试剂可以是淤浆或悬浮液形式,其除了传统的活性物质以外还任选地包含一些类型的清除剂,所述清除剂已经加入到该试剂中从而例如使其中的水失效。本文使用的“失效”是指所述清除剂与诸如水的催化剂毒物反应以致催化剂生产率没有受到不利影响的能力。此处使用的“不利影响”是指如从预定水平测定的,催化剂生产率损失 1%或更多,作为选择 5%或更多,作为选择 10%或更多,作为选择 15%或更多,作为选择 20%或更多,作为选择 25%或更多,作为选择 30%或更多。

[0046] 通常将所述试剂称为连续性添加剂,因为它通过防止诸如结皮、结块等的中断事件而促进连续反应过程。连续性添加剂的同义词包括抗静电剂、抗结垢剂和抗结皮剂。

[0047] 根据一种优选实施方案的连续性添加剂包含特征如下的物质:当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少、防止或减轻在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种。清除剂与所述物质混合,该清除剂使与其接触的水失效(neutralizing)。

[0048] 根据另一优选实施方案的连续性添加剂包含特征如下的物质:当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少、防止或减轻在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平(static level)中的至少一种。清除剂可以与所述连续性添加剂接触,该清除剂使与其接触的水失效。所述清除剂的存在量可以是以所述连续性添加剂中的每摩尔水计约

0.25- 约 5.0 摩尔清除剂,优选地,如在向其中加入所述清除剂之前测定的。注意可以加入更高和更低量的清除剂。一类实施方案中,与所述载体接触的清除剂的量为以测量的每摩尔水计约 0.5- 约 2.5 摩尔清除剂。另一类实施方案中,与载体接触的清除剂的量为以测量的每摩尔水计约 0.8- 约 1.50 摩尔清除剂。

[0049] 在某些实施方案中,清除剂的存在量不超过使所述连续性添加剂中的水失效所需的大约量,以便使清除剂对连续性添加剂中的活性物质和 / 或对反应器系统中的反应的任何潜在干扰减到最少。

[0050] 在典型的实施方案中,当以上述量引入清除剂时,与不含清除剂的另外相同的连续性添加剂相比,具有清除剂的连续性添加剂对催化剂生产率具有较小的影响。如同在下文实施例 1 中看出的那样,与没有清除剂存在的同样连续性添加剂相比,通过使用以连续性添加剂中的每摩尔水计 1.25 摩尔烷基清除剂添加具有清除剂的双硬脂酸铝连续性添加剂,试验结果甚至显示催化剂生产率 (XCAT™ EZ 100 金属茂催化剂 (出自 Univation Technologies, Houston, TX, USA)) 提高 15-30%。对于本文提供的物料的各种组合可以预期类似的结果。

[0051] 试验结果也表明,具有清除剂的连续性添加剂在减轻中断事件方面与不含清除剂的另外相同的连续性添加剂大致一样有效。

[0052] 在一类实施方案中,适合用于本发明各种实施方案的连续性添加剂可以包含一种或多种选自烷氧基化胺和羧酸盐的化合物。

[0053] 乙氧基化硬脂胺可从 ICI 及其分支机构购得并以商品名 ATMER163 供应。另一种活性物质可从 Ciba Chemical Company 购得并以商品名 AS 990 供应。

[0054] 其他包括硬脂酸铝、双硬脂酸铝、油酸铝和硬脂酸氧代铝 (oxolaluminum stearate)。另外的在商业上以商品名 OCTASTAT 和 STADIS 供应以及可能在美国专利 5,026,795 中得到描述,其可得自 OctelStarreon,也称为 Innospec Inc。

[0055] 在其它实施方案中,所述连续性添加剂可以包含聚砜、聚合多胺和 (任选油溶性的) 磺酸。

[0056] 在另一类实施方案中,所述连续性添加剂可以包含两种或更多种上述物质的混合物。这些混合物可以包括:烷氧基化胺和羧酸盐;或者烷氧基化胺和聚砜;或者烷氧基化胺和聚合多胺;或者烷氧基化胺和磺酸;或者羧酸盐和聚砜;或者羧酸盐和聚合多胺;或者羧酸盐和磺酸;或者聚砜和聚合多胺;或者聚砜和磺酸;或者聚合多胺和磺酸。另外设想的是烷氧基化胺、羧酸盐和聚砜;或者烷氧基化胺、聚合多胺和磺酸;或者羧酸盐、聚砜和聚合多胺;或者羧酸盐、磺酸和聚砜;烷氧基化胺、羧酸盐和聚合多胺;烷氧基化胺、羧酸盐和磺酸;烷氧基化胺、聚砜和磺酸;烷氧基化胺、聚合多胺和聚砜;聚砜、聚合多胺和磺酸;羧酸盐、聚合多胺和磺酸。同样设想这些连续性添加剂中三种或四种或更多种的组合。这些组合可以以 10 : 90-90 : 10、或 25 : 75-75 : 25、或 40 : 60-60 : 40、或 50 : 50 的比率合并,或者在三种连续性添加剂的情况下,以 10 : 10 : 80-80 : 10 : 10 或 10 : 80 : 10 的比率合并。

[0057] 用于本发明实施方案的另一种连续性添加剂包含如下组分的混合物:以混合物的 5-15wt% 的浓度存在的 1- 癸烯- 聚砜,以混合物的 5-15wt% 的浓度存在的 N- 牛油-1,3- 二氨基丙烷和表氯醇的反应产物,以混合物的 5-15wt% 的浓度存在的十二烷基苯磺酸,以及

以混合物的 60-88wt% 的浓度存在的烃溶剂, 该混合物可从 Octel Starreon 及其分支机构以商品名 OCTASTAT 3000 (还可以作为 STADIS 450 获得) 或 OCTASTAT 2000 (还可以作为 STADIS 425 获得) 购得, 它们各自可以具有与以上刚论述过的那些不同的百分比组成。

[0058] 在一类实施方案中, 常规金属茂催化剂已知对壁结皮和延伸段结皮敏感。在金属茂催化剂的情况下使用的一种特别优选的连续性添加剂包括双硬脂酸铝, 其作为淤浆连续地而且与催化剂独立地供给反应器, 从而减轻例如壁结皮和延伸段结皮。

[0059] 本文使用的清除剂可以是任何能够使水失效的水清除化合物。各种清除剂可以利用任何使水失效的机理, 例如与水形成络合物、与水反应等等。

[0060] 在一类实施方案中, “清除剂” 是任何如下的有机金属化合物, 其对氧和 / 或水和 / 或极性化合物呈反应性而且不包含催化剂组分, 例如金属茂催化剂组分、活化剂、任选的载体或者在催化剂制备中所用的残留在催化剂中或催化剂上的组分、例如甲苯、包括在催化剂制备中所用的任何有机金属化合物。清除剂化合物的非限制性实例为通式 R_nM 所表示的那些, 其中 M 为第 12 或 13 族元素, 可以相同或不同的每个 R 为取代的或未取代的、直链或支链烷基、环烷基、烷基-环烷基、芳基、或醇化物基团, 其中 n 为 2 或 3。

[0061] 在另一实施方案中, 清除剂可以是式 $AlR_{(3-a)}X_a$ 的烷基铝化合物, 其中 R 为烷基、环烷基、芳基或氢化物基团。每个烷基可以是具有 1-20 个碳原子、或者 1-10 个碳原子的直链或支链。X 为卤素或氢化物例如氯、溴或碘, 优选氯; a 为 0、1 或 2。

[0062] 具有上述式的这些化合物的说明性、但非限制性的实例可以包括, 当 M 为铝 (Al) 时, 三烷基铝例如三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三异丁基铝、三正戊基铝、三环戊基铝、三正己基铝、三-(4-甲基戊基) 铝、三-(3-甲基戊基) 铝、三环己基铝等等; 烷基铝例如二甲基乙基铝、甲基二乙基铝、乙基二甲基铝、二甲基正丙基铝、甲基二正丙基铝、二甲基异丙基铝、二甲基环己基铝、甲基乙基丙基铝等等, 芳基和烷基取代的铝, 例如三苯基铝、三对甲苯基铝、三间甲苯基铝、三对乙基铝 (tri-p-ethyl aluminum) 等等。典型清除剂的其他非限制性实例包括二烷基铝卤化物, 例如二乙基氯化铝、乙基铝二氯化物、溴化物和碘化物以及二烷基铝倍半氯化物、溴化物和碘化物; 铝醇化物和芳氧基化物例如二甲基铝甲醇盐、二甲基铝乙醇盐、二乙基铝乙醇盐、二乙基铝异丙醇盐、甲基乙基铝甲醇盐、二甲基铝 4-甲基苯酚盐、二甲基铝 3-甲基苯酚盐、二甲基铝 2,6-二异丙基苯酚盐、二甲基铝 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚盐等等。

[0063] 其中 M 为硼的说明性第 13 族元素化合物的类似列举可以有三烷基硼烷、烷基硼烷和烷基硼烷醇化物。另外对于镓和铟的类似化合物可以给出类似列举。这些列举将会与已经就铝物种提供的那些几乎相同, 因此硼烷类似物和其他第 13 族元素类似物的这些列举不必全部公开。

