



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90109206.1

[51] Int.CI⁵

C08F210/16

[43] 公开日 1991年5月29日

[22] 申请日 90.9.27

[30] 优先权

[32] 89.9.28 [33] US [31] 413,704

[71] 申请人 联合碳化化学品及塑料有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 李承峻 埃德加·查普曼·贝克
戴维·尼古拉斯·爱德华兹 李求禧
约翰·亨利·穆尔豪斯
伦纳德·塞瓦斯蒂安·斯卡罗拉
弗雷德里克·约翰·卡罗尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 卢新华

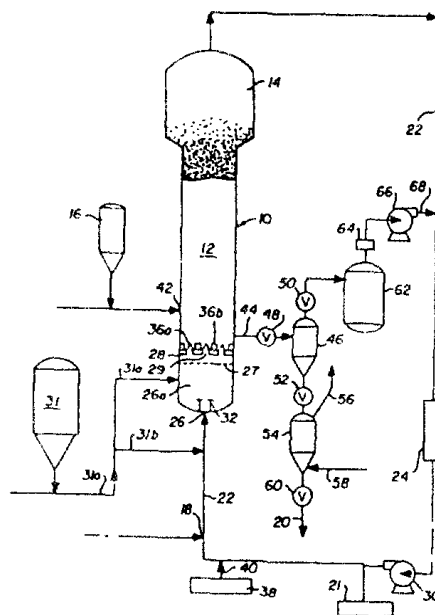
C08F136/06 C08F 2/34 C08F 2/44

说明书页数: 23 附图页数: 3

[54] 发明名称 生产粘性聚合物的方法

[57] 摘要

一种在由过渡金属催化剂催化的流化床反应器中以超过粘性聚合物的软化温度为聚合反应温度生产粘性聚合物的方法, 该方法包括在大约 0.3-大约 60% (重量) (基于最终产品的重量) 的惰性颗粒物质存在下, 该颗粒物质的平均颗粒尺寸为大约 0.01 至大约 10 微米, 利用它保持粘性聚合物的聚合物附聚作用在适于连续生产粘性聚合物的尺寸, 在该粘性聚合物的软化温度以上进行聚合反应。



<21>

权 利 要 求 书

1、一种在流化床反应器中有催化剂存在下以超过所述粘性聚合物的软化温度的聚合反应温度下生产粘性聚合物的方法，该方法包括在大约 0.3 - 大约 80% (重量) (基于最终产品的重量) 具有平均颗粒尺寸大约 0.01 至大约 10 微米的惰性颗粒物质存在下，由此保持所述粘性聚合物的聚合物附聚作用在适于连续生产所述粘性聚合物的尺寸，在该颗粒聚合物软化温度以上进行所述聚合反应。

2、根据权利要求 1 的方法，其中所述惰性颗粒物质选自炭黑、硅石和粘土。

3、根据权利要求 1 的方法，其中所述惰性颗粒物质是炭黑，它的原颗粒尺寸为大约 10 - 100 毫微米，聚集体的平均尺寸为大约 0.1 至大约 10 微米，比表面为大约 30 至大约 1500 米²/克和对苯二甲酸二丁酯吸收量为大约 80 至 350 毫升/100 克。

4、根据权利要求 1 的方法，其中所述惰性颗粒物质是硅石，其原颗粒尺寸为大约 5 至 50 毫微米，聚集体平均尺寸为大约 0.1 至大约 10 微米，比表面为大约 50 至 500 米²/克，对苯二甲二丁酯的吸收量为大约 100 至 400 毫升/100 克。

5、根据权利要求 1 的方法，其中所述惰性颗粒物质是粘土，其平均颗粒尺寸为大约 0.01 至大约 10 微米，比表面为大约 3 至 30 米²/克，油吸收量为大约 20 至大约 110 克/100 克。

6、根据权利要求 1 的方法，其中所述粘性聚合物是：

A, 乙烯丙烯橡胶；

B, 乙烯丙烯二烯三单体橡胶；

C, 聚丁二烯橡胶; 和

D, 高乙烯含量的丙烯乙烯嵌段共聚物。

7、根据权利要求6的方法, 其中所述乙烯丙烯二烯三单体是乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三单体。

8、根据权利要求6的方法, 其中所述乙烯丙烯二烯三单体是乙烯/丙烯/己二烯三单体。

9、根据权利要求1的方法, 其中所述惰性颗粒物质的用量为大约5 - 大约75% (基于最终聚合物产品的重量)。

10、根据权利要求1的方法, 其中所述惰性颗粒物质在加入所述反应器之前加热并用氮气净化。

11、根据权利要求3的方法, 其中所述炭黑的用量为大约0.3 - 大约50% (基于最终聚合物产品的重量)。

12、根据权利要求3的方法, 其中所述炭黑的用量为大约5 - 大约30% (基于最终产品的重量)。

13、根据权利要求4的方法, 其中所述硅石的用量为大约0.3 - 大约50% (基于最终产品的重量)。

14、根据权利要求4的方法, 其中所述硅石的用量为大约5 - 大约30% (基于最终产品的重量)。

15、根据权利要求5的方法, 其中所述粘土的用量为大约12 - 大约75% (基于最终聚合物产品的重量)。

16、一种在由过渡金属催化剂催化的流化床反应器中以超过所述乙烯丙烯亚乙基降冰片烯三元共聚物软化温度的聚合反应温度下生产乙烯丙烯亚乙基降冰片烯三元共聚物的方法, 该方法包括在大约0.3 - 大约50% (重量) (基于最终产品的重量) 的炭黑存在下,

该炭黑的原颗粒尺寸为大约10至大约100毫微米，聚集体平均尺寸为大约0.1至大约10微米，比表面为大约30至大约1500米²/克和对苯二甲酸二丁酯吸收量为大约10至大约350毫升/100克，由此保持所述乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物的聚合物附聚体在适于连续生产所述乙烯/丙烯亚乙基降冰片烯三元共聚物的尺寸，在所述乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物的软化温度之上进行所述的聚合反应。

17、根据权利要求16的方法，其中所述炭黑的用量为大约5-大约30%（基于最终产品的重量）。

18、根据权利要求16的方法，其中所述炭黑在进入所述反应器之前加热并用氮气净化。

19、一种在由过渡金属催化剂催化的流化床反应器中以超过所述乙烯丙烯橡胶软化温度的聚合反应温度生产乙烯丙烯橡胶的方法，该方法包括在大约0.3-大约50%（重量）（基于最终产品的重量）的炭黑存在下，炭黑的原颗粒尺寸为大约10至大约100毫微米，聚集体平均尺寸为大约0.1至大约10微米，比表面为大约30至大约1500米²/克和对苯二甲酸二丁酯吸收量为大约10至大约350毫升/100克，由此保持所述乙烯丙烯橡胶的聚合附聚作用在适于连续生产所述乙烯丙烯橡胶的尺寸，在所述共聚物的软化温度之上进行聚合反应。

20、根据权利要求19的方法，其中所述炭黑的用量为大约5-大约30%（基于最终产品的重量）。

21、根据权利要求19的方法，其中所述炭黑在加进所述反应器之前加热并用氮气净化。

22、一种在由过渡金属催化剂催化的流化床反应器中以超过所述乙烯丙烯亚乙基降冰片烯的软化温度为聚合反应温度进行生产乙烯丙烯亚乙基降冰片烯三元共聚物的方法，该方法包括在大约0.3 - 大约50%（重量）（基于最终产品的重量）硅石存在下，硅石原颗粒尺寸为大约5至大约50毫微米，聚集体平均尺寸为大约0.1至大约10微米，比表面为大约50至大约500米²/克和对苯二甲酸二丁酯吸收量为大约100至大约400毫升/100克，由此保持所述乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物的聚合物附聚作用在适于连续生产所述乙烯/丙烯亚乙基降冰片烯三元共聚物的尺寸，在所述乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物的软化温度以上为聚合反应温度进行聚合反应。

