



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101848946 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 29

(21) 申请号 200880113273. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 08. 21

C08F 10/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 2/34 (2006. 01)

60/957, 888 2007. 08. 24 US

C08F 2/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B01J 8/18 (2006. 01)

2010. 04. 26

B01J 8/24 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/073877 2008. 08. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/029486 EN 2009. 03. 05

(71) 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 平·W·蔡 罗杰·B·佩因特

简·W·范艾格蒙德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 2 页

按照条约第19条的修改 3 页

(54) 发明名称

气相聚合方法

(57) 摘要

提供了用于在气相聚合反应器中聚合一种或多种烯烃的方法。该气相反应器具有流化床和流化介质。该流化介质具有操作密度和操作速度。该方法包括确定临界气体密度和 / 或确定用于该聚合的临界气体速度。随后该流体介质的操作气体密度和 / 或操作气体速度调节至小于或等于其各自临界值。该方法包括提高流化床的堆积密度。在不提高反应器停留时间的情况下, 流化床堆积密度的增加提高了生产率。

1. 一种用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法,所述气相反应器具有流化床和具备操作气体密度的流化介质,该方法包括:

采用下式确定流化介质的临界气体密度

$$\left(\frac{a \times APS \times SBD}{SGV} \right)^b$$

其中

a 为常数,其值为约 3.5 ~ 约 6.2,

b 为常数,其值为约 1.7 ~ 约 2.7,

APS 是以英寸计的流化床的平均粒度,

SBD 是以 lb/ft³ 计的该床的聚合物颗粒的沉降堆积密度,

SGV 是以 ft/秒计的流化介质的气体速度;和

将流化介质的操作气体密度调节至小于或等于所述临界气体密度。

2. 权利要求 1 的方法,其包括在调节期间将流化床保持在至少湍动状态。

3. 权利要求 1 的方法,其中该调节选自调节流化介质的气体分压、调节流化介质的组成、调节反应器压力、及其组合。

4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法,其中该调节包括使流化床从快速流态化状态运行到湍动状态。

5. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法,其包括将流化床保持在至少湍动状态,和通过该调节提高流化床的堆积密度。

6. 权利要求 1 的方法,其包括使流化床从快速流态化状态运行至湍动状态,和提高该流化床的堆积密度。

7. 权利要求 1 的方法,其中该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体,该方法包括将流化床保持在至少湍动状态,降低流化介质的丙烯分压,和提高流化床的堆积密度。

8. 权利要求 1 的方法,其中该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体,该方法包括将流化床保持在至少湍动状态下,降低流化介质的丙烯分压,降低流化介质的速度,和提高流化床的堆积密度。

9. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其包括将操作气体密度从高于临界气体密度降低到低于临界气体密度,和提高流化床的堆积密度。

10. 权利要求 1 ~ 9 中任一项的方法,其包括将催化剂组合物引入到所述反应器中,和形成 APS 为约 0.014 英寸到约 0.12 英寸的流化床。

11. 权利要求 1 ~ 10 中任一项的方法,其包括制得 SBD 为约 15lb/ft³ ~ 约 35lb/ft³ 的聚合物颗粒。

12. 权利要求 1 ~ 11 中任一项的方法,其包括使流化介质以约 0.8ft/秒 ~ 约 5.0ft/秒的速度通过反应器。

13. 权利要求 1 ~ 12 中任一项的方法,其包括将流化床的堆积密度提高约 10wt% 至约 100wt%。

14. 一种用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法,所述气相反应器具有流化床和具备操作气体速度的流化介质,该方法包括:

采用下式确定流化介质的临界气体速度

$$\underline{a \times APS \times SBD} \\ (\text{FMD})^{1/b}$$

其中，

a 为常数，其值为约 3.5 ~ 约 6.2，

b 为常数，其值为约 1.7 ~ 约 2.7，

APS 是以英寸计的流化床的平均粒度，

SBD 是以 lb/ft³ 计的该床的聚合物颗粒的沉降堆积密度，

FMD 是以 lb/ft³ 计的流化介质的密度；和

将操作气体速度调节至小于或等于所述临界气体速度。

15. 权利要求 14 的方法，其包括在调节期间将流化床保持在至少湍动状态。

16. 权利要求 14 ~ 15 中任一项的方法，其包括将操作气体速度从大于所述临界气体速度的速度调节到小于或等于所述临界气体速度，和提高流化床的堆积密度。

17. 权利要求 14 ~ 16 中任一项的方法，其中该调节包括使流化床从快速流态化状态运行至湍动状态。

18. 权利要求 14 ~ 17 中任一项的方法，其包括将操作气体速度从大于 U_k 的速度调节到低于 U_k 的速度，和提高流化床的堆积密度。

19. 权利要求 14 ~ 18 中任一项的方法，其包括将操作气体速度保持为大于 U_c 的速度。

20. 权利要求 14 ~ 19 中任一项的方法，其包括将催化剂组合物引入到所述反应器中，和形成 APS 为约 0.014 英寸到约 0.12 英寸的流化床。

21. 权利要求 14 ~ 20 中任一项的方法，其包括制得 SBD 为约 15lb/ft³ ~ 约 35lb/ft³ 的聚合物颗粒。

22. 权利要求 14 ~ 21 中任一项的方法，其包括提供包含丙烯气体的流化介质，该流化介质的密度为约 2.5lb/ft³ ~ 约 5.0lb/ft³。

23. 权利要求 14 ~ 22 中任一项的方法，其包括采用该调节使流化床的堆积密度提高约 10wt% 至约 100wt%。

24. 一种用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法，所述气相反应器具有流化床以及具备操作气体密度和操作气体速度的流化介质，该方法包括：