[0064] 典型地优选的清除剂为上述式中 M 为铝或硼的那些。第 13 族元素化合物的铝物种之中, 最常用作清除剂的是烷基铝化合物, 例如三烷基铝化合物, 最优选三乙基铝、三异丁基铝和三甲基铝。

[0065] 烷基铝化合物可以是例如三乙基铝 (TEAL)、三甲基铝 (TMAL)、三异丁基铝 (TIBAL) 和三正己基铝 (TNHAL)、以及二乙基氯化铝 (DEAC) 等。

[0066] 制备连续性添加剂的方法

[0067] 在一类实施方案中, 制备至少一种连续性添加剂的方法包括使清除剂与基本上非

水性载体接触,该基本上非水性载体可以是原料载体、具有助剂 (adjunct) 的载体、已经与由此形成连续性添加剂淤浆混合物的活性物质混合的载体、等等。不受理论束缚地,该清除剂使与其接触的水失效。所述连续性添加剂还包含如上所述的物质,该物质的特征在于当以有效量引入到反应器系统中时其能够减少、防止或减轻在聚合反应器系统中存在的物料的结垢、结皮和静电水平 (static level) 中的至少一种。

[0068] 前述方法同样良好地适用于通过改性现有的连续性添加剂产品、例如市售或已知的连续性添加剂产品或部分完成的连续性添加剂溶液而产生改性的连续性添加剂,以及在实验室中产生新的连续性添加剂。因此,在前一种情况下,可以将物料以任何顺序加入到所述载体中。

[0069] 为了提供上下文的实例,以下描述将涉及现有连续性添加剂产品的改性以产生淤浆混合物形式的新型连续性添加剂。应当记住这只是为了举例而不意味着是限制性的。

[0070] 在一类实施方案中,使所述清除剂与连续性添加剂淤浆混合物在反应器系统之外而且在接触单体和 / 或催化剂体系之前接触,由此提供清除剂使该混合物中的水失效的时间。在一种方案中,通过将清除剂与连续性添加剂和在载体中的任何附加物质混合而完成该接触。在另一方案中,通过在其被供入反应区时将清除剂加入到预制的连续性添加剂中而进行该接触。

[0071] 在另一类实施方案中,使清除剂与连续性添加剂混合物在接触催化剂和单体之前预接触。连续性添加剂混合物应当与清除剂接触足够的停留时间以确保清除剂有效地使该连续性添加剂混合物和存在的任何附加物质中的催化剂毒物例如水失效。合并清除剂和连续性添加剂混合物的合适方法包括共混、混合以及其他本领域已知的方法。不受理论束缚地,认为清除剂与连续性添加剂混合物的任何潜在催化剂毒物组分反应并使其失效。

[0072] 加入到连续性添加剂混合物中的清除剂的量可以基于该混合物以及任选地,其中任何附加物质中的含水量。在一种方案中,测定至少该连续性添加剂混合物以及任选地,其中任何附加物质中的水的量。与连续性添加剂混合物接触的清除剂的量可以是以测量的每摩尔水计约 0.25- 约 5.00 摩尔清除剂,优选地如在向其中加入所述清除剂之前测定的。在某些实施方案中,与连续性添加剂混合物接触的清除剂的量为以测量的每摩尔水计约 0.50- 约 2.50 摩尔清除剂。在另外的实施方案中,与连续性添加剂混合物接触的清除剂的量为以测定的每摩尔毒物诸如水计约 0.80- 约 1.50 摩尔清除剂。注意在其他实施方案中可以加入更高和更低量的清除剂。

[0073] 在一类实施方案中,加入到连续性添加剂混合物中的清除剂的量足够精确以便在清除剂与活性物质之间很少或没有发生反应。在一种方案中,少于约 30% 的连续性添加剂与清除剂反应,作为选择,少于约 15%。某些实施方案中,少于约 5% 的连续性添加剂与清除剂反应。作为选择,少于约 2% 的连续性添加剂与清除剂反应。

[0074] 在说明性的实施方案中,固体形式的连续性添加剂与油基载体例如矿物油共混以产生悬浮液。测定该悬浮液中水的量并且基于测定的水量计算待添加的清除剂的量。然后将清除剂共混在其中。

[0075] 确定悬浮液或淤浆中的水含量的方法是公知的并且可以利用。一种方案是 Karl Fischer 滴定法。通常, Karl Fischer 滴定基于水性介质中碘与二氧化硫之间的 Bunsen 反应:

[0076] $\text{ROH} + \text{SO}_2 + \text{R}'\text{N} \rightarrow [\text{R}'\text{NH}]\text{SO}_3\text{R} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 2\text{R}'\text{N} \rightarrow 2[\text{R}'\text{NH}]\text{I} + [\text{R}'\text{NH}]\text{SO}_4\text{R}$

[0077] [醇] [碱] [烷基亚硫酸盐][水][碘] [氢碘酸盐][烷基硫酸盐]

[0078] 醇与二氧化硫 (SO_2) 和碱反应以形成中间体烷基亚硫酸盐,其接着由碘氧化成烷基硫酸盐。该氧化反应与水反应。反应性的醇可以是甲醇或 2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、也称为二甘醇单乙醚 (DEGEE)、或者另一种适合的醇或化学品。经典的 Karl Fisher 反应物包含有害致癌物质吡啶作为碱。当今最常用的反应物不含吡啶而含有咪唑或伯胺。通常,水和碘在上述反应中以 1 : 1 比率反应。一旦所有的水反应,过量碘的存在就用伏安法通过滴定仪的指示电极测定。其以信号告知滴定终点。基于 Karl Fisher 滴定试剂(即滴定液)中的碘浓度和滴定中消耗的 Karl Fisher 试剂的量计算试样中存在的水的量。

[0079] 聚合工艺

[0080] 在上述方法和/或实施方案的每一个中,流化床系统可以包括流化床聚合反应器系统。气相聚合反应可以在流化床聚合反应器中进行,也可以在气体环境中包括固体的搅拌或桨式反应器系统(例如搅拌床系统)中形成。虽然以下论述将展示流化床系统,在其中已经发现本发明特别有利,但是应当理解与流化床系统有关而论述的涉及使用连续性添加剂和清除剂的一般概念也适合于搅拌或桨式反应器系统或者本文论述的其他系统。

[0081] 流化床一般可以包括颗粒床层,在其中干扰颗粒之间的静摩擦。在上述方法和/或实施方案的每一个中,所述流化床系统可以是开放式流化床系统或封闭式流化床系统。开放式流化床系统可以包含一种或多种流体和一种或多种类型的流态化固体颗粒而且具有一个或多个暴露于开放的不受控制的氛围的流化床表面。例如,开放式流化床系统可以是敞开容器例如敞口式釜或者间歇式反应器或平行间歇式反应器(例如微量滴定室)的敞口井(open well)。或者,所述流化床系统可以是封闭式流化床系统。封闭式流化床系统可以包含一种或多种流体和一种或多种类型的流态化颗粒,它们一般受隔板限制以至于流体和颗粒受到约束。例如,封闭式流化床系统可以包括管线(例如用于颗粒输送);再循环流化床系统,例如图 4 的流化床聚合反应器系统;其中的任何一个可以与各种民用、商用和/或工业应用相关。

[0082] 封闭式流化床系统可以与开放式流化床系统流体连通。封闭式流化床系统和开放式流化床系统之间的流体连通可以是可隔离的,例如,利用一个或多个阀门。可以配置这些隔离阀用于单向流体流动,例如卸压阀或止回阀。一般地,流化床系统(无论是开放式还是封闭式)可以由包括一个或多个隔板的制造(例如人造)边界限定。限定制造边界的一个或多个隔板一般可以由天然或非天然的材料制成。另外,一般地,流化床系统(无论是开放式还是封闭式)可以是流动系统,例如连续流动系统或半连续流动(例如间断流动)系统、间歇式系统、或半间歇式系统(有时也称为半连续系统)。在许多情况下,作为流动系统的流化床系统为封闭式流化床系统。

[0083] 流化床一般由沿与重力相反方向的气态流体的流动形成。气体在固体颗粒上的摩擦拖曳克服重力,并且使颗粒以称为流化床的流化状态悬浮。为了保持可维持的流化床,通过床层的表观气体速度必须超过流态化所需的最小流速。提高流态化气体的流速增加床层中颗粒运动的量,以及可导致有利的或有害的颗粒的混乱混合。减小流速造成对颗粒的较小拖曳,最终导致床层的崩溃。由沿垂直以外的方向流动的气体形成的流化床包括通过管