23、根据权利要求22的方法，其中所述的硅石用量为大约5 - 大约30%（基于最终产品的重量）。

24、根据权利要求22的方法，其中所述的硅石在加进所述反应器之前加热并用氮气净化。

25、一种在由过渡金属催化剂催化的流化床反应器中以超过所述乙烯丙烯橡胶软化点为聚合反应温度生产乙烯丙烯橡胶的方法，该方法包括在大约0.3 - 大约50%（重量）（基于最终产品的重量）的硅石存在下，硅石的原颗粒尺寸为大约5至大约50毫微米，聚集体平均尺寸为大约0.1至大约10微米，比表面为大约50至大约500米²/克和对苯二甲酸二丁酯吸收量为大约100至大约400毫升/100克，由此保持所述乙烯丙烯橡胶的聚合物附聚作用在适于连续生产所述乙烯丙烯橡胶的尺寸，在所述乙烯丙烯橡胶软化温度以上进行聚合反应。

26、根据权利要求25的方法，其中所述硅石的用量为大约5-大约30%（基于最终产品的重量）。

27、根据权利要求25的方法，其中所述硅石在加进所述反应器之前加热并用氮气净化。

生 产 粘 性 聚 合 物 的 方 法

本发明涉及生产粘性聚合物的方法，尤其是涉及在气相反应器中以超过所述粘性聚合物软化温度的反应温度下生产粘性聚合物的方法。

高活性齐格勒-纳塔催化剂体系的采用导致了基于气相反应器新的聚合方法的开发，例如于1984年11月13日授权的美国专利4482687对此有叙述。这些方法提供了许多优于本体单体淤浆方法或溶剂方法的优点。由于该方法消除了需要处理和回收大量溶剂，同时有利于提供低压操作工艺，使该方法更经济和固有的更安全。

气相流化床反应器的通用性有助于它迅速地被采用。以该类型反应器生产的 α -烯烃聚合物涉及很宽范围的密度、分子量分布和熔融指数。由于相对大范围操作条件来说气相反应器更具有灵活性和适用性，因此，在气相反应器中事实上已生产出新的更好的产品。

术语“粘性聚合物”定义为一种聚合物，它虽然有低于变粘或软化温度的温度下为颗粒，但在高于发粘或软化温度的温度下为聚集块。在本说明书中术语“粘结温度”（指的是在流化床中聚合物颗粒粘结温度）定义为在床体中由于过多的颗粒附聚使流化停止的温度。附聚可是自发的或出现短期凝结。

聚合物可以是固有粘性的，这是由于其化学或机械性能或是在生产循环周期通过了粘性相，粘性聚合物还叫做非自由流动聚合物，因为它们趋于紧密结合成比原颗粒大得多的附聚体。该类型聚合物在气相流化床反应器中是流动的，然而，一旦操作运行停止，由经过分配器板的流化气体所提供的附加机械力不足以破碎形成的附聚体，流化

床将不能再流化。这些聚合物被归类为为两英尺零贮存时间自由流动所开的最小料箱类和为4-8英尺或更大贮存时间大于5分钟自由流动所开的最小料箱类。

粘性聚合物也可由其总体流动性定义，称它为流动函数。在零到无穷大的范围内，自由流动材料（如干沙）的流动函数是无穷大的，自由流动聚合物的流动函数是大约4到10，而非自由流动或粘性聚合物的流动函数是大约1到3。

尽管树脂的粘性程度受许多不同因素的影响，但是，它主要受温度和树脂的结晶度所支配，树脂的较高温度增加了其粘性，而低结晶产品，如很低密度的聚乙烯（VLDPE）、乙烯/丙烯单体（EPM）、乙烯/丙烯二烯单体（EPDM）和聚丙烯（PP）共聚物，一般更倾向于附聚形成更大的颗粒。

因此，在此以前现有技术试图在低于聚合物软化温度的温度下生产聚合物，这主要基于的事实是在软化温度或软化温度以上将发生一系列附聚问题。的确，BP化学有限公司的PCT国际公开号WO 88/02379（于1988年4月公开了）的申请被披露了在反应期间使用0.005%至低于0.2%的粉状无机物，然而告诫使用温度不要超过生产聚烯烃的软化温度。而且，该参考文献尤其阻止在反应器中粉末无机物的用量超过0.2%（重量），因为如其中所述，不能进一步改善气相聚合或共聚工艺，并且，超过0.2%的用量将有害地影响所生产聚合物或共聚物的质量。

在粘性聚合物的软化点或软化点以上的温度将极有益于进行这类聚合反应，因为众所周知，对催化剂来说，聚合温度的增加一般会提高产物的产率，此外，清洗聚合物产物变得更有效。

从广义上说，本发明提供一种生产粘性聚合物的方法，它是在流化床反应器中，在催化剂存在下以高于所述粘性聚合物软化温度的聚合反应温度下进行生产的，该方法包括，在约 0.3 - 约 80% (重量)、优选大约 5 - 大约 75% (基于成品重量) 的平均颗粒尺寸为约 0.01 - 约 10 微米的情性颗粒物质存在下，利用它保持所述粘性聚合物的聚合物附聚作用以适于连续生产所述粘性聚合物的大小，在所述粘性聚合物软化温度以上的温度进行所述聚合反应。

在情性颗粒物质是炭黑或硅石的情况下，平均颗粒尺寸是聚集体的平均尺寸。

图 1 说明生产粘性聚合物的代表性的气相流化床反应器流程图。

图 2 是有关不同密度聚合物的软化点的曲线图。

图 3 是有关聚合物密度与丙烯含量的关系曲线图。

流化床反应器可以是如美国专利 4 5 5 8 7 9 0 所述反应器，不同的是热交换器最好位于压缩机前和情性颗粒物质的引入是在反应器的底部或向由循环线路导入反应器底部。也可使用以气相生产例如聚乙烯或乙烯共聚物和三元共聚物的其它类型的常用反应器。在开始，床体一般是由粒状聚乙烯树脂组成，在聚合反应发生期间，床体含有形成的聚合物颗粒，生长的聚合物颗粒和催化剂颗粒，这些颗粒由足以使颗粒分离并起流化作用的流速或速率引入的可聚合的和改性气体组分流化的。流化气体是由初始进料，补充料和循环(再循环)气体(如单体)以及必要时改性剂和/或情性气体组成。流化气体也可以是卤素或其它气体。典型的循环气体包括乙烯、氮气、氢气、丙烯、丁烯或己烯单体、二烯单体，它们可单独使用也可以结合使用。

可由本发明方法生产的粘性聚合物的例子包括乙烯/丙烯橡胶，

乙烯/丙烯/二烯三单体橡胶，聚丁二烯橡胶，高乙烯含量的丙烯/乙烯嵌段共聚物，聚(1-丁烯) (当在一定反应条件下生产时)，很低密度(低模量)聚乙烯如乙烯丁烯橡胶或含乙烯的三元共聚物，低密度乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯和乙烯/丙烯/己二烯三元共聚物。