采用下式确定流化介质的临界气体速度

$$\underline{a \times APS \times SBD} \\ (\text{FMD})^{1/b}$$

其中，

a 为常数，其值为约 3.5 ~ 约 6.2，

b 为常数，其值为约 1.7 ~ 约 2.7，

APS 是流化床的平均粒度，

SBD 是流化床的沉降堆积密度，

FMD 是流化介质的密度；和

调节该操作气体密度或操作气体速度，使得该操作气体速度小于或等于所述临界气体

速度。

25. 权利要求 24 的方法,其包括调节操作气体密度且调节操作气体速度,使得该操作气体速度小于所述临界气体速度。

26. 权利要求 24 ~ 25 中任一项的方法,其中该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体,该方法包括降低丙烯气体的分压,和提高流化床的堆积密度。

27. 权利要求 24 ~ 26 中任一项的方法,其包括使操作气体速度从大于所述临界气体速度的速度降低到小于所述临界气体速度的速度,和提高流化床的堆积密度。

28. 权利要求 24 ~ 27 中任一项的方法,其包括将催化剂组合物引入到所述反应器中,和形成 APS 为约 0.014 英寸到约 0.12 英寸的流化床。

29. 权利要求 24 ~ 28 中任一项的方法,其包括制得 SBD 为约 15lb/ft³ ~ 约 35lb/ff³ 的聚合物颗粒。

30. 权利要求 24 ~ 29 中任一项的方法,其包括使流化床的堆积密度提高约 10% 至约 100%。

31. 一种气相聚合反应器,其包括:

平均粒度为约 0.014 英寸到约 0.12 英寸的聚合物颗粒的流化床,该流化床的堆积密度为约 7lb/ft³ ~ 约 40lb/ft³;和

具有小于或等于临界气体密度的操作气体密度的流化介质,该临界气体密度通过下式确定,

$$\left(\frac{a \times \text{APS} \times \text{SBD}}{\text{SGV}} \right)^b$$

其中

a 为常数,其值为约 3.5 ~ 约 6.2,

b 为常数,其值为约 1.7 ~ 约 2.7,

APS 是以英寸计的流化床的平均粒度,

SBD 是以 lb/ft³ 计的流化床的沉降堆积密度,

SGV 是以 ft/ 秒计的流化介质的气体速度。

32. 权利要求 31 的气相聚合反应器,其中该流化床处于湍动状态。

33. 权利要求 31 ~ 32 中任一项的气相聚合反应器,其包含在气相反应器内部的催化剂组合物和至少一种烯烃气体。

34. 权利要求 31 ~ 33 中任一项的气相聚合反应器,其中该聚合物颗粒选自基于丙烯的聚合物、基于乙烯的聚合物、和乙烯 / 丙烯橡胶。

35. 权利要求 31 ~ 34 中任一项的气相聚合反应器,其中该聚合物颗粒的沉降堆积密度为约 15lb/ft³ ~ 约 35lb/ft³。

36. 权利要求 31 ~ 35 中任一项的气相聚合反应器,其中该流化介质速度为约 0.5ft/ 秒 ~ 约 2.6ft/ 秒。

37. 权利要求 31 ~ 36 中任一项的气相聚合反应器,其中该流化介质的密度为约 1.0lb/ft³ ~ 约 5.0lb/ft³。

38. 权利要求 31 ~ 37 中任一项的气相聚合反应器,其中该流化介质包括丙烯和氢气,

且丙烯的分压为约 300psia ~约 400psia。

气相聚合方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求 2007 年 8 月 24 日提交的美国临时申请 No. 60/957, 888 的权益, 将其全部引入本申请作为参考。

[0003] 发明背景

[0004] 本公开内容涉及制备聚合物的方法, 且特别地涉及烯烃的气相聚合。

[0005] 气相聚合是用于制备聚合物的已知方法。气相聚合生产效率接近聚合物生产速度的最大值。当气相反应器的体积固定时, 增加反应器的投料量 (inventory) 是达到生产最大化的一种途径。反应器投料量可以通过提高流化床堆积密度 (即提高流化堆积密度 (fluidized bulk density)) 来增加。

[0006] 为了增加生产率而操作流化堆积密度的尝试存在高度的不确定性。流化堆积密度的控制是复杂且困难的。流化床的堆积密度与许多操作参数如上限 / 下限床压力 / 重量、床高度、床温度、气体压力、组成、和流速、粒子流变学、床沉降堆积密度 (bed settled bulk density)、和流态化状态之间存在复杂的相互影响。难以制订记录所有这些参数且精确地预测实际操作条件下的流化堆积密度特征的流化床模型。这种不确定性造成成片 (sheeting)、成块 (chunking)、结垢、床层塌落、和 / 或反应器停车的风险。通过控制流化堆积密度而实现聚合物生产最大化的优点是相对于这些风险衡量的。