水平流动的颗粒,例如向下流动通过下降管的颗粒等等。

[0084] 流化床还可以通过振动或者搅动颗粒而形成。振动或搅动使颗粒保持在流化状态。

[0085] 概略地,用于生产树脂和其他种类聚合物的常规流化床聚合工艺如下进行:使含有一种或多种单体的气态料流在反应条件下和催化剂存在下以足够保持固体颗粒床层处于悬浮状态的速度连续通过流化床反应器。采用连续的循环,其中通过反应器中的聚合热加热循环气流,或者称为再循环料流或流化介质。将还含有未反应的气态单体的热气态料流从反应器中连续地取出、压缩、冷却并再循环到反应器中。从反应器中取出产物,并将补充单体加入到系统中,例如再循环料流或反应容器中,从而替代聚合的单体。例如参见美国专利 4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,317,036、5,352,749、5,405,922、5,436,304、5,453,471、5,462,999、5,616,661、5,668,228 和 6,689,847。一种基本的常规流化床系统 100 示于图 4 中。反应容器 110 包含反应区 112 和减速区 114。虽然包括在延伸段下方的大体上圆柱形区域的反应器构造示于图 4 中,但是也可以利用可供替代的构造,例如包括全部或部分渐缩式反应器的反应器构造。在这些构造中,流化床可以位于渐缩式反应区内,但是在充当图 4 所示更常规的反应器构造中的减速区的较大横截面积区域的下方。

[0086] 反应区 112 包括生长聚合物颗粒的床层、形成的聚合物颗粒和少量的催化剂,它们全都通过以补充进料和再循环流体形式的可聚合的和改性的气态组分(包括惰性物质)穿过反应区的连续流动而流态化。为了保持可维持的流化床,通过床层的表观气体速度必须超过流态化所需的最小流速,对于聚烯烃,该最小流速典型地为约 0.2—约 0.5ft/sec。例如,表观气体速度比用于流态化的最小流速至少高 0.2ft/sec,或者约 0.4—约 0.7ft/sec。通常,表观气体速度将会不超过 5.0ft/sec,通常不大于约 2.8ft/sec。

[0087] 启动时,一般在开始气体流动之前将微粒聚合物颗粒的床层装入反应器。这些颗粒有助于阻止当开始催化剂进料时局部“热点”的形成。它们可以与有待形成的聚合物相同或不同。不同时,它们优选作为第一产物随期望的新形成的聚合物颗粒一起取出。最终,由期望的聚合物颗粒构成的流化床代替启动床层。

[0088] 通过到达并穿过所述床层的流体再循环的高速率实现流态化,典型地为进料或补充流体速率的大约 50 倍左右。这种高的再循环速率提供维持流化床所需的必要表观气体速度。流化床具有的一般外观为由穿过床层的气体渗流所产生的独立运动颗粒的密集团块。穿过床层的压力降等于或略大于除以横截面积的床层重量。

[0089] 再次参照图 4,补充流体可以经由进料管线 111 和再循环管线 122 在位置 119 处供入。再循环料流的组成通常由气体分析仪 121 测定,补充料流的组成和用量则相应地调节以维持反应区内基本上稳态组成。可以设置气体分析仪 121 从而接收来自减速区 114 与换热器 124 之间、优选地在压缩机 130 与换热器 124 之间的位置的气体。

[0090] 为了确保完全流态化,再循环料流以及如果需要的话至少一部分补充料流可以通过再循环管线 122 返回反应器,例如在床层下方的入口 126 处。优选地,在返回位置上方存在气体分布板 128 从而帮助均匀地流化床层,并在启动之前或当系统停车时支撑固体颗粒。向上穿过床层并离开床层的料流帮助除去放热聚合反应所生成的反应热。

[0091] 流经流化床的气态料流在床层中没有反应的那部分变成再循环料流,其离开反应区 112 并进入床层上方的减速区 114,在那里大部分的夹带颗粒落回到床层上,从而减少固

体颗粒携带。

[0092] 再循环料流接着在压缩机 130 中压缩并通过换热器 124,在那里于再循环料流返回床层之前从其中除去反应热。注意换热器 124 也可以设置在压缩机 130 之前。一种说明性的换热器 124 为管壳式换热器,其中再循环气体穿过所述管。

[0093] 离开换热区的再循环料流然后在反应器底部 126 处返回反应器,从那里穿过气体分布板 128 返回流化床。优选在反应器入口处安装流体流动偏向装置 132 从而防止所含的聚合物颗粒沉降并聚集成固体块并保持被夹带或者重新夹带任何可能沉降或脱夹带(disentrained)的颗粒或液体。

[0094] 在本实施方案中,从管线 144 排出聚合物产物。虽然未示出,但是期望使任何流体与产物分离,并将流体返回反应容器 110。

[0095] 按照本发明的实施方案,聚合催化剂通过管线 148 在位置 142 处以固体或液体形式进入反应器。如果要加入一种或多种助催化剂的话,如同通常情况下那样,可以将该一种或多种助催化剂单独地引入反应区,在那里它们将与催化剂反应以形成催化活性反应产物和/或影响反应器系统中进行的反应。然而,催化剂和助催化剂可以在其引入反应区之前混合。

[0096] 可以将连续性添加剂经由适当的机构例如进料管线 148 或另一进料管线 150 原位加入到反应器系统 100 中。

[0097] 任选地,所述反应器系统可以包括传感器或探针 162 以检测静电水平及其变化。

[0098] 图 4 所示的反应器特别可用于形成聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯等。用于形成各种聚烯烃和其他反应产物的工艺条件、原料、催化剂等在引入本文的参考文献中找到。用于聚合反应的说明性工艺条件在下面列举以提供一般性指导。

[0099] 反应容器例如具有至少约 2 英尺的内径,一般大于约 10 英尺。

[0100] 气相工艺中的反应器压力可以是约 100psig(690kPa)-约 600psig(4138kPa),优选约 200psig(1379kPa)-约 400psig(2759kPa),更优选约 250psig(1724kPa)-约 350psig(2414kPa)。

[0101] 气相工艺中的反应器温度可以是约 30°C-约 120°C。在一种方案中,反应器温度为低于所生产的聚烯烃熔点小于约 40°C、30°C,更优选小于约 20°C,甚至更优选小于约 15°C。工艺可以在甚至更高的温度下运行,例如低于所生产的聚烯烃熔点小于约 10°C或 5°C。聚乙烯例如具有约 125°C-130°C的熔点。

[0102] 气相工艺中的整体温度通常为约 30°C-约 125°C。在一种方案中,反应器系统中最高温度位置处的温度为低于所生产的聚烯烃熔点小于约 30°C,更优选小于约 20°C,甚至更优选小于约 15°C。在例如图 4 所示的系统中,最高温度位置通常是在压缩机 130 的出口处。

[0103] 设想的其他气相工艺包括串联或多级聚合工艺。本发明所设想的其他气相工艺包括在美国专利 5,627,242、5,665,818 和 5,677,375、以及欧洲公布 EP-A-0794200、EP-B1-0649992、EP-A-0802202 和 EP-B-634421 中所述的那些。

[0104] 本文所述实施方案的任何一个中,气相工艺可以在冷凝模式下操作,其中将惰性可冷凝的流体引入工艺中,从而提高反应器系统的冷却能力。这些惰性可冷凝的流体称为诱导冷凝剂或 ICA。冷凝模式工艺的更多细节参见美国专利 5,342,749 和 5,436,304。

[0105] 在一种实施方案中,在本发明实施方案中利用的反应器能够生产每小时大于 500lbs (227Kg/hr) 的聚合物 - 约 175,000lbs/hr (80,000Kg/hr) 或更多的聚合物。在示例性的实施方案中,所用的反应器能够生产大于 1000lbs/hr (455Kg/hr),更优选大于 10,000lbs/hr (4540Kg/hr),甚至更优选大于 25,000lbs/hr (11,300Kg/hr),再优选大于 35,000lbs/hr (15,900Kg/hr),仍更优选大于 50,000lbs/hr (22,700Kg/hr),最优选大于 65,000lbs/hr (29,000Kg/hr) 至大于 100,000lbs/hr (45,500Kg/hr)。

[0106] 另一种说明性的流化床聚合反应器系统 200 示于图 5。如图所示,该系统 200 是再循环系统,其包括快速提升管 202、下降管 204 和再循环泵 206。单体和催化剂经由进料装置 210 加入到再循环管线 208 中。在这种类型的系统中,聚合产物主要在快速提升管 202 中形成,但是继续在整个系统中形成。在快速提升管 202 中形成的聚合物颗粒经由管线 212 传输到下降管 204 的上部入口 214。聚合物颗粒在下降管中聚集,在那里它们以密集、缓慢运动的床层向下运动。在下降管中形成的床层可以认为是流化床。微粒聚合物产物从管线 216 排出。虽然未示出,但是期望使任何流体与产物分离,并使流体返回反应器系统 200。

[0107] 较慢运动的颗粒团块,虽然就本发明实施方案而言认为是“流化的”,但是在本领域中也称为“移动床”。移动床包括在例如密相输送斗 (mass flow bin)、下降管等中的颗粒,在那里固体缓慢运动通过容器。

[0108] 搅拌床系统,虽然就本发明实施方案而言认为是“流化的”,但是包括经由元件诸如转动或运动通过床层的桨或柱塞而搅拌或搅动的床 (例如搅拌床反应器,混合机等)。其他类型的搅拌床系统可以通过转动鼓 (例如有或者没有内部折流板以增强混合)、以秋千方式运动的容器、包括应用于颗粒或其容器的超声振动的搅动等形成。