本发明方法可以以间歇法或连续法进行，后者是优选的。

按本发明的方法生产的两种类型树脂的特征如下：

一种类型树脂是含25-65% (重量) 丙烯的乙烯/丙烯橡胶，该物料在20℃-40℃反应器温度下摸起来是粘性的，并且让它停留2至5分钟以上时它加剧趋于附聚。另一种粘性树脂是乙烯/丁烯共聚物，它是由50℃-80℃反应器温度生产的，其密度为880至905公斤/米³，熔融指数1至20，并且在流化床反应器中生产出后可进行氯化或氯磺化。

本发明中使用的情性颗粒物质对反应是化学惰性的物质，情性颗粒物质的例子包括炭黑、硅石、粘土和其它类似物质。炭黑是优选的物质。所用炭黑物质初级粒子尺寸为大约10至100毫微米，而其聚集体(原结构)的平均尺寸为大约0.1至10微米。炭黑的比表面为大约30至1500米²/克，并且其邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收为大约80至350厘米³/100克。

可用的硅石是初级粒子尺寸大约5至50毫微米，而聚集体的平均尺寸大约0.1至10微米的非晶硅石。硅石聚集体的平均尺寸大约2至120微米。所用硅石的比表面为大约50至500米²/克，并且邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收为大约100至400厘米³/100克。

本发明中所用粘土的平均颗粒尺寸为约0.01至约10微米，其比表面为约3至30米²/克，其油吸收为大约20至约100克/100克。

所用惰性颗粒物质的量一般取决于所用物质的类型和所生产聚合物类型。当用炭黑或硅石作为惰性物质时，其用量为大约0.3 - 约50%（重量），优选大约5 - 大约30%（基于生成产品的重量）。当用粘土作为惰性物质时，其用量范围为约0.3 - 约80%（基于生成产品的重量），优选大约12 - 75%（重量）。

惰性颗粒物质既可从反应器的底部引入到反应器中，又可经循环线路直接引入到反应器底部而引入反应器。最好在经入到反应器中前处理惰性颗粒物质以除去微量水分和氧，这可用氮气净化物质和由通常程序加热来完成。

通过实施本发明方法，特别适用于聚烯烃树脂生产的流化床反应体系如图所示。参考附图，特别是图1，反应器10含有反应区12和速度减低区14。

通常，反应区的高与直径比可在大约2.7:1至大约5:1范围内变化。当然，该范围可以变成更大比例或更小比例，这取决于所需的生产能力。速度减小区14的横截面面积典型为反应区12横截面面积乘大约2.5至大约2.9。

反应区12包括由生长的聚合物颗粒，形成的聚合物颗粒和少量的催化剂构成的床体，上述各组分均由可聚合的和改性的气体组分的连续流动来流化的，而气体组分是以补充进料和再循环流的形式通过反应区的。为了维持有生存力的流化床，通过床体的表观气体速度（SGV）一定要超过流化所要求的最小流速。典型范围为大约0.2

至 0.8 英尺 / 秒，该最小流速取决于产品的平均颗粒尺寸。优选 S G V 为至少高于流化的最小流速（大约 1.2 至 6.0 英尺 / 秒）1.0 英尺 / 秒，一般 S G V 不超过 6.0 英尺 / 秒，通常不超过 5.5 英尺 / 秒。

床体中的颗粒有助于防止定位“热点”的形成，并有助于夹带和分布催化剂颗粒通过反应区。因此，在开始，在气体流起动前，反应器用粒状聚合物基料加料。该颗粒可以是与形成的聚合物相同的，也可以是不同的。当不同时，它们与所需新生成聚合物颗粒作为第一批产品排出，最后，由所需聚合物颗粒构成的流化床体代替了初始床体。

所用的催化剂对氧常常是敏感的，因此，用在流化床中生产聚合物的催化剂最好贮存在有对贮存物料为惰性的气体层（如氮气或氩气）下的储存器 16 中。

流化是通过高速流体循环到并通过床体来实现的，通常相当于补充流体料速率的大约 50 至 150 倍。这种高速循环提供必不可少的为维持流化床所必须的表观气体速度。流化床具有由通过床体气体的渗透作用产生的各自运动的颗粒紧密体的一般外表。

床体的压力降等于或稍大于床体重量除以横截面面积，这取决于反应器的几何结构。

补充流体可以于点 18 经过循环管线 22 进料，不过也可以在循环管线 22 中于热交换器 24 和速度减低区 14 之间引入补充流体。循环流的组分由气体分析仪 21 测定，然后根据在反应区内保持气体组分基本稳定来调节补充流体的组分和量。

气体分析仪是普通气体分析仪，它以普通方法操作指示循环流组分，它适合于调节物料并在市场上从各种渠道可得到。定位的气体分

析仪 2 1 从速度减低区 1 4 和分配器 3 8 之间的点 (优选在压缩机 3 0 后) 收取气体。

为保证完成流化, 循环流和 (如果需要) 部分补充流体经循环管线 2 2 于床体底部的点 2 6 返回到反应器, 最好在返回点上部有一气体分配器板以帮助床体流化均匀并在开始之前或系统停工关闭时支撑固体颗粒。向上通过床体的气体流吸收聚合反应所产生的反应热。

流过床体且在床体中不反应的气体流部分成为循环流离开反应区 1 2 并进入床体上部的速度减低区, 在该区夹带的颗粒的大部分落回到床体, 由经减少固体颗粒的带出。

然后, 压缩机出口的循环流于反应器底部 2 6 返回到反应器, 以后经气体分配器板 2 8 到流化床。流体流动折流板 3 2 最好安置在入反应器的入口以防止所含聚合物颗粒沉积出来并附聚成固体块, 并且保持夹带或再夹带的任何液体或固体颗粒, 后者可能沉降出来或成为不被夹带。

流体流动折流板包括一个圆环形态, 它设置在隔板 3 2 a 旁反应器入口 2 6 上方的一定距离处, 流体流动折流板将进来的循环流分成中心向上气流和沿着反应器下侧壁向上圆周环形气流。气流混合合并通过保护屏 2 7、分配器板 2 8 的孔或部分 2 9 和角帽 3 6 a 和 3 6 b, 保证到分配器板的上表面, 最后进入流化床。

在反应器冷模操作过程中, 混合室 2 6 a 中的中心向上流协助底头或混合室中液体小滴的夹带输送夹带液体到流化床部位处, 圆周环形流协助在底头中固体颗粒生成减至最低程度, 因为它清扫反应器壁的内表面。圆周环形流有助于液体的再雾化和再夹带, 该液体可能是在器壁上的或扩散器混合室底部累积的液体, 尤其用液体含量高的循

环流，环形折流板指的是32，它在混合室中提供了中心向上流和向外周环形流，使得操作的反应器在其底部没有液体溢流或过多固体积累的问题。

床体的温度基本上取决于三个因素，（1）注入催化剂的速率，它控制着聚合速率并伴随热产生的速率；（2）气体循环流的温度和（3）通过流化床循环流的体积。当然，与循环流和/或由分别引入的进入床体液体的量也影响着温度，因为该液体在床体中气化并用来降低温度。通常用催化剂的注入速率控制聚合物的生产速率。于稳定状态条件下由恒定排除反应热控制床体的温度在基本恒定的温度。

“稳定状态”是指操作状态在体系中不随时间而变化。这样，在过程中产生的热量与排除的热量平衡，进入体系物料的总量与排出物料的量平衡。结果，体系中的任意点的温度、压力和成分不随时间而变化。在床体上部内不存在明显的温度梯度，温度梯度存在于床体底部，延续到分配器板上部，例如大约6至12英寸的层或区域中，其结果入口流体的温度和床体剩余物温度之间有所不同。然而，在该底部层之上的上面部分或区域中，床体的温度在最大所需要的温度是基本恒定的。