[0007] 期望的是提高流化床堆积密度且同时避免成片、成块、过热、床层塌落、和 / 或反应器停车的气相聚合方法。

[0008] 发明概述

[0009] 本公开内容涉及用于提高气相聚合反应器中流化床堆积密度的方法和反应器。本申请方法通过提高流化床堆积密度来增加聚合物生产。流化床堆积密度增加的同时, 成片、成块、过热、床层塌落和 / 或反应器停车的风险降低、或者该风险不存在。

[0010] 实施方式中, 提供了用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法。该气相反应器具有流化床和流化介质。该流化介质具有操作气体密度。该方法包括确定用于流化介质的临界气体密度。采用下式来确定临界气体密度,

$$[0011] \quad \left(\frac{a \times APS \times SBD}{SGV} \right)^b$$

[0012] 其中 a 为常数, 其值为约 3.5 ~ 约 6.2 ; b 为常数, 其值为约 1.7 ~ 约 2.7 ; APS 是以英寸计的流化床的平均粒度 ; SBD 是以 lb/ft³ 计的该床的聚合物颗粒的沉降堆积密度 ; 且 SGV 是以 ft/秒计的流化介质的气体速度。该方法还包括将流化介质的操作气体密度调节至小于或等于临界气体密度。操作气体密度的调节增加了流化床的堆积密度。

[0013] 该方法包括在操作气体密度的调节期间将流化床保持在至少湍动状态 (turbulent regime) 下。该方法还可以包括将流化床从快速流态化状态运行至湍动状态。这提高了该床的堆积密度。

[0014] 实施方式中, 调节可以通过调节流化介质中所含气体的分压、调节 / 改变流化介

质的组成、或者调节反应器压力来进行。

[0015] 实施方式中,流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体。该方法包括将流化床保持在至少湍动状态,和降低流化介质的丙烯分压,由此提高流化床的堆积密度。丙烯分压可以单独地降低,或者与降低流化介质的速度组合地进行。

[0016] 实施方式中,该方法包括将操作气体密度从高于临界气体密度降低到低于临界气体密度。这样提高了流化床的堆积密度。

[0017] 实施方式中,提供了另一种聚合方法。该方法是用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃。该反应器具有流化床和流化介质。该流化介质具有操作气体速度。该方法包括确定用于流化介质的临界气体速度。采用下式来确定该临界气体速度:

$$\mathbf{a \times APS \times SBD}$$

[0018]

$$(\mathbf{FMD})^{1/b}$$

[0019] 其中, a 为常数,其值为约 3.5 ~ 约 6.2 ;b 为常数,其值为约 1.7 ~ 约 2.7 ;APS 是以英寸计的流化床的平均粒度 ;SBD 是以 lb/ft³ 计的该床的聚合物颗粒的沉降堆积密度, FMD 是以 lb/ft³ 计的流化介质的密度。该方法包括将操作气体速度调节至小于或等于临界气体速度。在该调节期间使流化床保持在至少湍动状态下。操作速度的调节可以包括使流化床从快速流态化状态运行至湍动状态。

[0020] 实施方式中,从大于临界气体速度的速度开始调节操作气体速度,且使其降低到小于或等于临界气体速度。这样提高了流化床的堆积密度。

[0021] 实施方式中,该方法包括将操作气体速度从大于 U_k 的速度调节到低于 U_k 的速度。这样提高了流化床的堆积密度。将操作气体速度保持在大于 U_c 的速度。

[0022] 本公开内容提供了另一种方法。实施方式中,提供了用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法。该反应器具有流化床和流化介质。该流化介质具有操作气体密度和操作气体速度。该方法包括依据下式来确定用于该流化介质的临界气体速度:

$$\mathbf{a \times APS \times SBD}$$

[0023]

$$(\mathbf{FMD})^{1/b}$$

[0024] 其中, a 为常数,其值为约 3.5 ~ 约 6.2 ;b 为常数,其值为约 1.7 ~ 约 2.7 ;APS 是流化床的平均粒度 ;SBD 是流化床的沉降堆积密度 ;FMD 是流化介质的密度。该方法包括调节该操作气体密度或操作气体速度,使得该操作气体速度小于或等于临界气体速度。

[0025] 实施方式中,该方法包括调节操作气体密度,和调节操作气体速度。进行这些调节,使得该操作气体速度小于或等于临界气体速度。

[0026] 实施方式中,该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体。该方法包括降低丙烯气体的分压。这种调节提高了流化床的堆积密度。

