

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 法 1997,12,16 97 16209

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種起動齊格勒-那塔型催化劑存在中之流體化床內之氣相烯烴聚合反應之方法。

已發現當烯烴之聚合反應完成於流體化床之氣相中時，非所欲性質之凝聚物及/或聚合物之形成一般係發生於聚合反應之起動時期。此於開始將催化劑引入流體化床後及至當某一含量之聚合物產生時特別明顯，特別是當達到穩定生成聚合物之最高生產速率，即，所欲之最大程度的生產速率。

亦發現於起動期間，流體化床內聚合反應條件之不穩定一般導致無法控制之反應以及凝聚物之形成。

一種新穎之起動完成於流體化床反應器內之氣相中之烯烴聚合反應之方法已被發現其可能解決上述問題。更特別地，本發明方法可以非常有限(實際上係0)之凝聚物形成的方式起動聚合反應。

依據本發明，其提供一種起動於流體化床反應器內使用以過渡金屬為基礎之齊格勒-那塔型催化劑進行之氣相烯烴聚合反應之方法，藉由該反應器通過包含烯烴、惰性氣體、氫及選擇性之至少一種共單體之反應氣體混合物及於能起動聚合反應之溫度及壓力之條件下操作，其特徵在於該烯烴之分壓及該催化劑引入該反應器內之速率被增加，而保持該烯烴對該氫之分壓比例及對該選擇性之共單體之分壓比例實質上固定。

有關本發明，起動反應期係指自催化劑引入反應器開始的時間至達到所欲程度之聚合物生產速率的時間之間經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

過的時間。此意指起動期係聚合物之生產速率增加至獲得最大程度之生產速率之期間。因此，起動期後立即接著一生產速率期，在此期間之目的係保持實質上固定之聚合物生產速率。起動期有利地以一或以上之純化期進行之，在此期間反應器儘可能除去諸如氧或水等會毒化催化劑之雜質。反應器之純化可以歐洲專利申請案EP-A-0180420號案所示完成之。

起動期之總期間，T，可依反應器之小大改變，對於工業規格之反應器，其可為1小時與72小時之間，較佳係10與48小時之間。

在起動期間，催化劑之引入速率及烯烴之分壓被逐漸增加以便逐漸增加聚合物之生產速率。此等引入速率及烯烴分壓之增加可連續或實質上連續地發生，例如於連續之階段。但是，在其催化劑之引入速率以及烯烴分壓保持實質上為固定時，且在聚合物之生產速率可自行保持實質上固定時，可發生一個或以上之靜態相。本發明方法在催化劑之引入速率及烯烴之分壓保持實質固定期間，可有利包含於起動期開始時之起始靜態相。起始之靜態相後一般係接著烯烴分壓以及催化劑引入速率之逐漸增加與聚合物之生產速率之增加。靜態相期間，特別是起始靜態相，可為0.5小時與48小時之間，較佳係1與24小時之間。起動期間終結時，催化劑引入量係保持固定在一設定以獲得所欲之聚合物之生產速率的值。此值可為比起動期開始時設定之值大1.2至10倍，較佳係1.5至5倍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

催化劑係連續或非連續地引入反應器內。催化劑可特別地使用法國專利第2,562,077 或2,705,252號案所述裝置引入。

於起動期間，所製得之聚合物內之過渡金屬含量較佳為固定。其範圍係1至15ppm，較佳係2與10ppm之間。

依據本發明，烯烴對氫及對可能之共單體之各別分壓比例於催化劑引入量被增加時立即保持固定。實際上，此等比例於整個起動期保持固定。例如，氫之分壓對烯烴之分壓之比例可為0.05與2之間，較佳係0.1與1.5之間。再者，共單體之分壓對烯烴之分壓的比例可為0與1之間，較佳係0.0001與0.6之間。

於起動期間，催化劑引入量之增加隨時停止時，如，達到靜態相、或達成所欲之聚合物最大之生產速率時，反應氣體混合物之一組份之分壓可同時停止或否。

依開始起動期時之反應器氣體混合物內存在之起始分壓，分壓可依範圍為1.05至2.5(較佳係1.1至2.1)之相乘因子增加之，且分壓之增加最後可達相對應於聚合物之所欲最小之生產速率分壓。