[0109] 参照图 6,按照一种方案的液相聚合系统 300,例如淤浆、悬浮或溶液反应器系统,一般包括向其中加入单体和催化剂组合物的反应容器 302,例如单体和催化剂组合物分别经由进料管线 304 和 306 加入,或者作为在加入到反应容器 302 之前合并的混合物加入。另外的物料可以经由进料管线 304、306 或另外的一条或多条进料管线供给反应容器 302。反应容器 302 通常含有液体反应介质以便溶解和 / 或悬浮聚烯烃。该液体反应介质可以由本体液体单体或者在所用聚合条件下是非反应性的惰性液体烃构成。尽管这样的惰性液体烃不需要用作催化剂组合物或该工艺所得的聚合物用的溶剂,但是它通常充当在聚合中所用的单体的溶剂。适合该目的的惰性液体烃包括异戊烷、己烷、环己烷、庚烷、苯、甲苯等。淤浆或溶液聚合系统可以利用低于大气压或高于大气压的压力以及约 40℃ - 约 300℃ 的温度。可用的液相聚合系统例如在美国专利 3,324,095 中得到描述。

[0110] 烯烃单体与催化剂组合物之间的反应性接触可以通过恒定的搅拌或搅动而维持,例如通过元件例如转动或运动通过反应容器 302 (例如搅拌反应器、混合机等) 的桨 308 或柱塞而搅拌。其他类型的液相聚合系统可以通过转动鼓 (例如有或者没有内部折流板以增强混合)、以秋千方式运动的容器、包括应用于材料或容器的超声振动的搅动等形成。

[0111] 经由出口管线 310 连续地从反应容器 302 中取出含有烯烃聚合物产物和未反应的烯烃单体的反应介质。烯烃聚合物产物通过分离器 312 分离并经由管线 314 离开系统。未反应的烯烃单体和液体反应介质经由再循环管线 316 再循环到反应容器 302 中。

[0112] 通常,例如,本文所述的反应器系统和方法可以与具有宽范围的流体性质的液体和 / 或气体组合使用,例如宽范围的粘度、密度和 / 或介电常数 (这些性质的每一个被独

立考虑或者以其两种或更多种被共同考虑)。例如,液体流体一般可以具有约 0.1cP- 约 100,000cP 的粘度,和 / 或可以具有约 0.0005g/cc³- 约 20g/cc³ 的密度和 / 或可以具有约 1- 约 100 的介电常数。本发明的许多实施方案中,本体材料为气态流体。气态流体可以例如一般具有约 0.001- 约 0.1cP 的粘度,和 / 或可以具有约 0.0005-0.1g/cc³ 的密度和 / 或可以具有约 1- 约 1.1 的介电常数。

[0113] 本体材料可以包括相对纯的气态单质(例如气态 N₂、气态 H₂、气态 O₂)。其他组分可以包括相对纯的液体、固体或气态化合物(例如液体或固体催化剂、气态单体、空气)。本发明实施方案的各种系统还可以包括气体、固体和 / 或液体的单相或多相混合物,例如包括:固体和气体的两相混合物(例如流化床系统),气体与单一类型的颗粒的混合物、气体与不同类型的颗粒(例如聚合物和催化剂颗粒)的混合物;和 / 或气体、液体和固体的三相混合物(例如加入有液体催化剂的流化床)。优选流体的具体实例在本文得到描述,包括关于本发明实施方案的方法和装置的优选应用在下文中论述的。

[0114] 对于本发明而言不狭窄地限定反应器和其他系统的操作条件。虽然对于流化床聚合反应器系统已经在上文提供了一般的操作条件,但是除了上述那些以外,流化床和非流化床系统可以具有宽范围变化的工艺条件,例如温度、压力、流体流速等。

[0115] 连续性添加剂的添加

[0116] 如同 Hagerty 等人的美国专利申请 11/011,421 中记录的连续性添加剂的添加是关于如何将连续性添加剂加入到使用金属茂基催化剂的反应器系统中的示范。有待存在于反应器中的连续性添加剂或多种连续性添加剂的总量一般将不超过 250 或 200、或 150、或 125 或 100 或 90、或 80、或 70 或 60、或 50、或 40、或 30、或 20、或 10ppm(按所生产的聚合物的每百万重量份计的份数)和 / 或基于所生产的聚合物的重量(通常表示为每单位时间的磅数或千克数),连续性添加剂的量将会为 0,或者大于 1、或 3、或 5、或 7、或 10、或 12、或 14、或 15、或 17、或 20ppm。这些下限中的任何一个可与任何上限组合。连续性添加剂的这些用量考虑了一种、两种、三种、四种或更多种连续性添加剂,反应器中的一种或两种或更多种连续性添加剂的总量将理解为来自任何来源的具有以上刚公开过的总量的添加剂。可以将连续性添加剂通过专用进料管线直接加入到反应器中,和 / 或加入到任何便利的进料流中,包括单体例如乙烯进料流、共聚单体进料流、催化剂进料管线、或再循环管线。如果使用多于一种连续性添加剂,每一种可以作为单独的进料流或者作为单独进料流或混合物的任意组合加入到反应器中。

[0117] 另外在本发明实施方案范围内的是在催化剂混合物中引入至少一种连续性添加剂,将该催化剂混合物(含有至少一种连续性添加剂)注入反应器系统中,另外地或者作为选择地经由独立于催化剂混合物的专用连续性添加剂进料管线将至少一种连续性添加剂引入反应器系统,以至于将足够浓度的至少一种连续性添加剂引入反应器中从而防止或消除反应器中断事件。可以采用这些进料方案中的任一种或两种一起。催化剂 / 连续性添加剂混合物中的连续性添加剂和经由单独的连续性添加剂进料管线加入的连续性添加剂可以相同或不同。

[0118] 如果使用连续性添加剂的组合,反应器中存在的总量可以如上所述。

[0119] 加入到反应器系统中的连续性添加剂的量可以基于静电活性测量,如 Hagerty 等人的美国专利申请 11/011,421 中公开的那样。

[0120] 另外,一类实施方案中,可以采用连续性添加剂的特定的“有效量”,如 Hagerty 等人的美国专利申请 11/011,421 中公开的那样。

[0121] 催化剂

[0122] 包括常规过渡金属催化剂和金属茂催化剂或它们的组合的所有聚合催化剂适合用于本发明工艺的实施方案。另外考虑诸如 AlCl_3 、钴、铁、钨、铬 / 氧化铬或“菲利普”催化剂之类的催化剂。还考虑双峰催化剂。以下是多种有用的聚合催化剂的非限制性论述。

[0123] 本文使用的措词“催化剂体系”包含至少一种“催化剂组分”和至少一种“活化剂”,或者至少一种助催化剂。催化剂体系还可以包含其他组分,例如载体,并且不限于单独或组合的催化剂组分和 / 或活化剂。催化剂体系可以包含如本文所述的呈任意组合的任何数目的催化剂组分,以及如本文所述的任意组合的任何活化剂。

[0124] 本文使用的措词“催化剂化合物”包括一旦经适当地活化就能够催化烯烃聚合或低聚的任何化合物,该催化剂化合物包含至少一个第 3-12 族原子、至少一个配体和任选地至少一个与其键合的离去基团。

[0125] 本文使用的措词“离去基团”是指一个或多个与催化剂组分的金属中心键合的化学结构部分,其可以通过活化剂或助催化剂从催化剂组分上夺取,从而产生对烯烃聚合或低聚呈活性的物种。活化剂在下文进一步描述。

[0126] 如同本文使用的,关于元素的周期表“族”,采用如在 CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (David R. Lide 编辑, CRC Press 81st ed. 2000) 中的周期表的“新”编号方案。

[0127] 本文使用的“烃基”包括缺少一个氢的包含碳和氢的脂族、环状、烯属、炔属和芳族基团 (即烃基团)。“亚烃基”缺少两个氢。

[0128] 本文使用的措词“杂原子”包括能够与碳键合的除了碳和氢以外的任何原子。“含杂原子的基团”是含有杂原子并且可以含有一个或多个相同或不同杂原子的烃基。一种实施方案中,含杂原子的基团是含有 1-3 个选自硼、铝、硅、锗、氮、磷、氧和硫的原子的烃基。含杂原子的基团的非限制性实例包括亚胺类、胺类、氧化物、膦类、醚类、酮类、oxoazolines 杂环、噁唑啉类和硫醚类基团。

[0129] 本文使用的“杂环”是指具有包含 1-3 个选自硼、铝、硅、锗、氮、磷、氧和硫的原子的碳骨架的环体系,除非杂原子 (非碳原子) 得到描述。

[0130] 本文使用的“烷基羧酸根”、“芳基羧酸根”和“烷基芳基羧酸根”分别是在任何位置具有羧基的烷基、芳基和烷基芳基。实例包括 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 等。

[0131] 本文使用的术语“取代”是指在该术语之后的基团具有至少一个代替任何位置上的一个或多个氢的结构部分,该结构部分选自诸如卤素基团 (例如 Cl、F、Br)、羟基、羰基、羧基、胺基、膦基、烷氧基、苯基、萘基、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基及其组合之类的基团。取代的烷基和芳基的实例包括但不限于酰基、烷基氨基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳基氨基、及其组合。

[0132] 除非另有规定,本发明的任何实施方案在这里不限于如以下在各个描述和实施例中所定义金属原子“M”的氧化态。

[0133] 可用于本发明实施方案的催化剂体系包括如本文所述的至少一种金属茂催化剂组分。金属茂催化剂化合物一般地例如在 1&2METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John