良好的气体分布在反应器有效操作中起着重要的作用。流化床含有生长的和形成的颗粒状聚合物颗粒以及催化剂颗粒。当聚合物颗粒是热的并可能是活性的，一定要防止它的沉积，如果让静止的聚集体存在，存在的任何活性催化剂将继续反应并可能引起生成聚合物颗粒的熔融，在极端的情况下，在反应器中形成固体聚集体，要费很大的气力和耗费停工时间以将其除去。用于典型工业尺寸反应器的流化床在任何时间都可能含有数千磅的固体，因此，除去这种规模的固体块

状物需要化相当大力量。因此，通过床体扩散循环流的速度足以保证整个床体流化这是必要的。

对催化剂和反应物是惰性的任何流体，如果该流体是液体，而它在床体流化的条件下将挥发的，该流体也可存在于循环气流中。其它物料，如催化剂活化剂，如果使用的活，最好加到压缩机30下游的反应体系中，因此物料可以从分配器38经管线40（如图1所示）加到循环体系中。

按照本发明，流化床反应器是在聚合物颗粒的软化温度以上的温度操作的，软化温度是树脂密度的函数，如图2所示，例如EPR橡胶的密度是0.860克/厘米³，其软化点为大约30℃，而其密度为大约0.90时，其软化点为大约67℃。

流化床反应器可以在高达约1000 psig[表压(磅/英寸²)]压力下操作，反应器最好在大约250 - 大约500 psig压力范围内操作，由于增加压力将增加气体的单位体积的热容量，因此在上述范围的高限区操作更好。

催化剂最好是过渡金属催化剂，它在分配器板28上部的点42以所需要的速率间歇或连续地注入到床体中，催化剂最好在床体中的一点注入，这样它能与聚合物颗粒进行良好的混合。在分配器板以上某点注入催化剂是满足流化床聚合反应器操作的一个重要特性。由于催化剂是高活性的，因此，在分配器板以下处注入催化剂会在此处发生聚合反应，最终会引起分配器板的堵塞。催化剂注入到流化床中有助于催化剂在整个床体中的分布，并且防止高催化剂浓度点的形成（该情况会导致“热点”的形成）。催化剂注入反应器最好是在流化床中的较低部位处，这样会使其均匀分布并使带入到循环管线中的催

化剂减至最小值，催化剂进入循环管线会在其中聚合，最终发生循环管线和热交换器的堵塞。

惰性颗粒物质是从容器3 1经管线3 1a与惰性气体一起引入到反应器中，另一种方法是经3 1b由循环管线2 2引入到反应器中的。

最好使用对催化剂是惰性的气体（如氮气或氩气）把催化剂带入床体。

床体中生产聚合物的速率取决于注入催化剂的速率和循环体系中单体的浓度。生产速率通常仅由调节注入催化剂的速率来控制。

在给定操作条件下，以颗粒聚合物产品形成的速率作为产品排出的床体部分以保持流化床在基本恒定的高度。当然，流化床和循环流冷却系统的全部设备用于检测床体任何温度变化，以便能使操作人员或通常自动控制体系对循环流的温度进行适当调节或对催化剂的注入速率进行调节。

在从反应器1 0排出颗粒聚合物产品处，需要的话最好从产品中分离出流体并将流体返回到循环管线2 2中。在本专业中完成这一工艺有许多种方法。已知的一种体系如附图，这样，流体和产品在点4 4处离开反应器1 0并经阀4 8进入产品排料缶4 6，阀4 8设计成当打开时具有最小的限制流动，如球阀。产品出料缶的上部和下部一般设有阀5 0和5 2，阀5 2是用于提供一产品通路使产品进入产品净化缶5 4，产品纯化缶5 4具有排空设备（由线路5 6表示）和气体输入设备（由管线5 8表示）。在产品净化缶5 4的底部也设置一个出料阀6 0，当它打开时，排出产品运去贮存。当阀5 0打开时，将流体送入净化缶6 2。从产品出料缶4 6来的流体直接导入过滤器6 4并从那经净化缶6 2。压缩机6 6并从管线6 8进入循环管线

22。

在典型的操作方法中，阀48开时而阀50和52关闭。产品和流体进入产品出料缶46。阀48关闭并产品在产品出料缶46中沉积。然后阀50打开让流体从产品出料缶46流到净化缶62，再从净化缶连续压回到循环管线22中。然后关闭阀50并打开阀52，产品出料缶46中的产品流入到产品净化缶54中，再关闭阀52。用惰性气体最好是氮气净化产品，惰性气体由管线58进入产品净化缶54并由管线56排空。然后产品由阀60从产品净化缶54中出料并由管线20运去贮存。通过本领域众所周知的常用程序控制器来完成阀的特别计时程序。通过设置将气流定期直接通过阀并返回到反应器的设备，可以保持阀基本上无附聚颗粒。

下面实施例将说明本发明。

在实施例中，乙烯丙烯橡胶（EPR）的软化点是由其密度（如图2所示）来测定的。聚合物的软化点随着其密度的降低而降低。聚合物的熔融指数和在颗粒状聚合物树脂表面的粒状材料的存在都会影响聚合物的软化点。用膨胀计测量不同密度的EPR的软化点，结果绘图在图2中。另一方面，乙烯-丙烯共聚物（EPM）以及乙烯-丙烯-二烯三元共聚物（EPDM）的密度随着聚合物中丙烯掺入量的增加而降低，如图3所示。因此，一旦测出EPR中丙烯的量，就可以通过使用这两个图来确定聚合物的软化点。

对以下表示EPM和EPDM聚合的所有实施例中，使用齐格勒-纳塔催化剂体系，该催化剂之一是钛基催化剂，另一种是钒基催化剂，其中也包括助催化剂和促进剂。使用三异丁基铝（TIBA）或三乙基铝（TEAL）作为助催化剂。氟利昂或氟仿用作促进剂。只

有钒基催化剂基需要该类促进剂。由于聚合反应只需要少量这样催化剂和促进剂，因此，一般是用异戊烷制成5或10%（重量）的溶液并供料到反应器中以更容易控制进料速率。反应器的总压力一般保持在大约300 psi（磅/英寸²）。乙烯的分压对钒基催化剂一般是120 psi，对钛基催化剂是50 psi，除非在实施例中有明确的说明。在流化床反应器中表观气体速度在1.6到2.7英尺/秒范围内，主要操作变量反应器温度和丙烯的分压。

该聚合物的密度和其中的丙烯含量是由丙烯（单体）的分压控制的。尤其是丙烯对乙烯（ C_3 / C_2 ）的摩尔比来控制的。在反应器中该比值越高，聚合物的密度越低或是生成的聚合物中丙烯的含量越高。因此，在每次操作的开始， C_3 / C_2 比值保持低到足以良好聚合反应实现床体运转，尤其是三床体运转。对于较低密度聚合物来说，由逐渐增加丙烯的分压来慢慢增加该比值到较高值。在丙烯的分压进一步升高之前再以所需的比实现三床运转。随着丙烯分压的增加，聚合物的密度下降，如此达到聚合物的软化点。当生成聚合物的软化点接近或大于反应器温度时，由于树脂附聚产生极不希望的沟流，聚合物树脂的流化立即停止。

在给定丙烯对乙烯摩尔比的情况下，当反应器的温度上升时，EPR中结合的丙烯下降，这是用钒和钛基催化剂体系所观察到的，对于在较高反应器温度时，为了生产给定密度和丙烯含量的EPR而言，一定要保持丙烯对乙烯的摩尔比高于低温操作情况下的摩尔比。