例如，烯烴之起始分壓可為0.2與1MPa之間，較佳係0.3與0.9MPa之間，而起動期終結時之最後分壓可為0.3與1.5MPa之間，較佳係0.4與1.3MPa之間。分壓一般以少於或等於0.05MPa/h之速率增加。通常，烯烴分壓增期間係應用於起動期之範圍為0.1T至1T者，較佳係0.2T至0.8T。

整個起動期間，移動經過反應器之氣體混合物之總壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

需足以提供構成流體化床之形成過程中聚合物顆粒之流體化。再者，流體化速率不得過高，以避免顆粒之流失，特別是催化劑顆粒流至流體化床外。特別是於起動期之開始時，顆粒之流失需避免。

起動期可有利包含反應氣體混合物之總壓逐漸增加，例如，依據等於至少0.1T及至多1T之期間，較佳係至少0.2T且至多0.95T，且相乘因子範圍係1.1至3，較佳係1.2至2.5，其係依起動期開始時之反應氣體混合物之起始總壓，以便最終達到相對於聚合物之所欲最大之生產速率之總壓。總壓之增加較佳係開始於催化劑之流量以及烯烴、氫及選擇性之共單體分壓平行增加時。總壓可藉由增加惰性氣體之分壓部份增加之。總壓之增加可與其它增加同時停止或個別停止。

一般，起始之總壓可為0.5與2MPa之間，且可為較低於最終總壓0.1至0.5MPa。總壓可為0.5與5Mpa之間，較佳係1.5與2.5MPa之間。

於起動期之開始時，該流體化床可基本上包含一注入的粉末，即是由先前反應產生之較佳的非活性聚合物粉末。流體化床之起始高度有利者係低，其可為起動期終結時之所欲最終高度之30至60%。但是，起始床之高度可已為最終之最大高度。聚合物通常在流體化床達其最大高度時即刻提取。於起動期間，流體化床之高度逐漸增加為有利地，例如，於相等於至少0.1T且至多1T之期間，較佳係至少0.2T且至多係0.8T，且相乘因子係1.5至5，較佳係2至4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

，其係依起動期開始時之流體化床起始高度，以便最後達相對應於聚合物之所欲最大之生產速率之流體化床之高度。流體化床高度之增加較佳係開始於催化劑引入開始時，特別是與其它增加之所有或部份同時。當測得上述期間時，流體化床高度之增加可與其它增加同時或各自分別停止。

流體化速率在起動期時可為固定。但是，本發明方法亦可有利地包含流體化速率之逐漸增加，例如於相等於至少0.1T且至多1T之期間，較佳係至少0.2T且至多係0.8T，且相乘因子係1.05至1.5，較佳係1.1至1.4，其係依起動期開始時之起始流體化速率，以便最後達相對應於聚合物之所欲最大之生產速率之流體化速率。流體化速率之增加較佳係開始於引入催化劑開始時，特別是與其它增加之所有或部份同時。當測得上述期間時，流體化速率之增加可與其它增加同時或個別停止。流體化速率可有利地與流體化床高度之增加平行增加。實際上，起始流體化速率範圍為35至50cm/s；最終之流體化速率範圍為45至80cm/s。流體化速率一般以少於或等於1cm/s/h之速率增加，較佳係少於或等於0.5cm/s/h。

聚合反應之溫度可於起動期間實質上固定。但是，於某些情況中，特別是在高密度聚乙烯之生產速率期間，聚合反應溫度可有利地於起動期間逐漸增加。因此，溫度增加期間可等於至少0.1T且至多1T之期間，且相乘因子係1.02至1.3，較佳係1.05至1.2，其係依起動期開始時之起始

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

流體化床之起始聚合反應溫度，以便最後達相對應於聚合物之所欲最大之生產速率之聚合反應溫度。溫度之增加較佳係開始於催化劑引入開始時，特別是與其它增加之所有或部份同時。起始聚合反應範圍可為10至170°C，較佳係85至100°C。最終溫度範圍可為30至180°C，較佳係90至120°C，其係依所製得之聚合物性質而定。溫度一般以少於或等於1°C/h之速率增加，較佳係以少於或等於0.5°C/h。