Scheirs&W.Kaminsky eds., John Wiley&Sons, Ltd. 2000) ;G.G.Hlatky in 181COORDINATIONCHEM. REV. 243-296(1999) 以及特别地,用于合成聚乙烯的金属茂催化剂化合物在 1METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377(2000) 中得到全面描述。本文所述的金属茂催化剂化合物包括“半夹心”和“全夹心”化合物,其具有一个或多个键合到至少一个第 3-12 族金属原子上的 Cp 配体(环戊二烯基和与环戊二烯基等瓣的配体)以及一个或多个键合到所述至少一个金属原子上的离去基团。下文中将这些化合物称为“金属茂”或“金属茂催化剂组分”。一种实施方案中,可以将金属茂催化剂组分担载于载体材料上,而且可以与或不与另一种催化剂组分一起担载。

[0134] Cp 配体是一个或多个环或环体系,其至少一部分包括 π 键合的体系,例如环二烯基配体和杂环类似物。该环或环体系通常包含选自第 13-16 族原子中的原子,或者组成 Cp 配体的原子选自碳、氮、氧、硅、硫、磷、锗、硼和铝及其组合,其中碳占环成员的至少 50%。或者, Cp 配体选自取代和未取代的环戊二烯基配体以及与环戊二烯基等瓣的配体,它们的非限制性实例包括环戊二烯基、茛基、茛基和其他结构。这些配体的更多非限制性实例包括环戊二烯基、环戊并茛基(cyclopentaphenanthrenyl)、茛基、茛基、茛基、八氢茛基、环辛四烯基、环戊并环十二碳烯、菲啶基(phenanthrindeny)、3,4-茛基、9-茛基、8-H-环戊并茛基、7H-二茛基、茛并[1,2-9]蒽烯、噻吩并茛基、噻吩并茛基、它们的氢化变型(例如 4,5,6,7-四氢茛基,或“H₄Ind”)、它们的取代变型、以及它们的杂环变型。

[0135] 含第 15 族原子的催化剂组分

[0136] 本发明的一个方面包括使用本文所述的所谓“含第 15 族原子”的催化剂组分作为理想的催化剂组分,单独地或者与金属茂或其他烯烃聚合催化剂组分一起使用。通常,本文提及的“含第 15 族原子的催化剂组分”包括第 3-12 族金属络合物,其中金属是 2-8 配位的,该一个或多个配位结构部分包括至少两个第 15 族原子,和至多 4 个第 15 族原子。一种实施方案中,含第 15 族原子的催化剂组分是第 4 族金属和 1-4 个配体的络合物,以至于该第 4 族金属是至少 2 配位的,该一个或多个配位结构部分包括至少两个氮。代表性的含第 15 族原子的化合物例如在 WO 99/01460、EP A10893454、EP A10894005、US 5,318,935、US 5,889,128、US 6,333,389B2 和 US 6,271,325B1 中得到公开。

[0137] 一种实施方案中,可用于本发明实施方案的含第 15 族原子的催化剂组分包括具有任意程度的烯烃聚合活性的第 4 族亚氨基-苯酚络合物、第 4 族双(酰氨)络合物和第 4 族吡啶基-酰氨络合物。

[0138] 活化剂

[0139] 本文使用的术语“活化剂”或“助催化剂”定义为担载或非担载的任何化合物或化合物组合,它们能够例如通过由催化剂组分产生阳离子物种而活化单位点催化剂化合物(例如金属茂、含第 15 族原子的催化剂)。通常,这涉及从催化剂组分的金属中心夺取至少一个离去基团(上述的式/结构中的 X 基团)。本发明实施方案的催化剂组分因此使用这些活化剂对烯烃聚合活化。这些活化剂的实施方案包括路易斯酸例如环状或低聚的聚(烷基氧化铝)和所谓非配位活化剂(“NCA”)(或者,“电离活化剂”或“化学计量活化剂”),或者任何可以将中性金属茂催化剂组分转化为具有烯烃聚合活性的金属茂阳离子物种的其他化合物。

[0140] 在本发明各种实施方案范围内的是,使用路易斯酸例如铝氧烷(例如“MAO”)、

改性铝氧烷（例如“TIBAO”）、和烷基铝化合物作为活化剂，和 / 或使用电离活化剂（中性或离子）例如四（五氟苯基）硼三（正丁基）铵和 / 或三全氟苯基硼准金属前体，从而活化本文所述的金属茂。MAO 和其它铝基活化剂在本领域中是公知的。电离活化剂在本领域中是公知的，例如由 Eugene You-Xian Chen 和 Tobin J. Marks, *Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships* 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1391-1434 (2000) 描述的。活化剂可以与载体缔合或键合，以与催化剂组分（例如金属茂）关联或者独立于催化剂组分的方式，例如由 Gregory G. Hlatky, *Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization* 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000) 描述的。

[0141] 齐格勒-纳塔催化剂

[0142] 催化剂组合物可以包含如下催化剂组分：它是（或者包括）非金属茂化合物。一种实施方案中，该催化剂组分包括齐格勒-纳塔催化剂化合物，例如在以下中得到公开的：ZIEGLER CATALYSTS 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt 和 H. H. Brintzinger 编辑, Springer-Verlag 1995)；或者 EP 103120、EP 102503、EP 0231102、EP 0703246、RE 33,683、US 4,302,565、US 5,518,973、US 5,525,678、US 5,288,933、US 5,290,745、US 5,093,415 和 US 6,562,905。此类催化剂的实例包括那些包含如下组分的催化剂：第 4、5 或 6 族过渡金属氧化物、醇化物和卤化物，或者钛、锆或钒的氧化物、醇化物和卤化物；其任选地与镁化合物、内部和 / 或外部电子供体（醇、醚、硅氧烷等）、烷基铝或烷基硼和烷基卤化物、和无机氧化物载体组合。

[0143] 常规类型的过渡金属催化剂是本领域公知的那些传统齐格勒-纳塔催化剂。常规类型的过渡金属催化剂的实例在美国专利 4,115,639、4,077,904、4,482,687、4,564,605、4,721,763、4,879,359 和 4,960,741 中得到论述。可以在本发明实施方案中使用的常规类型的过渡金属催化剂化合物包括元素周期表第 3-17 族、或第 4-12 族、或第 4-6 族的过渡金属化合物。

[0144] 这些常规类型的过渡金属催化剂可以由式 MR_x 表示，其中 M 是第 3-17 族金属、或第 4-6 族金属、或第 4 族金属，或钛；R 是卤素或烃氧基；以及 x 是金属 M 的化合价。R 的实例包括烷氧基、苯氧基、溴离子、氯离子和氟离子。其中 M 是钛的常规类型的过渡金属催化剂的实例包括 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $TiCl_3/3AlCl_3$ 和 $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ 。

[0145] 可用于本发明实施方案的基于镁 / 钛电子供体络合物的常规类型的过渡金属催化剂化合物例如在美国专利 4,302,565 和 4,302,566 中得到描述。另外考虑来源于 Mg/Ti/Cl/THF 的催化剂，它们是本领域技术人员所公知的。制备这种催化剂的一般方法的一个实例包括以下步骤：将 $TiCl_4$ 溶于 THF 中，使用 Mg 将该化合物还原为 $TiCl_3$ ，添加 $MgCl_2$ ，和除去溶剂。

[0146] 用于上述常规类型的过渡金属催化剂化合物的常规类型的助催化剂化合物可以由式 $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$ 表示，其中 M^3 是元素周期表的第 1-3 和 12-13 族的金属； M^4 是元素周期表的第 1 族金属；v 是 0-1 的数值；每个 X^2 是任何卤素；c 是 0-3 的数值；每个 R^3 是一价烃基或氢；b 是 1-4 的数值；而且其中 b-c 至少是 1。用于上述常规类型的过渡金属催化剂的其他常规类型有机金属助催化剂化合物具有式 $M^3R^3_k$ ，其中 M^3 是 IA、IIA、IIB 或 IIIA 族金属，

例如锂、钠、铍、钡、硼、铝、锌、镉和镓；k 根据 M^3 的化合价等于 1、2 或 3，该化合价又通常取决于 M^3 所属的具体的族；以及每个 R^3 可以是包括烃基和含有第 13-16 族元素如氟、铝或氧或其组合的烃基的任何一价基团。

实施例

[0147] 应当理解虽然本发明已经连同其具体实施方案得到了描述，但是前述说明意图说明而不是限制本发明的范围。其他方面、优点和改进对本发明所属领域的技术人员而言将会是显然的。

[0148] 因此，给出下列实施例以便向本领域技术人员提供如何制备和使用本发明化合物的完整公开和说明，并非意图限制本发明人认为是其发明的那些的范围。

[0149] 下列实施例中描述的聚合反应在内径 0.35 米而且床层高度 2.3 米的连续中试气相流化床反应器中进行。由聚合物颗粒构成流化床。将乙烯和氢气的气态进料流连同液体共聚单体一起在反应器床层下方引入再循环气体管线中。将己烯用作共聚单体。控制乙烯、氢气和共聚单体的各自流速从而维持固定的组成目标。控制乙烯浓度以维持恒定的乙烯分压。控制氢气以维持恒定的氢气与乙烯摩尔比。通过在线气相色谱测定所有气体的浓度从而确保再循环气体料流中相对恒定的组成。