熔融指数（或流动指数）是通过控制氢与乙烯（ H_2 / C_2 ）比来控制的，在反应器中摩尔比越高，生成的EPR的熔融指数越高，通常，在流化床反应器中，高熔融指数EPR颗粒树脂比低熔融指数颗

粒树脂更难生产，生产 EPDM 所用的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。其它气体组分是氮气。在 EPR 中丙烯和 ENB 的结合量是由红外线光谱测定的。并且在 EPR 中颗粒物质的量是由热解重量分析法测定。

例

在反应器温度低于软化点下不添加惰性颗粒物质生产 EPM。

在反应器温度为 20℃ 下，用钒基催化剂在中试流化床反应器（内直径为大约 14 英寸）中试图进行生产 EPM 颗粒树脂。如图 2 所示，该反应器温度比有价值的所有 EPR 树脂的软化点低大约 10℃。TIBA 和氯仿分别用作助催化剂和促进剂。典型的 H_2 / C_2 的比值是大约 0.003。表观气体速度典型的为 1.8 英尺/秒。在反应器中没有任何树脂附聚现象，它能生产密度为 0.864 克/厘米³ 和熔融指数为 0.77 分克/10 分钟的 EPM 颗粒树脂。产品中丙烯的结合含量是大约 35%（重量）。在没有添加本发明惰性颗粒材料，于接近软化点操作时由下列例 2 说明普通问题。

例

2

使用例 1 中所述同样的反应器、同样的催化剂、助催化剂、促进剂、氢与乙烯比和表观气体速度，在 30℃ 反应器温度下试图生产 EPM 颗粒树脂。如图 2 中所示，该温度接近于密度范围为大约 0.860 至 0.865 克/厘米³ 的 EPM 树脂的软化点。当通过将 C_3 / C_2 比从 0.325 增加到 0.376 使密度从 0.870 降至 0.868 克/厘米³ 时，反应器操作得很好。 C_3 / C_2 比分别为 0.325 和 0.376 时，丙烯的结合含量分别是 31.7%（重量）和 34.1%（重量）。

当 C_3 / C_2 比从 0.376 升至 0.403 使密度进一步降低低于 0.868 克/厘米³ 时, 由于床体截面的压力降的急剧降低, 流化立即停止, 导致沟流的形成。反应器停车, 从反应器取出大量附聚体和结块体。分析附聚体表明聚合物的密度和熔融指数分别是 0.867 克/厘米³ 和 0.97 分克/10 分钟。丙烯结合量是大约 35% (重量)。

下面实施例 3 说明反应器操作温度在树脂的软化点以上。

例 3

使用例 1 中所述同样的反应器, 使用同样的催化剂、助催化剂、及氢气与乙烯的比, 在 40℃ 反应器温度下试图生产 EPM 颗粒树脂。如图 2 所示, 该温度高于密度低于 0.873 克/厘米³ 的 EPM 的软化点。当丙烯与乙烯的摩尔比升至 0.374 时, 由例 2 中所述相同现象证明床体流化停止或形成沟流, 必需反应器停车。从反应器中取出许多附聚体和结块体。对其进行分析, 聚合物的密度和熔融指数分别为 0.866 克/厘米³ 和 0.31 分克/10 分钟。聚合物中丙烯的结合量为 34% (重量)。

下面例 4 说明反应器温度不能在或不能接近于聚合物的软化温度操作, 而不管所用何种催化剂体系。

例 4

反应器温度低于和接近软化点, 并使用钽催化剂。

由于在反应器温度高于聚合物软化点生产钒催化的 EPM, 全部试图都失败了, 这是由于在反应器中形成附聚体和结块体所致, 所以, 在反应器温度低于或接近于软化点 (即 20℃ 和 30℃), 使用钽催化剂。本例是在例 1 中所述同样反应器中进行。表观气体速度是大约

1.8 英尺/秒来操作。TIBA 用作助催化剂。钛催化剂体系不需要促进剂，然而为生产同样密度（或丙烯结合量）和熔融指数的 EPDM，在反应器中需要比用钒催化剂体系高得多的 C_3 / C_2 和 H_2 / C_2 比。当保持 H_2 / C_2 比为 0.050 和乙烯分压为大约 54 psi 时，进行两次运转，一次在 20 °C，另一次在 30 °C。在两次运转中， C_3 / C_2 比逐渐从 1.6 增到 2.2，为了使 EPDM 的密度从 0.875 降至 0.865 目的值。然而，在二种反应器的温度下进行试验，试图使密度降低到低于 0.870 克/厘米³，但流化即停止。

例

5

在反应器温度低于软化点下不同颗粒物质生产乙烯丙烯二烯三元共聚物 (EPDM)。

在中间工厂流化床反应器（内径为大约 14 英寸）中用钒催化剂于 30 °C 反应器温度试图生产 EPDM 颗粒树脂。乙烯分压是大约 130 psi。TIBA 和氯仿分别用作助催化剂和促进剂。 H_2 / C_2 典型比是 0.002，ENB 在流化床中的浓度是大约 4.5%（重量）。表观气体速度是大约 1.8 英尺/秒。反应器操作无任何问题，有可能生产密度高于 0.882 克/厘米³ 的 EPDM 颗粒树脂。聚合物中丙烯和 ENB 的含量分别为 21%（重量）和 1.5%（重量）。然而，用增加 C_3 / C_2 比试图降低聚合物的密度到低于 0.880 克/厘米³，结果由于流化停止导致反应器停车。打开反应器除去结块体和附聚体。分析结块体表明聚合物中的密度、丙烯含量和 ENB 含量分别是 0.8775 克/厘米³、28.0%（重量）和 2.1%（重量）。

下面例 6 说明当反应器的温度接近 EPDM 树脂软化点时得到的

结果。

例 6

使用例 5 中所述同样的反应器、同样的催化剂、助催化剂和促进剂，在 40℃ 反应器温度下试图生产 EPDM。反应器条件与例 5 相同，不同的是在流化床中 ENB 浓度和 H_2 / C_2 比比例 5 分别高至 5.5% (重量) 和 0.003。当升高 C_3 / C_2 比至 0.34 以努力降低聚合物密度低于 0.885 克/厘米³ 时，由于沟流的形成使流化停止。反应器停车，分析结块体和附聚体的样品，聚合物的密度和熔融指数分别是 0.883 克/厘米³ 和 0.15 分克/10 分钟。聚合物中丙烯和 ENB 的量分别是 22.9% (重量) 和 2.6% (重量)。

下面例 7 - 13 说明本发明中使用惰性颗粒物质的益处。

然而，当颗粒物质引入到反应器中生产 EPR 颗粒树脂时，产品成为 EPR 和颗粒物质的混合物。通常，颗粒物质的密度不同于 EPR 自身的密度，因此，混合物的密度将不同于聚合物自身的真实密度。而聚合物的真实密度可以使用下面关系式计算得到：

$$D_t = (1 - X) D_m / \{1 - (X D_m / D_p)\}$$

式中 D_t 是聚合物的真实密度， X 是颗粒物质的重量分数， D_m 是混合物的密度， D_p 是颗粒物质的密度。

使用膨胀计测得各种惰性颗粒物质对 EPR 软化点的影响是可忽略不计的。如前文所述，EPR 中丙烯含量的测量是其真实密度的间接测量。因此，要测量由反应器生成的 EPR 中丙烯含量和 EPR 的混合物密度，其结果在下面例子中给出。同样，用方程式 1 计算每个 EPR 的真实密度列在每个例中。应当注意到，前面实施例没有丙烯含量高于 35% (重量) 的 EPR，没有惰性颗粒物质也不能生产这