[0027] 实施方式中,该方法包括使操作气体速度从大于临界气体速度的速度降低到小于临界气体速度的速度。这样提高了流化床的堆积密度。

[0028] 本公开内容提供了一种装置。实施方式中,提供了气相聚合反应器。该气相反应器包括通过流化介质流化的聚合物颗粒的流化床。该聚合物颗粒的平均粒度为约 0.014 英寸到约 0.12 英寸。该流化床的堆积密度为约 71lb/ft³ ~ 约 401lb/ft³。该流化介质具有小于或等于临界气体密度的操作气体密度,该临界气体密度如上确定。该流化介质也可以具有小于或等于如上所讨论的临界气体速度的操作速度。该流化床处于至少湍动状态。

[0029] 实施方式中,该气相聚合反应器包括在气相反应器内部的催化剂组合物和至少一种烯烃气体。由该聚合形成的聚合物颗粒可以是基于丙烯的聚合物、基于乙烯的聚合物、和乙烯/丙烯橡胶。该聚合物颗粒的沉降堆积密度为约 15lb/ft³ ~ 约 35lb/ft³。

[0030] 实施方式中,该流化介质的速度为约 0.5ft/秒 ~ 约 2.6ft/秒。该流化介质的密度为约 1.0lb/ft³ ~ 约 5.0lb/ft³。

[0031] 实施方式中,该流化介质包括丙烯和氢气。丙烯的分压为约 300psia ~ 约 400psia。

[0032] 本申请中所公开的任一种方法可以包括将催化剂组合物引入到反应器中,由此形成平均粒度为约 0.014 英寸到约 0.12 英寸的流化床。

[0033] 本申请中所公开的任一种方法可以包括制得沉降堆积密度为约 15lb/ft³ ~ 约 35lb/ft³ 的聚合物颗粒。

[0034] 本申请中所公开的任一种方法可以包括使流化介质以约 0.8ft/秒 ~ 约 5.0ft/秒的速度通过反应器。

[0035] 本申请中所公开的任一种方法可以包括将流化床的堆积密度提高约 10wt% 至约 100wt%。该堆积密度增加是基于调节之前的堆积密度。

[0036] 本公开内容提供了用于一种或多种烯烃的气相聚合的改进方法。

[0037] 本公开内容的优点是能够通过提高流化床的堆积密度来增加生产率。

[0038] 本公开内容的优点是能够在提高流化床堆积密度的同时,存在很少或不存在成片、成块、过热、床层塌落和 / 或反应器停车的风险。

[0039] 本公开内容的优点是无需增加反应器停留时间即可改进生产率的气相聚合方法。

附图说明

[0040] 图 1 是依据本公开内容的实施方式的气体速度 (SGV) 和丙烯分压的图示。

[0041] 图 2 是依据本公开内容的实施方式的流化堆积密度和床重量的图示。

[0042] 发明详述

[0043] 实施方式中,提供了用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法。该气相反应器包括流化床和流化介质。该流化介质具有操作气体密度。该方法包括确定用于该流化介质的临界气体密度,并将该操作气体密度调节到小于或等于该临界气体密度。

[0044] 本申请中使用的“气相聚合”是在催化剂的存在下,使上行流化介质 (ascending fluidizing medium) (该流化介质含有一种或多种单体) 经过由该流化介质保持在流化状态下的聚合物颗粒流化床。“流化作用”、“流化的”、或“流化”是气体-固体接触过程,其中细分散聚合物颗粒的床通过上升气流提升和搅动。当通过颗粒床空隙的上升流动的流体获得超过颗粒重量的压差和摩擦阻力增量时,在颗粒床中发生流化作用。由此,“流化床”是通过流化介质流悬浮在流化状态下的多个聚合物颗粒。“流化介质”是一种或多种烯烃气体,任选地含有载气 (诸如 H₂ 或 N₂) 和任选地含有上行通过该气相反应器的液体 (诸如烃)。

[0045] 典型的气相聚合反应器 (或气相反应器) 包括容器 (即反应器)、流化床、分布板、入口和出口管路、压缩机、循环气体冷却器或换热器、以及产物排出系统。该容器包括反应区和减速区,各自均位于分布板之上。床位于反应区中。实施方式中,该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体诸如烯烃和 / 或载气诸如氢气或氮气。

[0046] 气相聚合期间监测和控制许多操作参数。一种参数是流化堆积密度。“流化堆积密度”(或 FBD) 是流化床中单位体积的固体(即聚合物颗粒)的重量。FBD 是可以大于或小于固定反应器部分中任何一点的局部堆积密度的平均值。FBD 是气相反应器操作状态的直接指示。FBD 的意料不到的变化经常表示该反应器正经历问题。

[0047] 通常,将催化剂进料到反应器的下段。在催化剂与流化介质接触时发生反应,产生增长的聚合物颗粒。流化介质向上通过流化床,提供用于热交换和流化作用的介质。该反应器包括位于反应段之上的延伸段(expanded section)。在延伸段中,最终速度大于流化介质速度的颗粒从流化介质流中分离(disentrain)。离开反应器之后,流化介质通过压缩机和一个或多个换热器,由此在将其再次引入反应器的反应段之前除去聚合热量。冷却和冷凝之后流化介质可以含有或者可以不含有一定量的液体。