[0150] 用纯化的氮气作为载体将固体催化剂直接注入流化床。调节其速率以维持恒定的生产速率。经由穿过反应区的补充进料和再循环气体的连续流动使生长聚合物颗粒的反应床层保持在流化状态。将 0.6-0.9m/sec 的表观气体速度用于实现这一点。在 2240kPa 的总压力下运行该反应器。在 85℃ 的恒定反应温度下运行该反应器。

[0151] 通过以与微粒产物的形成速率相等的速率取出一部分床层而将流化床维持在恒定高度 (2.3m)。产物形成速率（聚合物生产速率）为 15-25kg/h。半连续地经由一系列阀将产物取出至固定体积室内。吹扫该产物以除去夹带的烃并且用小的润湿氮气流处理以使任何痕量的残余催化剂减活。

[0152] 图 4 是这些实施例中所用的中试流化床反应器系统的代表。

[0153] 具有清除剂的连续性添加剂混合物的制备

[0154] 用上述的 Karl Fischer 法测定包含在矿物油载体中的双硬脂酸铝的淤浆连续性添加剂的湿分含量。然后，向淤浆中加入以淤浆中的每摩尔水计 1.25 摩尔作为清除剂的三乙基铝 (TEAL) 从而清除残余湿分。然后将该连续性添加剂计量加入到用 XCAT EZ 100 金属茂催化剂进行气相流化床聚乙烯聚合工艺的反应器系统中。该连续性添加剂独立于催化剂而加入。基于每小时生产的聚合物的速率将连续性添加剂混合物供给反应器系统。

[0155] 反应器操作

[0156] 用纯化的氮气作为载体将固体催化剂直接注入流化床。调节其速率以维持恒定的生产速率。经由穿过反应区的补充进料和再循环气体的连续流动使生长聚合物颗粒的反应床层保持在流化状态。将 0.6-0.9m/sec 的表现气体速度用于实现这一点。在 2240kPa 的总压力下运行该反应器。在 85℃ 的恒定反应温度下运行该反应器。

[0157] 实施例 1：

[0158] 上述聚合反应器运行下列反应条件从而使用金属茂催化剂 (XCATEZ 100) 在下列反应条件下生产熔体指数约 0.8-1.3 和密度 0.920 的膜产物：反应温度 85℃，己烯与乙烯

摩尔比为 0.009, H₂ 浓度为 791ppm。将矿物油中的连续性添加剂淤浆以基于聚合物生产速率的速率计量加入到反应器中。聚合物中的连续性添加剂浓度平均约 53ppmw。反应器平稳运行而且催化剂生产率平均为以每克催化剂计 4191 克聚合物。

[0159] 实施例 2：

[0160] 除了供给用清除剂 (TEA1) 预处理过的连续性添加剂混合物之外, 本实施例中反应器在与实施例 1 相似条件下运行。如上所述制备连续性添加剂 / 清除剂混合物。类似于实施例 1 将预处理过的连续性添加剂计量加入到反应器中。聚合物中的连续性添加剂浓度平均约 49.6ppmw。反应器平稳运行而且催化剂生产率平均为以每克催化剂计 5217 克聚合物。

[0161] 实施例 3：

[0162] 除了供给更低水平的预处理的连续性添加剂之外, 本实施例中反应器在与实施例 2 相似条件下运行。聚合物中的预处理的连续性添加剂浓度平均约 26ppmw。反应器平稳运行而且催化剂生产率提高到以每克催化剂计 5566 克聚合物。

[0163] 图 7 的图表说明这些聚合期间的可操作性趋势。结果表明, 烷基滴定 (titrated) 的添加剂在减轻结皮方面与未滴定的试样一样有效。如图所示, 当加入未滴定的连续性添加剂时催化剂生产率显著下降。

[0164] 除非另有规定, 措辞“基本上由……组成”不排除无论在本说明书中是否具体提及的其他步骤、要素或材料的存在, 只要这些步骤、要素或材料不会影响本发明的基本和新颖的特性即可, 另外它们不排除通常与所用的要素和材料有关的杂质。

[0165] 为了简短起见, 在本文中只是明确公开某些范围。然而, 从任何下限起的范围可以与任何上限组合以列举没有明确列出的范围, 以及, 从任何下限起的范围可以与任何其他下限组合以列举没有明确列出的范围, 同样地, 从任何上限起的范围可以与任何其他上限组合以列举没有明确列出的范围。另外, 即使没有明确列出, 但是在范围内包括在该范围端点之间的每一个点或个体值。因此, 每一个点或个体值可以充当与任何其他的点或个体值或者任何其他下限或上限组合的其自己的下限或上限, 从而列举没有明确列出的范围。

[0166] 所有优先权文献以允许这种引用的全部权限而全部通过引用并入本文, 而且引用的程度应使所述公开内容与本发明的描述一致。此外, 本文中引用的所有文献和资料, 包括试验规程、出版物、专利、期刊文章等, 以允许这种引用的全部权限而全部通过引用并入本文, 而且引用的程度应使所述公开内容与本发明的描述一致。

[0167] 虽然已经就若干实施方案和实施例对本发明作了描述, 但是本领域技术人员得益于本公开内容将会意识到可以设计出不偏离本文所公开的发明范围和精神的其他实施方案。