通過流體化床反之反應氣體混合物之組成於起動期間一般不嚴格限制固定。其有利者係於起動期之前設定且其後可緩慢改變，特別是當總壓力有變化時。

反應氣體混合物含有如2至10個碳原子之烯烴，諸如，乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯或4-甲基-1-戊烯。其亦可含有如氮或烷之惰性氣體，其烷如具有1至8個、較佳係2至6個碳原子之戊烷及/或異戊烷。其亦可含有氫。在烯烴之共聚合反應期間亦可含有選擇性之共單體。共單體係非主要烯烴之烯烴且亦可具有2至10個碳原子。一般，乙烯與一或以上具有3至8個碳原子之 α -烯烴與選擇性之二烯共聚合。

以聚合物體積計之生產速率，即，每 m^3 之流體化床每小時生產之聚合物之量，於起動期開始時係相對較低。一般係少於 $20\text{kg}/m^3/h/h$ 。其於整個起動期增加至於所欲最大之生產速率期間約達50至 $200\text{kg}/m^3/h/h$ 。以聚合物體積計之生產速率之增加於起動期開始時不能過高。通常係保持在少於10(較佳係少於 $5\text{kg}/m^3/h/h$)之值。於起動期間，其可有利增加至達另一固定值。後者較佳係對於工業規格之反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

應器為3與10 kg/m³/h/h之間，即，可具有聚合物之生產速率至少為2t之反應器。

對於催化劑引入反應器內之量之增加，上述之於聚合反應內之所有其它量之增加可同時或實質上同時產生，例如，經由連續之階段。其可經由連續之靜態相產生，其間量被保持固定或實質上固定。

一種齊格勒-那塔型催化劑被瞭解係指包含至少一選自如鈦、鈮、鉻、鋯或鈹等過渡金屬之催化劑。此催化劑可選擇性地包含如錳之氯化物或溴化物之鹵化錳及/或以耐火性氧化物如矽石或氧化鋁為主之撐體。特別是，包含鈦及/或鈮、鹵素及錳原子之催化劑可被使用之。其亦可能使用包含至少一鋯、鈦或鈹原子之以茂金屬為基準之催化劑，例如描述於EP 129368、US 5,324,800及EP 206794號案中者。其亦可能使用包含結合至單環戊二烯基之雜原子之催化劑，例如，描述於EP 416815及EP 420436號案中者。

催化劑主要係與元素週期表第I至III族之金屬，諸如鋁、溴、硼、鋅或鎂之有機金屬化合物之輔催化劑結合使用。例如，輔催化劑可為有機鋁之化合物，諸如，三烷基鋁或鋁噁唑。於整個起動期間，輔催化劑之引入反應器內係有利被完成，以便使輔催化劑對催化劑之莫耳比例保持固定。此比例較佳係1與100之間。但是，當茂金屬催化劑被使用時，比例之範圍係1:10,000至10,000:1。

催化劑能以，或選擇性地以預聚物形式使用，該預聚物含有0.1至200克聚合物/克過渡金屬、較佳地係10至100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

克聚合物／克過渡金屬。本發明之方法係特別適用於非預聚合化之催化劑。

為了本發明之目的，使用齊格勒-那塔型催化劑之聚合反應排除使用氧化鉻型式之催化劑(亦稱為菲利普催化劑)。

聚合反應係依據已知技術及法國專利第2,207,145或2,335,526號案所述之裝置於流體化床內連續完成之。本發明方法係特別適用於非常大規格之工業規格反應器，其可具有至少10噸聚合物之生產速率。該含有烯烴以及選擇的被聚合共單體之反應氣體混合物一般係於使用循環管循環前藉由至少一配置於反應器外側之熱交換器冷卻。起動階段之後，聚合反應有利地係依法國專利2,666,338號案所示完成之。

於起動期終結時製得之聚合物可為烯烴之同種聚合物或烯烴與至少一共單體之共聚合物。其可為高密度乙烯(共)聚合物，其具有範圍為0.934至0.960之相對密度，於2.16kg及190°C之溫度測得之MI_{2.16}熔流指數範圍為每10分鐘係0.8至100克。其亦可為具有範圍為0.920至0.936之相對密度及MI_{2.16}熔流指數範圍為每10分鐘係0.6至5克之乙烯共聚合物。聚合物且特別是聚乙烯可具有之分子量分佈範圍為1至20，較佳係2至10。其可具有之過渡金屬含量為0.5至5ppm，較佳係1至4ppm，共單體含量範圍係0至5重量%。