[0048] 可以在气相反应器中引入一种或多种烯烃单体以使其与催化剂反应,和形成聚合物或聚合物颗粒的流化床。适宜烯烃的非限定性实例包括乙烯,丙烯, C_{4-20} α -烯烃诸如 C_{4-12} α -烯烃诸如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯等; C_{4-20} 二烯烃,诸如 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和二环戊二烯; C_{8-40} 乙烯基芳族化合物,包括苯乙烯,邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、和对-甲基苯乙烯,二乙烯基苯,乙烯基联苯,乙烯基萘;和卤素取代的 C_{8-40} 乙烯基芳族化合物诸如氯代苯乙烯和氟代苯乙烯。

[0049] 可以将任何烯烃聚合催化剂引入到气相反应器中。该催化剂可以以固体、淤浆或溶液的形式加入,且可以负载在无机或有机载体之上。该催化剂可以是预聚物。可以采用气体、液体或气体/液体混合物(包括例如气态乙烯、氮气、循环气体和丙烷、或液体丙烷、丙烯、异戊烷以及循环回路中冷凝的液化循环气体)将该催化剂输送到反应器。催化剂可以单独地或者与流化介质组合地引入到反应器中。

[0050] 本申请中使用的“催化剂组合物”是在聚合条件下与一种或多种烯烃接触时形成基于烯烃的聚合物的组合物。“聚合条件”是聚合反应器之内适合于促进催化剂与烯烃之间的聚合以形成期望的聚合物的温度和压力参数。该催化剂组合物可以任选地包括助催化剂、内电子给体、外电子给体、选择性控制剂、及其任何组合。适宜催化剂组合物的非限定性实例包括 Ziegler-Natta 催化剂组合物、限制几何构型催化剂组合物、和茂金属催化剂组合物。

[0051] 实施方式中,该催化剂组合物是 Ziegler-Natta 催化剂组合物。本申请中使用的“Ziegler-Natta 催化剂组合物”是(1)元素周期表第 IV ~ VIII 族元素的过渡金属化合物(前催化剂,procatalyst)和(2)周期表第 I ~ III 族金属的有机金属化合物(助催化剂)的组合。适宜 Ziegler-Natta 前催化剂的非限定性实例包括钛、钒、铬、钼、和锆的卤化物或氧化卤化物(oxyhalide)。Ziegler-Natta 助催化剂的非限定性实例包括铝、锂、锌、锡、钙、铍、和镁的氢化物、烷基化物、或芳基化物。

[0052] 实施方式中,可以采用前催化剂前体(其包括镁部分)来形成前催化剂组合物。用于这种镁部分的来源包括无水氯化镁、烷氧基镁或芳氧基镁、混合的烷氧基卤化镁、或者碳酸酯化的二烷氧基镁或芳氧基镁。镁部分来源的非限定性实例是二-(C_{1-4})烷氧基镁,特别是二乙氧基镁。另外,该前体可以包括钛部分。适宜来源包括烷氧基钛、芳氧基钛、烷氧基卤化钛、和卤化钛。前体可以包括一种或多种二-(C_{1-4})烷氧基镁以及一种或多种四-(C_{1-4})

烷氧基钛。

[0053] 制备前催化剂前体的各种方法是本领域中已知的。特别地,该制备包括前述混合的镁和钛烷氧化物的卤化,且可以包括使用一种或多种有助于形成期望形态的特定低分子量组合物的化合物(称作“剪取剂(clipping agent)”)。适宜剪取剂的实例包括三烷基硼酸酯特别是三乙基硼酸酯,酚类化合物特别是甲苯酚,和硅烷。

[0054] 实施方式中,该前催化剂前体是具有式 $Mg_dTi(OR^e)_eX_f$ 的混合型镁/钛化合物(MagTi),其中 R^e 为具有 1~14 个碳原子的脂肪族或芳族烃基或者 COR' ,其中 R' 是具有 1~14 个碳原子的脂肪族或芳族烃基;每个 OR^e 基团相同或不同; X 独立地是氯、溴或碘,优选氯; d 为 0.5~56、或 2~4; e 为 2~116 或 5~15;且 f 为 3~116、或 1~3。该前体通过受控沉淀来制备,通过从在它们的制备中使用的反应混合物中除去醇。实施方式中,反应介质包括芳族液体(特别是氯代芳族化合物、最特别地氯苯)与烷醇(特别是乙醇)的混合物。适宜的卤化试剂包括四溴化钛、四氯化钛或三氯化钛,特别是四氯化钛。从卤化反应使用的溶液中除去烷醇,导致具有特别期望的形态和表面积的固体的前体沉淀。另外,所获前体在粒度方面是特别均匀的。

[0055] 该前体通过与卤化试剂进一步反应(卤化)(步骤 C)和结合内电子给体,转化为固体前催化剂。适宜的卤化试剂为具有式 $Ti(OR^e)_eX_h$ 的钛卤化物,其中 R^e 、 X 和 e 如上所定义; h 为整数 1~4;且 $e+h$ 为 3 或 4。实施方式中,卤化试剂为 $TiCl_4$ 。实施方式中,在卤代芳族液体诸如二氯苯、邻氯甲苯、或氯苯的存在下进行卤化。实施方式中,通过使用包含 40~60 体积%卤化试剂诸如 $TiCl_4$ 的卤化试剂和氯化芳族液体的混合物进行该卤化。