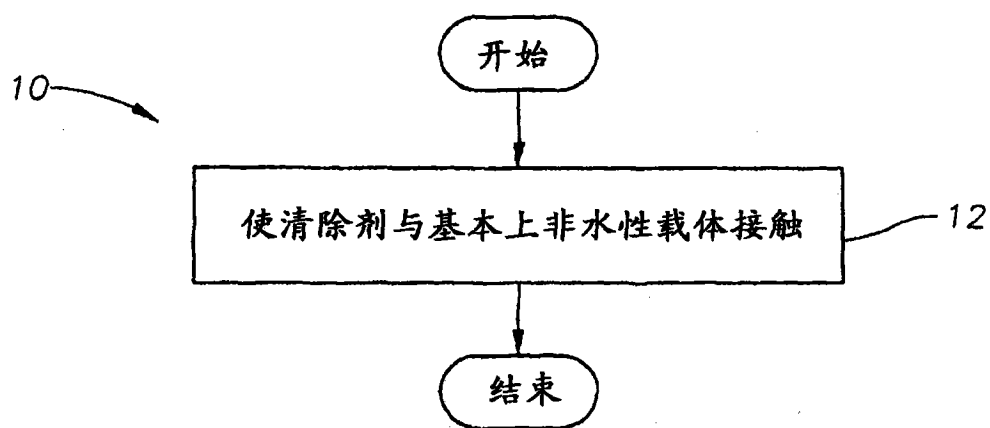


图 1

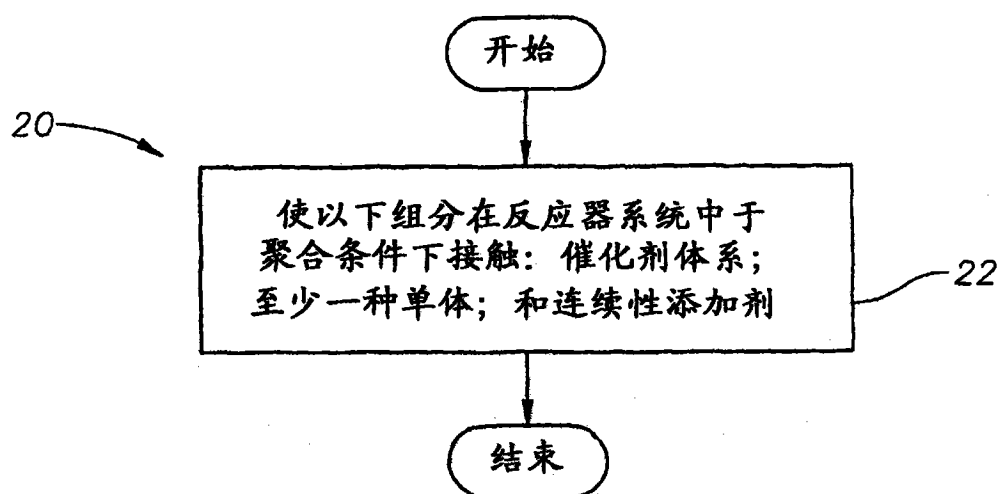


图 2

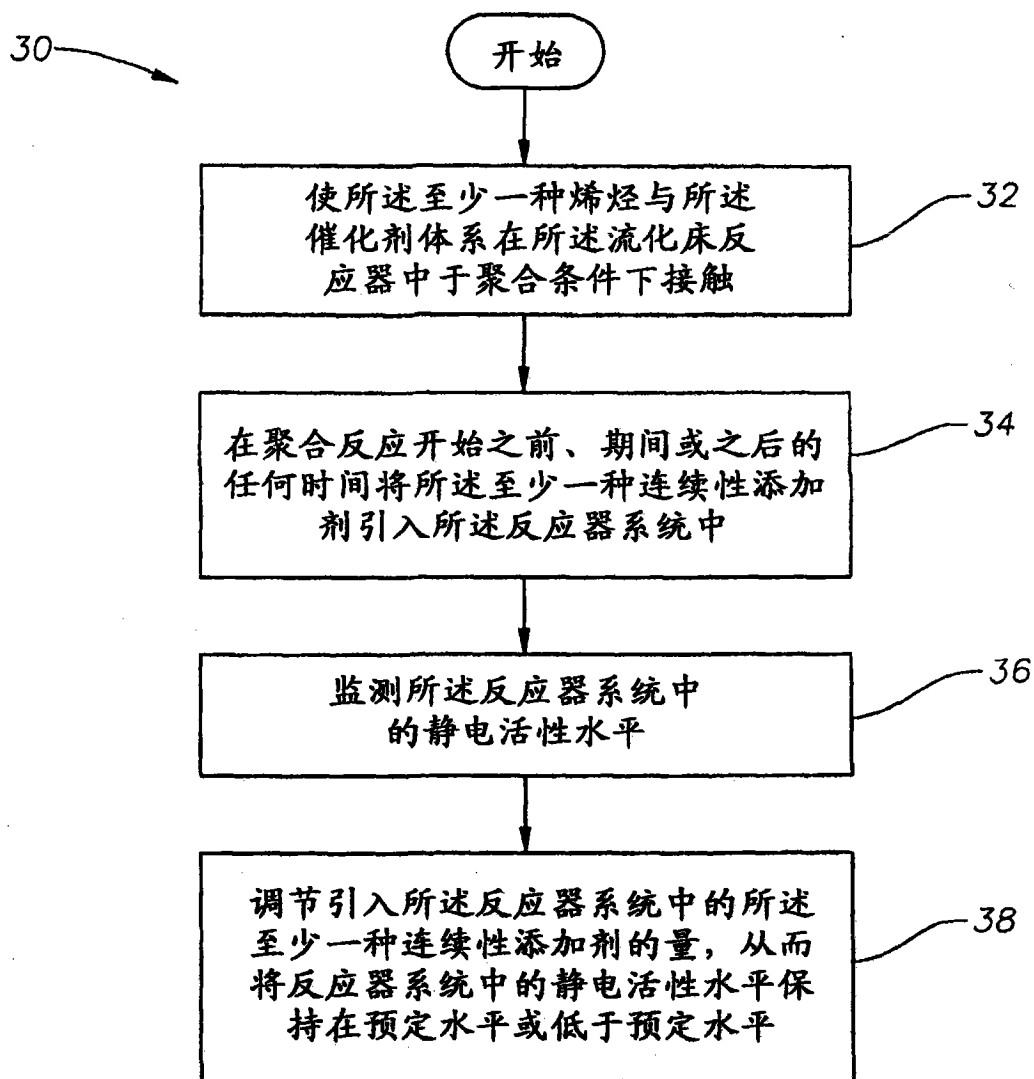


图 3

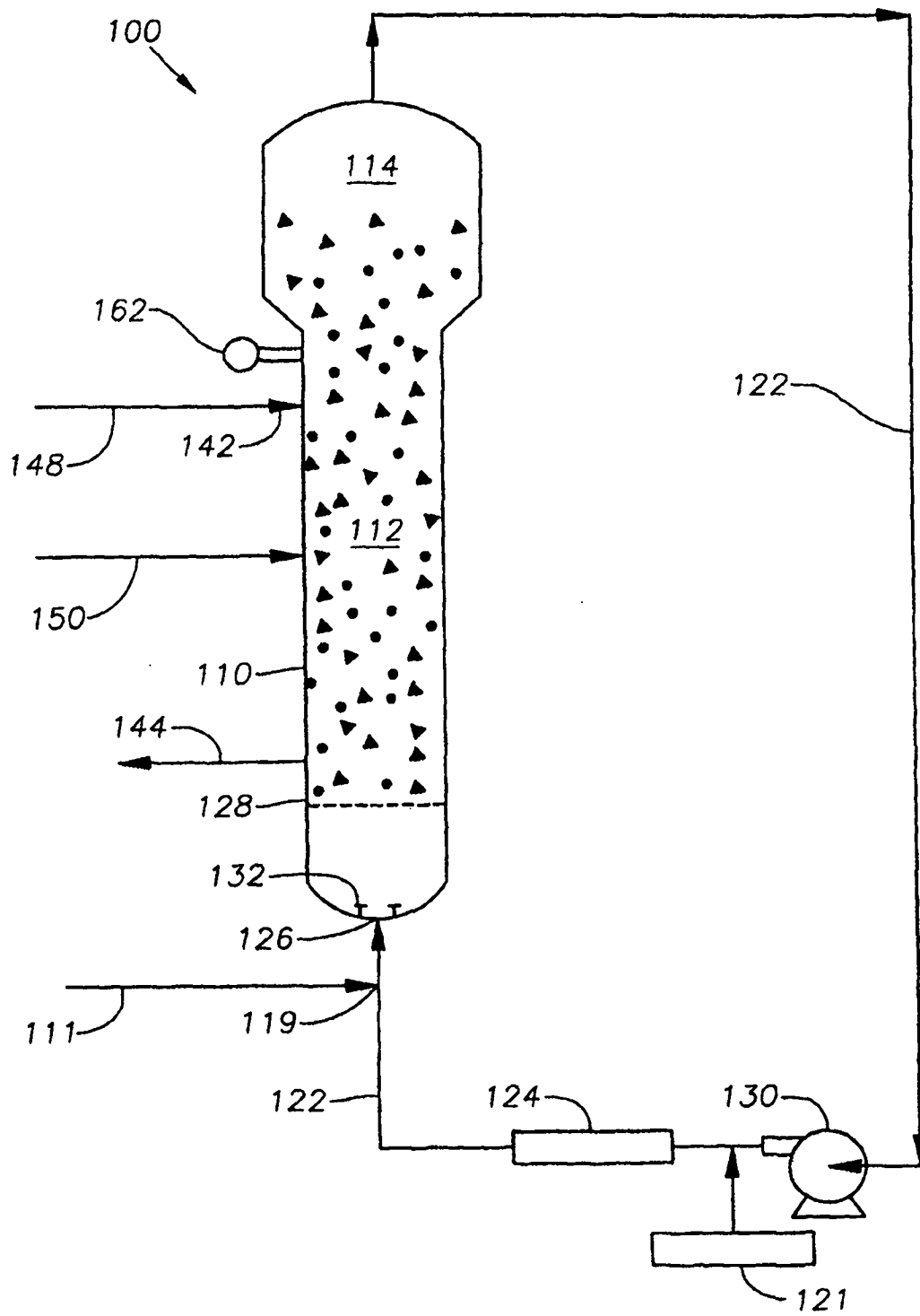