样EPR。

下面例7说明用炭黑作惰性颗粒物质生产EPM。

例 7

使用原颗粒尺寸55毫微米、结聚体平均颗粒尺寸为2微米，比表面为44米²/克和DBP为220毫升/100克的炭黑(RAVEN-230，可由Columbian化学有限公司得到)作为惰性颗粒物质，用钛催化剂在30℃反应器温度下，使用例1所述同样的反应器生产EPM颗粒树脂，炭黑的密度是1.8克/厘米³。在炭黑通过分配器板下面混合室的底部引入到反应器中之前，将其加热并净化，同时进行以除去吸收的水和氧(它们对反应有毒)，用氮气进行净化。TIBA用作助催化剂。乙烯的分压是大约20psi，H₂/C₂比在0.03至0.04范围内，C₃/C₂比保持在2.30至2.50范围内以生产非晶态EPM。在整个运行中炭黑在反应器中的浓度保持在大约0.5至1.2%(重量)。在接近或高于聚合物的软化点生产EPM聚合物。分析EPM样品表明聚合物基本上是非晶态的，产品的密度在0.859至0.865克/厘米³范围内，丙烯含量为47-53%(重量)，计算EPM的真实密度是在0.854至0.863克/厘米³。

例 8

使用原颗粒尺寸为14毫微米，比表面为100米²/克和密度为2.2克/厘米³的疏水烘制硅石(Cab-O-silTS-720，可由Cabot公司得到)作为惰性颗粒物质，使用例1中所述同样反应器在30℃反应器温度下生产非晶态EPM。所用催化剂是如例7的钛基催化剂。为了除去硅石的毒性，如处理炭黑相同方法进行严密处理。

乙烯的分压是大约 30 psi, H_2 / C_2 比是大约 0.02, C_3 / C_2 比保持在 2.30 至 3.30 范围内以生产非晶态 EPM。反应器中硅石的浓度保持到高 (0.6 - 1.3% (重量)) 至保证生产大量样品。未测定低至流化停止的硅石的临界浓度。分析生产的样品表明聚合物是非晶态, 其混合物密度为 0.862 至 0.867 克/厘米³、丙烯含量为 47 - 52% (重量)。样品的灰分分析表明样品中硅石的含量在 0.3 至 1.0% (重量) 间变化, 计算 EPM 的真实密度在 0.857 至 0.865 克/厘米³ 之间。

例

9

用炭黑作为惰性颗粒物, 在反应器温度为 50 °C (高于软化点) 下生产 EPM。

使用如例 1 一样的反应器, 且在 50 °C 操作, 也使用例 1 的钒催化剂, 炭黑是 Raven T-230 炭黑, TIBA 和氯仿用作助催化剂和促进剂。

乙烯的分压是 85 psi, C_3 / C_2 和 H_2 / C_2 比分别是 0.46 和 0.0045, 当反应器中炭黑的浓度保持在 1.5 - 1.8% (重量) 范围内时, 反应器生产掺有炭黑的 EPM 颗粒树脂没有任何问题。掺入炭黑的 EPM 的密度是 0.870 克/厘米³, EPM 的真实密度 (由方程式 1 计算得来) 是大约 0.863 克/厘米³。由图 2 看出, EPM 的软化点是 34 °C, 而反应器的温度比聚合物的软化点高大约 16 °C。然而, 运行结束时, 进料炭黑不真正起作用导致反应器中炭(黑)浓度逐渐降低, 其结果, 由于不再流化使反应器停车, 从反应器中除去结块体, 测定结块体中炭黑的量是大约 0.6% (重量), 结块体的密度和丙烯含量分别是大约 0.870 克/厘米³ 和 36%

(重量), 由方程式1, 计算得出聚合物的真实密度是大约 0.867 克/厘米³。

例 10

用炭黑在 66℃ 反应器温度下生产 EPM。

用如例 9 中同样的反应器, 用例 9 中同样的钒催化、TIBA、氯仿和 Raven T-230 炭黑, 以反应器温度为 60℃ 开始操作。后来让反应器温度升至 66℃, 乙烯分压是大约 89 psi, C₃/C₂ 比典型是 0.45 至 0.50, H₂/C₂ 比是 0.005, 由于保持 Raven T-230 炭黑在反应器中的浓度是大约 5.0% (重量), 生产颗粒 EPM 树脂, 反应器没有任何操作困难。树脂的平均颗粒尺寸是大约 0.081 英寸。分析样品表明, 丙烯含量在 30-34% (重量) 范围内, 熔融指数为 0.50 至 0.63 分克/10 分钟, 密度为 0.893 至 0.895 克/厘米³。样品的热解重量分析法表明聚合物中炭黑的浓度是大约 4.5% (重量)。由方程式 1 计算得出样品的真实密度是大约 0.873 克/厘米³。由图 2 看出, EPM 的软化点是 38℃, 因此反应器的温度比 EPM 的软化点高大约 28℃。

在例 11-13 中, 使用如例 1 同样的钒催化剂和反应器, 用 TIBA 和氯仿作为助催化剂和促进剂。TIBA 和氯仿均制成 10% (重量) 的异戊烷溶液并以 100 至 150 毫升/小时的典型速率供料到反应器中。反应器的总压是 300 psi, 乙烯的分压是大约 60 psi, H₂/C₂ 摩尔比在 0.002 至 0.004 范围内。反应器中丙烯的分压和进入反应器的 ENB 进料速率是控制两个主要可变因素。Raven T-230 炭黑是用来便于反应操作的颗粒料物质。反应器中炭黑的浓度和 EPDM 颗粒树脂是由控制聚合物的产率或炭黑的

供料速率或二者来控制的。为了增强EPDM颗粒树脂的流化和混合，反应器是在较高表观气体速度、典型为大约2.2至2.7英尺/秒下操作。在多数时间内，炭黑的进料速率保持高到保证适当的流化和降低树脂的颗粒尺寸，这是由于消除少量附聚体的形成。通常，产品中炭黑的重量百分率高于5%，更好高于10%，由于在EPDM中有大量炭黑，因此，产品密度的测量成为无意义。每个样品的真实密度是用测量丙烯含量和图3来确定的，而不是测量混合物密度和使用方程式1得的。尽管如此，还是要测量每个样品中的炭黑，也测量每个样品的结晶度。

例

11

在下面条件下操作反应器生产EPDM颗粒树脂：

反应器温度 = 60℃

表观气体速度 = 2.5至2.7英尺/秒

C_3 / C_2 摩尔比 = 1.1至1.3

H_2 / C_2 摩尔比 = 0.001至0.0025

ENB进料速率 = 210毫升/小时

炭黑进料速率 = 700至850克/小时

以5至8磅/小时的速率生产掺入炭黑的EPDM颗粒树脂，未遇到任何严重反应器操作问题，典型样品具有下述性质：

丙烯含量 = 41.2% (重量)

ENB含量 = 5.1% (重量)

炭黑含量 = 22.3% (重量)

流动指数 = 11.5

树脂的平均颗粒尺寸 = 0.053英寸

由图 3 和 4 1.2 % 丙烯含量得出 EPDM 的真实密度是大约 0.86 克/厘米³。由图 2 看出，聚合物的软化点是 40℃，因此反应器在高于聚合物软化点大约 30℃ 下操作。当使用该量炭黑时则流化正常。

当以同样的 EPDM 生产速率，将炭黑的进料速率降至大约 300 至 400 克/小时，反应器中开始形成少量的附聚体并随着颗粒树脂经产品出料阀和产品出料缶排出。分析有代表性样品并显示如下性质：