第1圖係圖示流體化床氣相聚合反應器(1)，其基本上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

為一由垂直圓柱體(2)，該圓柱體(2)於其頂部配有分離之容器(3)，於其較低部份配置流體化柵(4)，以及一使分離容器之頂部連接至處於流體化柵之反應器之較低部份之循環管(5)，其被配置一或多個之熱交換器(6)、壓縮器(7)及乙烯(8)、共單體(9)、氫(10)及氮(11)之供料管。該反應器亦配置催化劑之供料管(12)及回收聚合物之管(13)。

測量分子質量分佈之方法

於本發明中，聚乙稀之分子質量分佈係藉由自藉由 Waters 150CV®G.P.C.裝置(其配有折射檢測器及一組三個之25cm之Shodex AT 80/MS管)所獲得之曲線之重量平均分子量 M_w 對數平均分子量 M_n 之比例計算之。此操作條件係如下所示：

- 溶劑：1,2,4-三氯苯[sic](T. C. B.)
- 流速：1毫升/分鐘
- 溫度：145°C
- 分析樣品之濃度：0.1重量%
- 注射體積：250ul
- 折射計檢測
- 具有17.5之分佈及210,000分子質量 M_w 之BP化學公司S. N. C.(法國)所出售之聚乙稀藉由具有分佈為4.3及分子質量 M_w 為65,000之聚乙稀校正。

下列範例例示本發明。

實施例

操作係於流體化床反應器內進行，如第1圖所圖示者，

五、發明說明 (10)

其係由直徑為4.5m且高度16m之垂直圓柱體組成。反應器被事先純化，以使所用之反應氣體混合物內具有少於2vpm之水，其係依歐洲專利申請案EP-A-0180420號案之範例1所述者為之。

操作係於相同於EP-A-0351068號案之範例1所述之流體化床反應器內完成，以便製備具有相對密度為0.954之乙烯與1-丁烯之共聚物。

由相同共聚物組成之注入粉末以能使流體化床高度為9m之量與包含乙烯、1-丁烯、氫、戊烷(正戊烷及異戊烷之混合物)及氮所成之氣體混合物於總壓為1.4MPa下引入反應器內，乙烯分壓係0.35Mpa而戊烷的分壓開始係0，1-丁烯之分壓對乙烯之分壓之比例及氫之分壓對乙烯之分壓之比例係各別等於0.018及0.49，且於整個起動操作期間保持固定。流體化速率開始係45cm/s。流體化床之溫度開始係86°C。

藉此加壓及呈流體化之注入粉末事先以反應器處理，以便移除存在之對聚合反應具毒性物質，諸如，水，其係藉由與EP-A-0180420號案之範例1所述方法為之。

其後，起動期藉由使催化劑及輔催化劑以相同於EP-A-0351068號案之範例1者之預聚合物之形式引入反應器內而開始，催化劑之引入速率於最先之15小時期間由0穩定增加至175kg/h，由引入開始時計算(時間為0)，其後保持固定且等於後者之值。

同時地，由時間為0：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (1)

- 乙烯分壓於最先之8小時期間由0.35穩定升至0.67MPa，後者之值其後保持固定，

- 戊烷分壓於最先之8小時期間由0穩定升至0.05MPa，後者之值其後保持固定，

- 總壓於最先之8小時期間由1.4穩定升至2.2MPa(絕對壓力)，後者之值其後保持固定，

- 流體化床之溫度於最先之4小時期間由86°C穩定升至91°C，後者之值其後保持固定，

- 流體化速率於最先之18小時期間由45增至55cm/s，後者之值其後保持固定，

- 流體化床之高度於最先之18小時期間由9增至14m，後者之值其後保持固定。

於此段期間，共聚合物之生產速率於最先之19小時期間穩定地由0升至14噸/小時，其後保持在此所欲之最大值。於起動期間未觀察到形成凝聚物，且所獲得之共聚合物立即相對應於所需之性質。