[0056] 根据需要,在(步骤 C)期间可以加热反应混合物。实施方式中,使前体和卤化试剂首先在 0~60°C、或者 20~30°C 的温度下接触,且以 0.1~10.0°C/min、或者 1.0~5.0°C/min 的速度进行加热。在卤化试剂与前体之间的初次接触阶段之后为了减少细粒产生,随后可以加入内电子给体。卤化温度为 60~150°C(或者之间的任何值或子范围),或者为 90~120°C。卤化可以在实质上不存在电子给体的情况下进行 5~60 分钟、或者 10~50 分钟。

[0057] 内电子给体可以是羧酸酯、二醚、琥珀酸酯、二烷氧基苯、或二醇酯。实施方式中,该内电子给体为羧酸酯,诸如芳族二羧酸的 C_{1-10} 烷基二酯,特别是邻苯二甲酸或对苯二甲酸的 C_{1-4} 烷基二酯。适宜羧酸酯的非限定性实例包括邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、对苯二甲酸二异丙酯、和对苯二甲酸二异丁酯。根据需要,可以采用前述化合物的混合物。实施方式中,内电子给体是邻苯二甲酸二异丁酯。通常提供足够的内电子给体,使得在制备的这个阶段中固体前催化剂前体中存在的内电子给体与镁的摩尔比为约 0.01:1~约 1:1,或者约 0.05:1~约 0.5:1,或者约 0.03:1~约 0.1:1。

[0058] 使前催化剂前体、卤化试剂和内电子给体进行接触的方式可以变化。实施方式中,首先使前催化剂前体与含卤化试剂和氯代芳族化合物的混合物进行接触。将所获混合物搅拌,且根据需要可以将其加热。随后,将内电子给体加到相同反应混合物中,而不分离或回收前体。前述工艺可以采用由自动化工艺控制装置来控制的各种成分添加,在单个反应器中进行。

[0059] 前体与内电子给体的接触时间在至少 25°C、或至少 50°C、或至少 60°C 的温度到至

多 150°C、或至多 120°C、或至多 115°C 的温度下为至少 10 分钟、或至少 15 分钟、或至少 20 分钟、或至少 1 小时。

[0060] 随后将所得到的前体回收,在不存在内电子给体的情况下与在氯代芳族化合物中的卤化试剂混合物,在至少 25°C、或至少 50°C、或至少 60°C 的温度到至多 150°C、或至多 120°C、或至多 115°C 的温度下,接触一次或多次(步骤 D)达至少 10 分钟、或至少 15 分钟、或至少 20 分钟,和至多 1 小时、或至多 45 分钟、或至多 30 分钟。

[0061] 前述卤化工序之后,将所获固体前催化剂组合物与最后工艺中采用的反应介质分离,例如通过过滤,由此制得湿滤饼。随后可以将该湿滤饼用液体稀释剂冲洗或洗涤以除去未反应的 $TiCl_4$,且根据需要可以将其干燥以除去残留液体。通常,将交换过的固体前催化剂组合物用“洗液”(其是液体烃诸如脂肪族烃如异戊烷、异辛烷、异己烷、己烷、庚烷、或辛烷)洗涤一次或多次。随后可以将交换过的固体前催化剂组合物分离和干燥,或者在烃、特别是较重烃如矿物油中淤浆化,用于进一步储存或使用。

[0062] 所获固体前催化剂组合物是多孔颗粒的形式,其钛含量为约 0.1wt%~约 6.0wt%,基于固体总重;或者为约 1.0wt%~约 4.5wt%、或者约 1.5wt%~约 3.5wt%。交换过的固体前催化剂组合物中钛与镁的重量比适宜地为约 1:3~约 1:160,或者约 1:4~约 1:20,或者约 1:6~1:13。该前催化剂组合物中内电子给体可以以内电子给体与镁的摩尔比为约 0.005:1~约 1:1、或者约 0.04:1~约 0.4:1 存在。

[0063] 实施方式中,将本申请的前催化剂与式 $Mg_dTi(OR^e)_eX_f(ED)_g$ 的混合镁/钛化合物混合,其中 R^e 为具有 1~14 个碳原子的脂肪族或芳族烃基或者 COR' ,其中 R' 是具有 1~14 个碳原子的脂肪族或芳族烃基,每个 R^e 基团相同或不同; X 独立地为氯、溴或碘;ED 为内电子给体,诸如邻苯二甲酸二异丁酯; d 为 0.5~56, e 为 0、1、或 2, f 为 3~116,且 g 为 0.005d~1d。

[0064] 该前催化剂组合物可以在分离该固体前催化剂之前或之后通过一个或多个如下工序来进一步处理。可以根据需要使该前催化剂组合物与另外一定量的钛卤化物进行接触(卤化);可以使其在复分解条件下与酰氯诸如邻苯二甲酰氯或苯甲酰氯进行交换,且可以将其冲洗或清洗、热处理;或者熟化(aged)。前述额外工序可以以任何顺序组合或者单独地采用,或者根本不采用。