丙烯含量 = 49.1% (重量)

ENB 含量 = 6.1% (重量)

炭黑含量 = 12.6% (重量)

流动指数 = 5.2

少量附聚体出现后立即降低生产率以增加炭黑在反应器中的浓度，再生产颗粒 EPDM 树脂，树脂中炭黑的含量高于 20% (重量)，树脂的平均颗粒尺寸典型在 0.061 至 0.084 英寸范围内，EPDM 的其它性质是：

丙烯含量 = 45.8% 至 52.3% (重量)

ENB 含量 = 3.6 - 7.5% (重量)

流动指数 = 0.6 至 1.0

当反应器中炭黑的浓度再变低时，由于沟流的形成流化停止，反应器停车，从反应器中除去附聚物并分析表明如下性质：

丙烯含量 = 40.8% (重量)

ENB 含量 = 4.3% (重量)

炭黑含量 = 12.5% (重量)

例

2

在 70℃ 生产 EPDM，以下列条件操作反应器生产 EPDM 颗粒树脂：

反应器温度 = 70℃

表观气体速度 = 2.5 英尺/秒

C_3 / C_2 摩尔比 = 1.3

H_2 / C_2 摩尔比 = 0.003

ENB 进料速率 = 210 毫升/小时

当反应器中的炭黑浓度保持足够高时，生产颗粒 EPDM 树脂。

典型样品的性质如下：

丙烯含量 = 38.1% (重量)

ENB 含量 = 3.1% (重量)

炭黑含量 = 22.5%

树脂的平均颗粒尺寸 = 0.076 英寸

由图 3 得出该 EPDM 样品的真实密度是大约 0.86 克/厘米³。

由图 2 看出，聚合物的软化点是 30℃，因此反应器是在高于物料软化点大约 40℃ 下操作，而当使用该量炭黑时，流化正常。

为了测定产品在临界炭黑含量，逐渐降低反应器中炭黑浓度直到流化停止，要求反应器停车，从反应器中除去结块体，分析表明如下性质：

丙烯含量 = 47.4% (重量)

ENB 含量 = 4.6% (重量)

炭黑含量 = 10.9% (重量)

例

13

在 80℃ 生产 EPDM，在下列条件下操作反应器以生产 EPDM 粒状树脂：

反应器温度 = 80℃

表观气体速度 = 2.2 英尺 / 秒

C_3 / C_2 摩尔比 = 1.8

H_2 / C_2 摩尔比 = 0.003

ENB 进料速率 = 150 至 210 毫升 / 小时，但典型的为
210 毫升 / 小时

以 4 至 6 磅 / 小时的速率生产掺入炭黑的 EPDM 树脂，反应器没有任何操作问题。以 C_3 / C_2 比为 1.8 所生产的典型样品具有下列性质：

丙烯含量 = 46.3% (重量)

ENB 含量 = 2.2% (重量)

炭黑含量 = 25.1% (重量)

流动指数 = 5.9

树脂的平均颗粒尺寸 = 0.069 英寸

在产品中观察到少量的树脂附聚体，由于反应器体系存在一些机械问题使该运行过早地终止。由图 3 看出，当曲线外推时，该 EPDM 样品的真实密度低于 0.86 克 / 厘米³，由图 2 看出，该聚合物的软化点 30℃，这意味着使用指明炭黑的量在高出树脂软化点大约 50℃ 操作反应器。