五、發明說明 (12)

元件標號對照

- 1...流體化床氣相聚合反應器
- 2...垂直圓柱體
- 3...分離之容器
- 4...流體化柵
- 5...循環管
- 6...熱交換器
- 7...壓縮器
- 8, 9, 10, 11...乙烯、共單體、氫及氮之供料管
- 12...催化劑之供料管
- 13...回收聚合物之管

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 起動聚合反應之方法)

本發明之標的係一種起動於流體化床反應器內使用以過渡金屬為基準之齊格勒-那塔型催化劑完成之氣相烯烴聚合反應之方法，藉由該反應器通過包含烯烴、惰性氣體、氫及選擇性之至少一種共單體之反應氣體混合物及於能起動聚合反應之溫度及壓力之條件下操作，其特徵在於該烯烴之分壓及該催化劑引入該反應器內之速率被增加，而保持該烯烴對該氫之分壓比例及對該選擇性之共單體之分壓比例實質上固定。

英文發明摘要 (發明之名稱： START-UP POLYMERIZATION PROCESS)

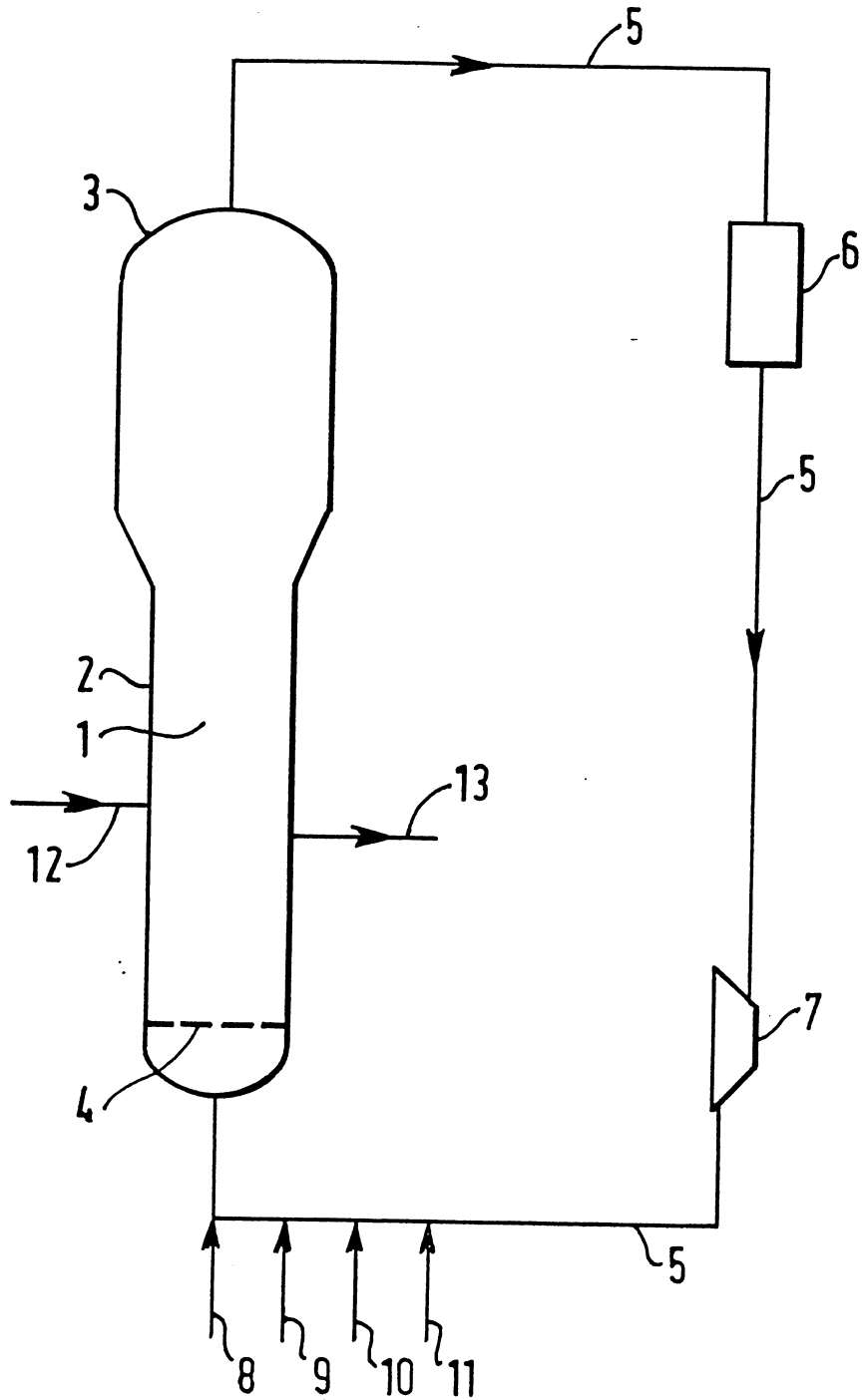
The subject-matter of the present invention is thus a process for starting up a gas phase olefin polymerization reaction carried out using Ziegler-Natta type catalyst based on a transition metal in a fluidized-bed reactor, through which passes a reaction gas mixture comprising the olefin, an insert gas, hydrogen and optionally at least one comonomer and which operates under conditions of temperature and pressure which make it possible to start up the polymerization, characterized in that the partial pressure of the olefin and the rate of introduction of catalyst into the reactor are increased whilst maintaining the ratios of the partial pressure of the olefin to the hydrogen and to the optional comonomer or comonomers substantially constant.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