[0065] 并不期望受到任何具体理论的限制,认为通过使先前形成的前催化剂组合物与钛卤化物(特别是钛卤化物在卤代烃稀释剂中的溶液)接触而进行的进一步卤化,导致该前催化剂组合物期望的改进,可能是除去了可溶于前述稀释剂中的一些惰性金属化合物(inactive metal compound)。由此,实施方式中,使该前催化剂与卤化试剂诸如钛卤化物和卤代烃稀释剂(例如 $TiCl_4$ 和氯苯)在分离或回收之前接触一次或多次。

[0066] 该助催化剂可以选自采用钛卤化物或有机铝化合物的烯烃聚合催化剂体系的任何已知活化剂。适宜助催化剂的非限制性实例包括三烷基铝化合物、烷基铝烷氧基化合物,包括低聚或聚合的铝氧烷或者通过结合一种或多种不同三烷基铝化合物而改性的改进型铝氧烷,和烷基铝卤化物。实施方式中,前述系列的化合物含有烷基,其中每个烷基独立地具有 1~6 个碳原子。另一实施方式中,该助催化剂是三烷基铝或二烷基铝卤化物,其中每个烷基独立地含有 1~4 个碳原子。又一实施方式中,该助催化剂是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、或其混合物。该助催化剂以铝/钛摩尔比为约 1:1~约

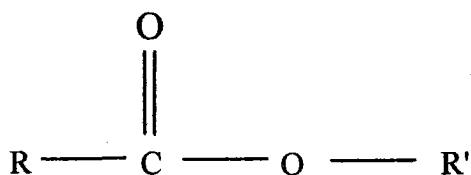
500 : 1、或者约 10 : 1 ~ 约 200 : 1、或者约 35 : 1 ~ 约 50 : 1 的量来采用。

[0067] 实施方式中,该催化剂组合物包括外部给体,其是活性限制剂 (activity limiting agent, ALA) 和选择性控制剂 (selectivity control agent, SCA) 的混合物。ALA 是芳族羧酸的酯或其衍生物,脂肪族酯,或者非酯组分 (non-ester composition)。适宜芳族羧酸酯的非限定性实例包括芳族单羧酸的 C_{1-10} 烷基或环烷基酯。其适宜的取代衍生物包括在芳环或酯基二者上被含有一个或多个第 14、15、或 16 族杂原子 (特别是氧) 的一个或多个取代基取代的化合物。这种取代基的实例包括 (聚) 烷基醚、环烷基醚、芳基醚、芳烷基醚、烷基硫醚、芳基硫醚、二烷基胺、二芳基胺、二芳烷基胺、和三烷基硅烷基团。该芳族羧酸酯可以是苯甲酸的 C_{1-20} 烷基酯,其中该烷基是未取代的或者取代有一个或多个含第 14、15 或 16 族杂原子的取代基以及其 C_{1-20} (聚) 烷基醚衍生物,或者苯甲酸 C_{1-4} 烷基酯及其 C_{1-4} 环烷基化的衍生物 (ringalkylated derivative), 或者苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、对 - 甲氧基苯甲酸甲酯、对 - 乙氧基苯甲酸甲酯、对 - 甲氧基苯甲酸乙酯、和对 - 乙氧基苯甲酸乙酯。实施方式中,该芳族单羧酸酯是对 - 乙氧基苯甲酸乙酯。

[0068] 实施方式中,ALA 是脂肪族酯。该脂肪族酯可以是 C_{4-30} 脂肪酸酯,可以是单酯或多 (二或更大) 酯,可以是直链或支化的,可以是饱和的或不饱和的,及其任何组合。该 C_{4-30} 脂肪酸酯也可以被一个或多个含第 14、15、或 16 族杂原子的取代基取代。适宜 C_{4-30} 脂肪酸酯的非限定性实例包括脂肪族 C_{4-30} 单羧酸的 C_{1-20} 烷基酯、脂肪族 C_{8-20} 单羧酸的 C_{1-20} 烷基酯、脂肪族 C_{4-20} 单羧酸和二羧酸的 C_{1-4} 烷基单 - 或二酯、脂肪族 C_{8-20} 单羧酸和二羧酸的 C_{1-4} 烷基酯、和 C_{2-100} (聚) 二醇或 C_{2-100} (聚) 二醇醚的 C_{4-20} 烷基单 - 或多羧酸酯衍生物。另一实施方式中,该 C_{4-30} 脂肪酸酯可以是肉豆蔻酸异丙酯、癸二酸二正丁酯、(聚) (亚烷基二醇) 单 - 或二乙酸酯、(聚) (亚烷基二醇) 单 - 或二肉豆蔻酸酯、(聚) (亚烷基二醇) 单 - 或二月桂酸酯、(聚) (亚烷基二醇) 单 - 或二油酸酯、甘油三 (乙酸酯)、 C_{2-40} 脂肪酸的甘油三酯、及其混合物。另一实施方式中,该 C_{4-30} 脂肪族酯是肉豆蔻酸异丙酯或癸二酸二正丁酯。