说明书附图

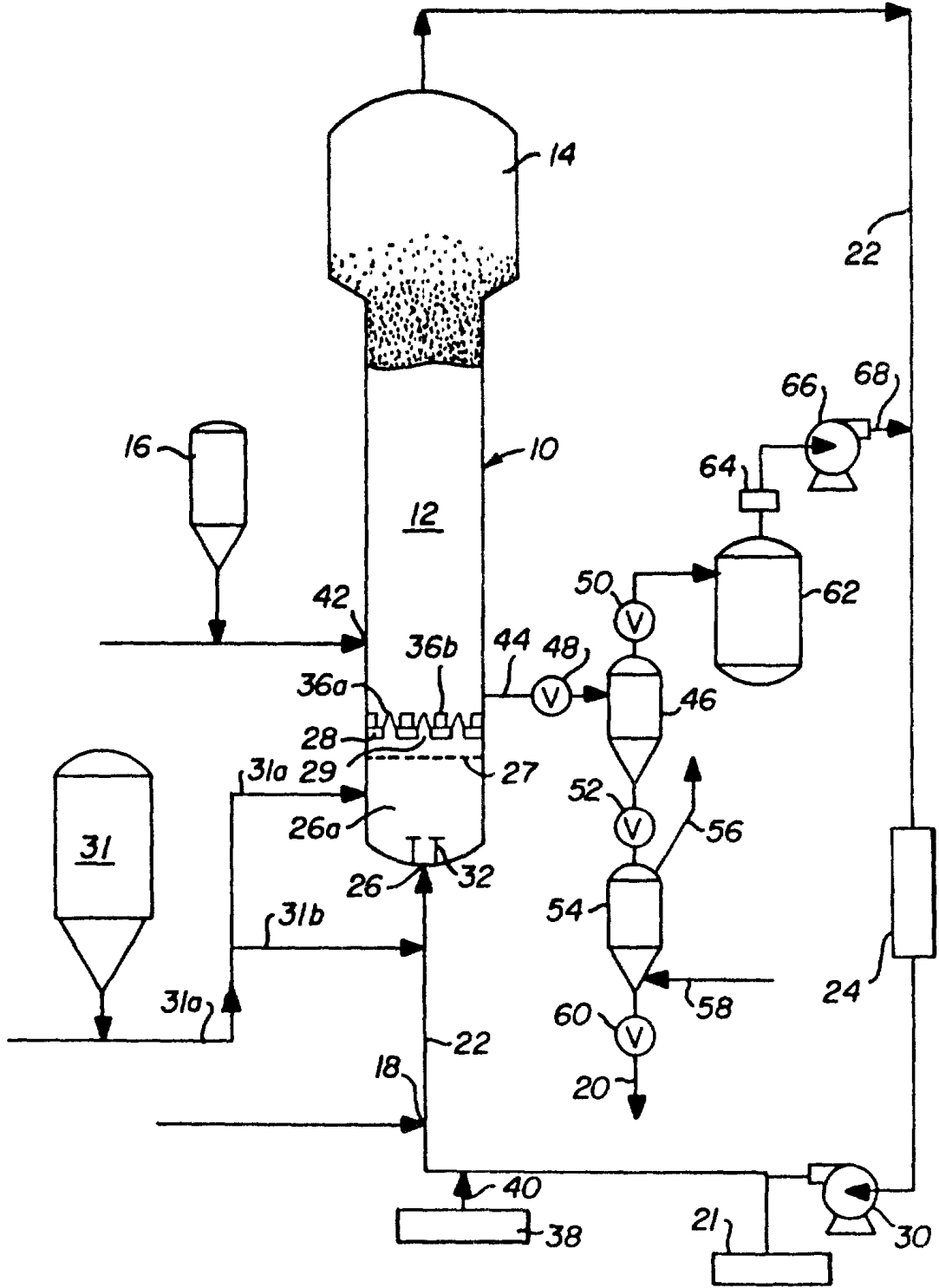


图 1

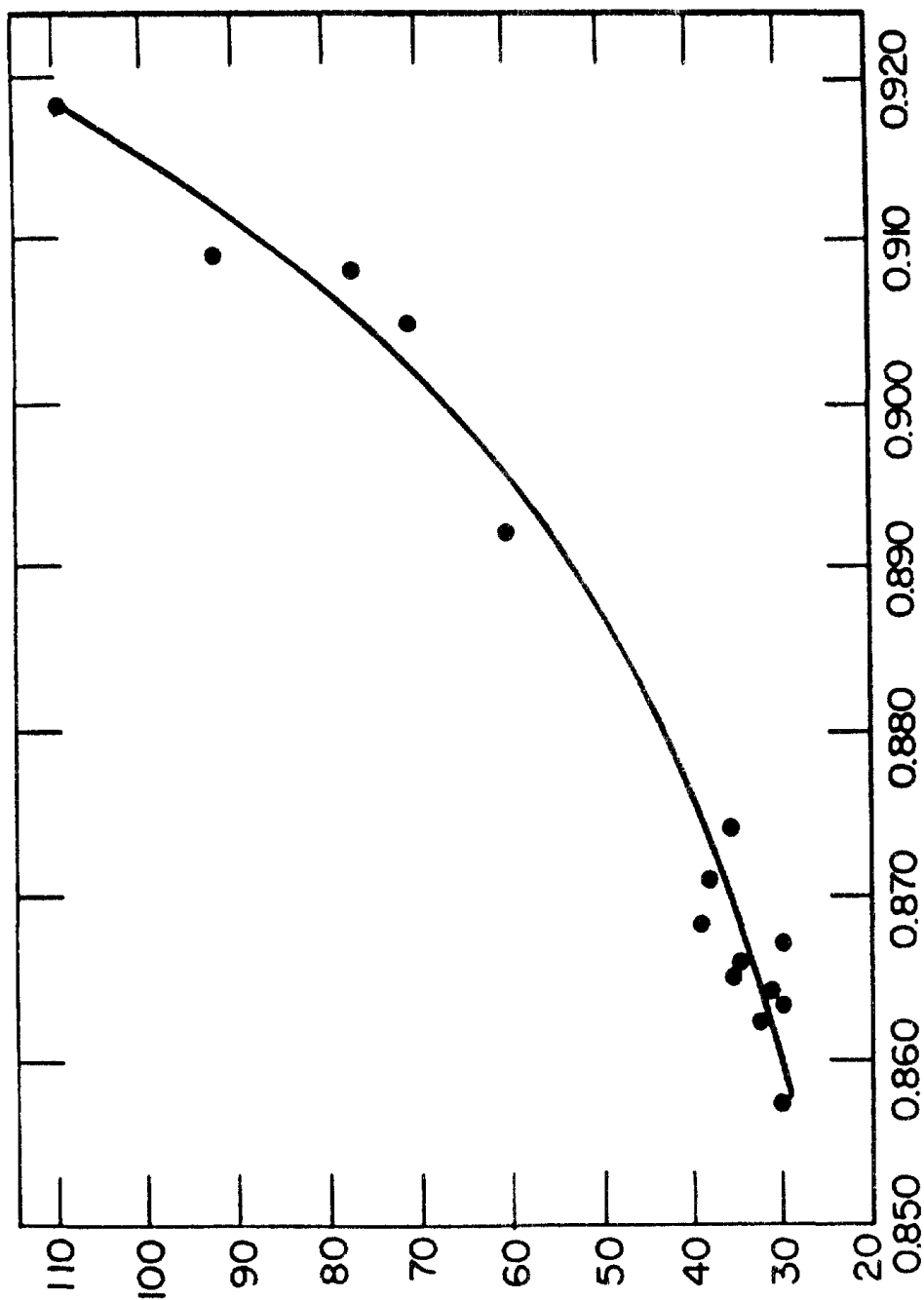


图 2

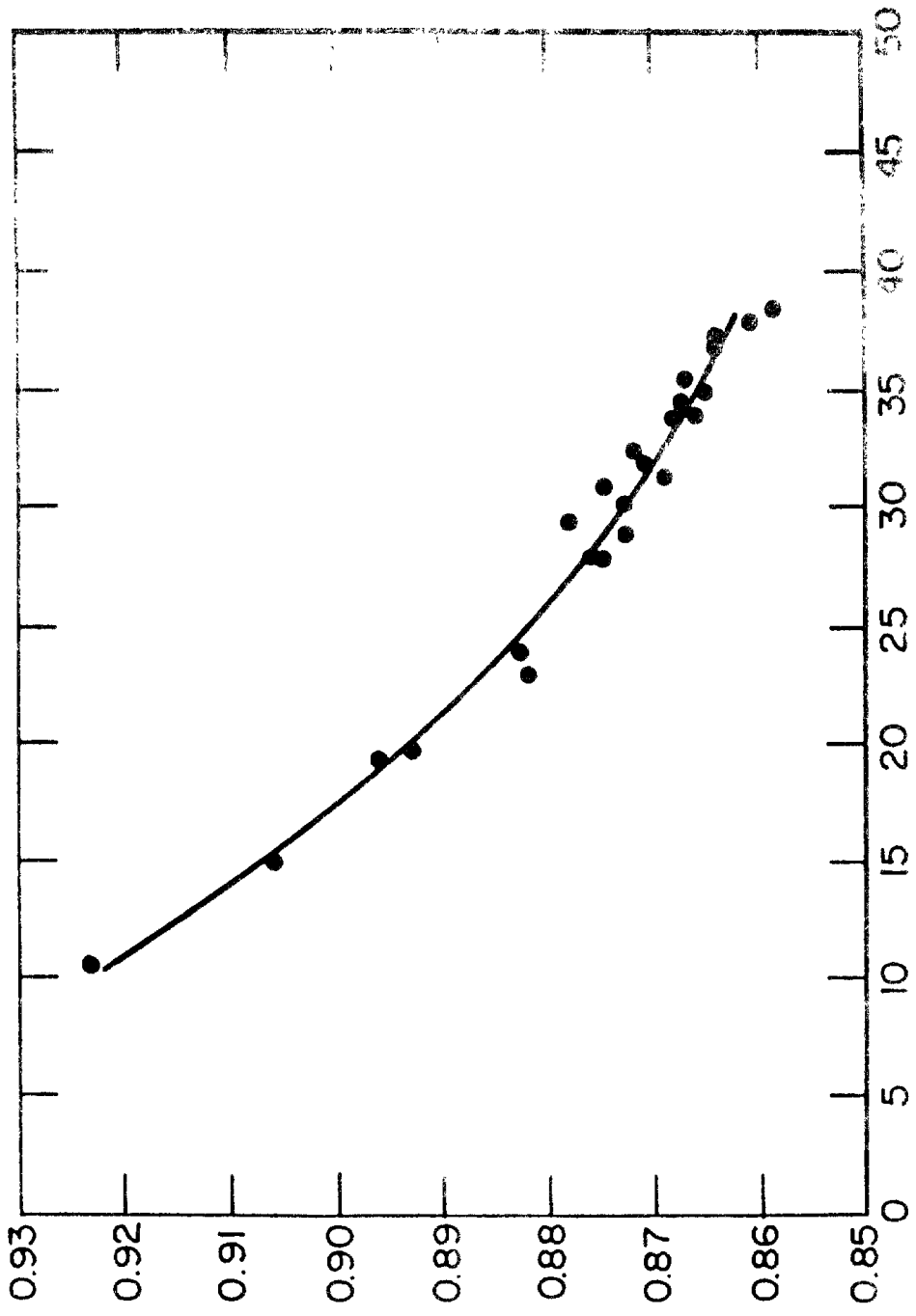


图 3