第 1 圖

公告本

申請日期	87.12.16
案號	87120974
類別	C08F2/34

A4
C4

修正
補充
年 月 日

(以上各欄由本局填註)

577899

第87120974號		發明專利說明書		修正本 修正日期：90年3月
一、發明名稱	中文	起動聚合反應之方法		
	英文	START-UP POLYMERIZATION PROCESS		
二、發明人	姓名	馬克·何若格		
	國籍	法國		
	住、居所	法國蘇塞特平斯·比爾吉斯巷24號		
三、申請人	姓名 (名稱)	英商·BP化學有限公司		
	國籍	英國		
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅		
	代表人姓名	羅納德 R. 海莫斯		

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

第87120974號專利申請案 申請專利範圍修正本 91年11月08日

1. 一種起動氣相烯烴聚合反應之方法，該方法係於流體化床反應器內，使用除了以氧化鉻型催化劑以外之以過渡金屬為主的齊格勒-那塔型催化劑來進行，經由該反應器通過包含烯烴、惰性氣體、氫及選擇性之至少一種共單體之反應氣體混合物及於能起動聚合反應之溫度及壓力之條件下操作，其特徵在於該烯烴之分壓及該催化劑引入該反應器內之速率被增加，而保持該烯烴對該氫之分壓比例及對該選擇性之共單體之分壓比例實質上固定，
其中該氫之分壓為對該烯烴之分壓之比例係0.05與2之間，及該聚合反應之溫度為於該起動期間增加，以及該烯烴為乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯或4-甲基-1-戊烯。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該起動期係介於1與72小時之間。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該起動為包含一或多個靜態相，期間該催化劑之引入量及/或該烯烴之分壓被實質上保持固定。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該起動為包含一起始靜態相，期間該催化劑之引入量及/或該烯烴之分壓被實質上保持固定，其後逐漸增加該烯烴之分壓及催化劑引入量。
5. 一種氣相烯烴聚合反應之方法，該方法係於流體化床反應器內，使用以過渡金屬為主之齊格勒-那塔型催化劑

六、申請專利範圍

進行，經由該反應器通過包含烯烴、惰性氣體、氫及選擇性之至少一種共單體之反應氣體混合物及於能起動聚合反應之溫度及壓力之條件下操作，其特徵在於在反應之起動中，該烯烴之分壓及該催化劑引入該反應器內之速率被增加，而保持該烯烴對該氫之分壓比例及對該選擇性之共單體之分壓比例實質上固定，

其中該烯烴為乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯或4-甲基-1-戊烯。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烯烴為乙烯且該共單體係1-丁烯、1-己烯或4-甲基-1-戊烯。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該烯烴為乙烯且該共單體係1-丁烯、1-己烯或4-甲基-1-戊烯。