图 4

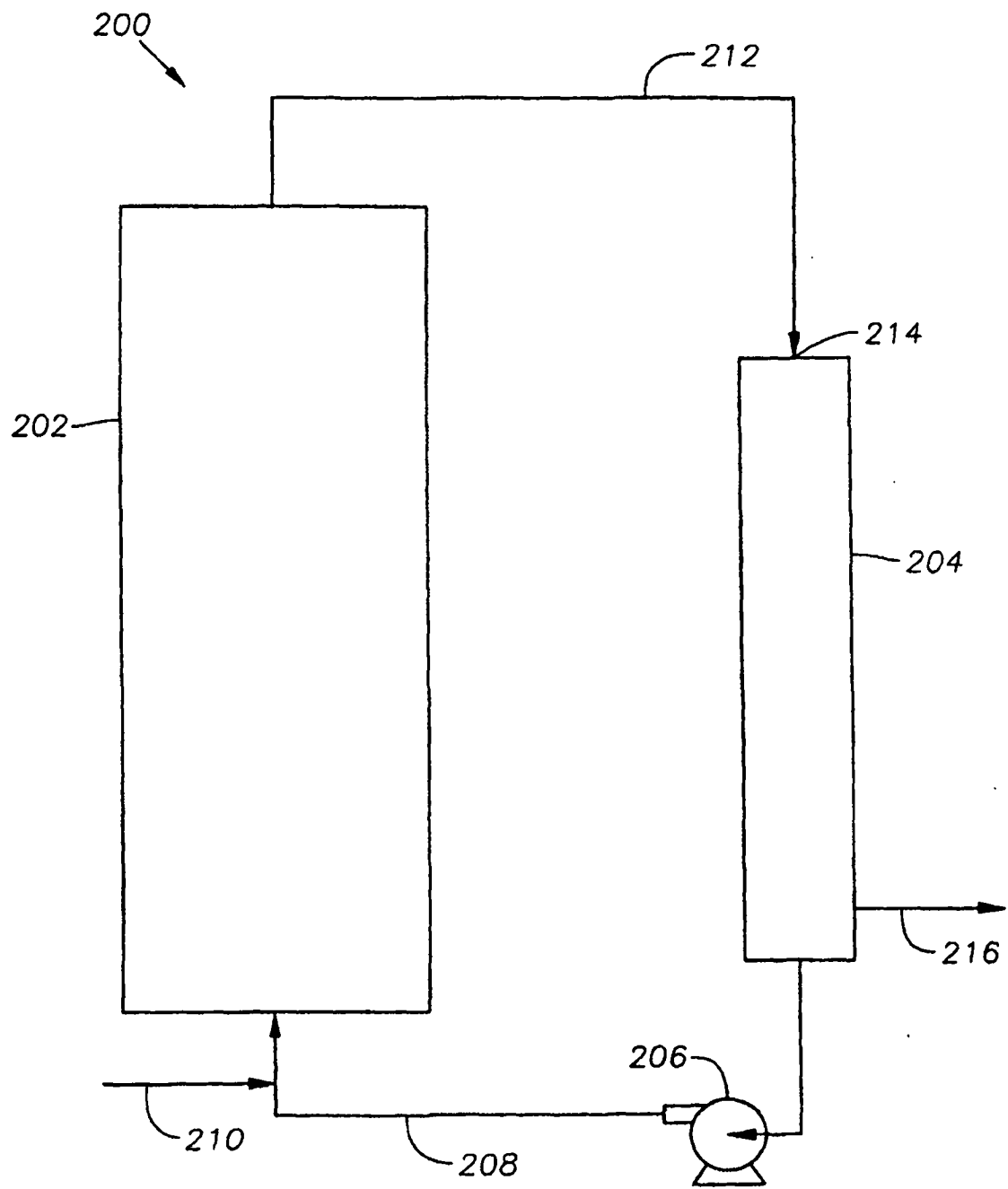


图 5

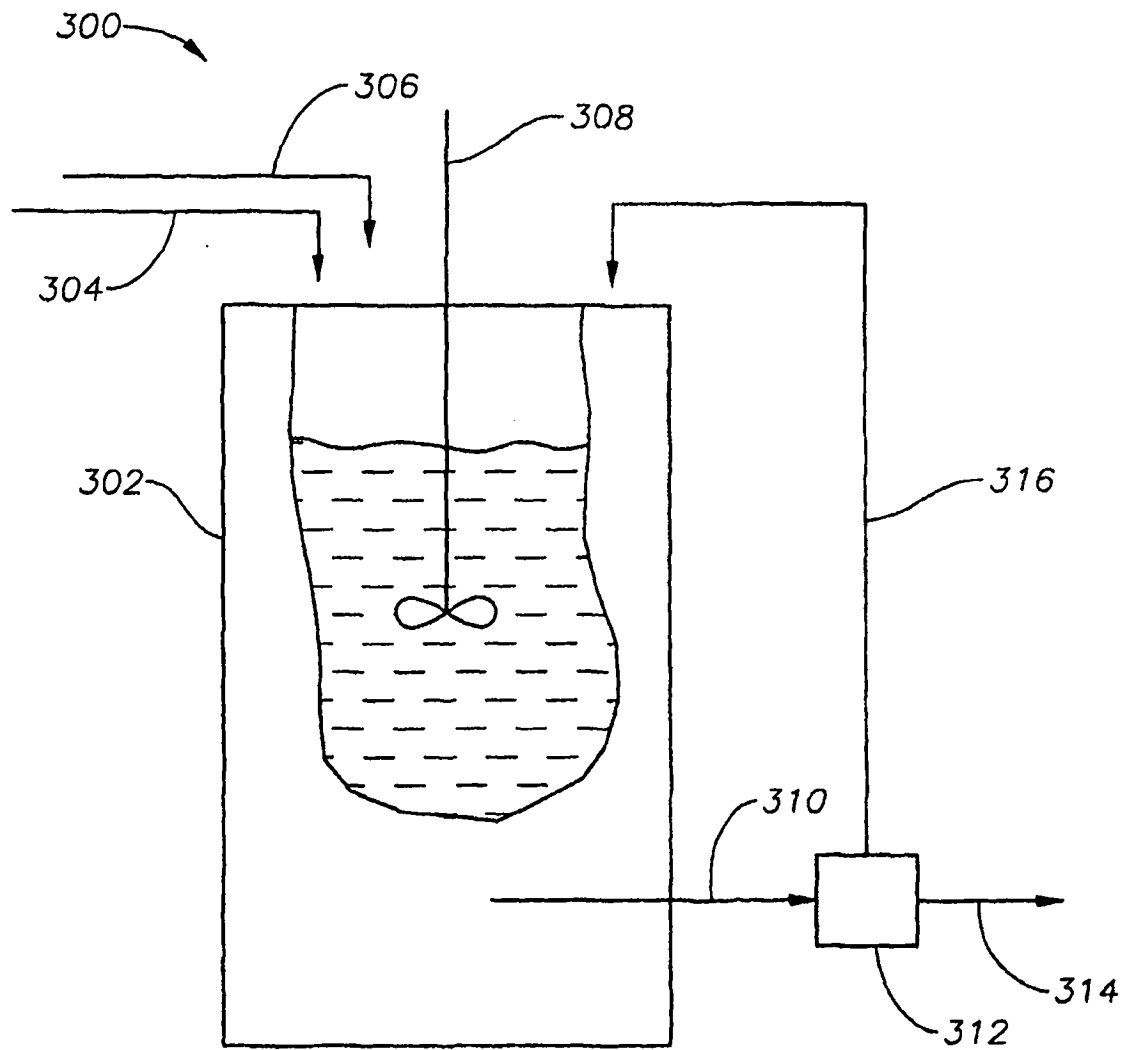


图 6

可操作趋势—具有滴定和未滴定的连续性添加剂的XCAT EZ 100

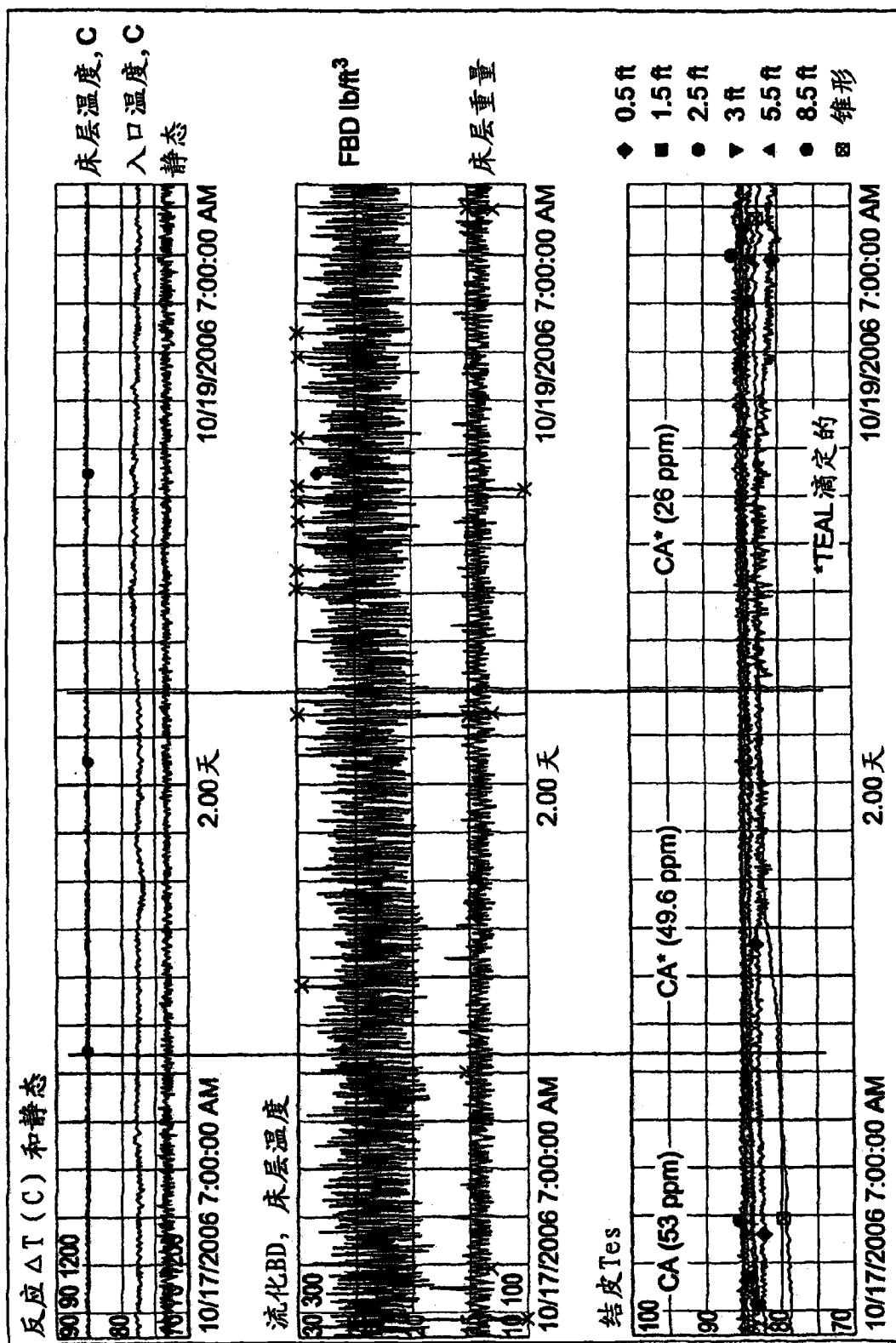


图 7