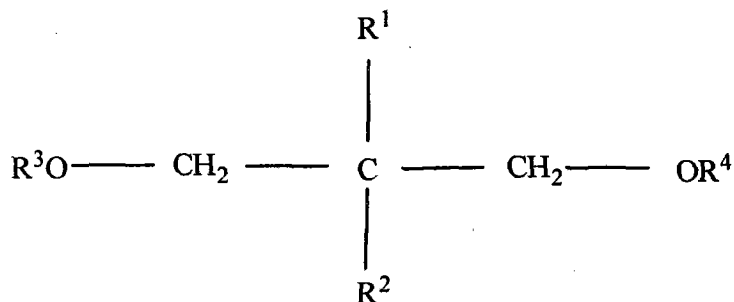
[0069] 实施方式中,ALA 是非酯组分。本申请中使用的“非酯组分”是不含酯官能团的原子、分子、或化合物。换句话说,该“非酯组分”不含如下官能团。

[0070]



[0071] 实施方式中,该非酯组分可以是二烷基二醚化合物或者胺化合物。该二烷基二醚化合物由下式表示,

[0072]



[0073] 其中 $R^1 \sim R^4$ 彼此独立地是具有至多 20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基,其可以任选地含有第 14、15、16、或 17 族杂原子,前提是 R^1 和 R^2 可以是氢原子。适宜二烷基醚化合物的非限定性实例包括二甲基醚、二乙基醚、二丁基醚、甲基乙基醚、甲基丁基醚、甲基环己基醚、2,2-二甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-乙基-2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二甲基-1,3-二乙氧基丙烷、2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丙基-2-环己基-1,3-二乙氧基丙烷、和 9,9-双(甲氧基甲基)芴。另一实施方式中,该二烷基醚化合物是 2,2-二-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0074] 实施方式中,该非酯组分是胺化合物。适宜胺化合物的非限定性实例包括 2,6-取代的哌啶,诸如 2,6-二甲基哌啶和 2,2,6,6-四甲基哌啶以及 2,5-取代的哌啶。另一实施方式中,该哌啶化合物是 2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0075] SCA 包括硅烷。硅烷可以包括具有通式 $SiR_m(OR')_{4-m}$ (I) 的一种或多种烷氧基硅烷,其中 R 每次出现时独立地是氢或烃基或氨基,任选地被含有一个或多个第 14、15、16 或 17 族杂原子的取代基取代, R 含有至多 20 个原子(不算氢和卤素在内), R' 是 C_{1-20} 烷基,且 m 是 0、1、2、或 3。实施方式中, R 是 C_{6-12} 芳基、烷基、或芳烷基, C_{3-12} 环烷基, C_{3-12} 支化烷基,或 C_{3-12} 环状氨基, R' 是 C_{1-4} 烷基,且 m 是 1 或 2。适宜硅烷组分的非限定性实例包括二环戊基二甲氧基硅烷、二-叔丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、乙基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二-正丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二-正丁基二甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、环戊基吡咯烷基二甲氧基硅烷、双(吡咯烷基)二甲氧基硅烷、双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、四乙基正硅酸酯、四甲基正硅酸酯、和四甲氧基乙氧基正硅酸酯。实施方式中,该硅烷组分是二环戊基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、或正丙基三甲氧基硅烷、及其任何组合。另一实施方式中,该硅烷是二环戊基二甲氧基硅烷。

[0076] 气相聚合要求流化介质的速度应足以将形成的聚合物颗粒床保持在流化状态下。流化介质的速度,也称作表观气体速度。本申请中使用的“表观气体速度”(或“SGV”)是流化介质经过反应器的流速的度量。SGV 通过将循环气体体积流速除以反应器横截面积来计算。对于颗粒床的适当流化需要最小的 SGV。在气相聚合反应器的冷凝模式操作中,需要最小的 SGV 以将冷凝液体从换热器携带到反应器。术语“流化介质速度”和“表观气体速度”可互换使用。

[0077] 实施方式中,气相聚合反应器中制得的产物是基于丙烯的聚合物(丙烯均聚物、

丙烯 / 烯烃共聚物)、基于乙烯的聚合物 (乙烯均聚物、乙烯 / 烯烃共聚物) 或乙烯 / 丙烯橡胶。

[0078] 流化床容许将热量从生长的聚合物颗粒快速地传递到流化介质。流化介质可以从反应器中循环 / 回收以从该体系中除去热量。流化床也能使反应物快速地传递到活性催化剂位点,提高了催化剂的有效生产率。反应器可以是气相冷凝模式聚合反应器。

[0079] 流化床的结构随 SGV 变化而变化。已知如下流化状态 (从低到高 SGV 排列): (i) 固定床, (ii) 最小流态化, (iii) 平稳流态化, (iv) 鼓泡流态化, (v) 湍动流态化, (vi) 运输, 和 (vii) 气动输送。每种流化状态具有不同于各种其它状态的独特特征。例如, 湍动状态并非简单地是具有实质上稀相区行为 (freeboard activity) 的鼓泡流态化状态的规则浓相床 (dense bed)。由此, 用于一种状态的模型可能并不必然适用于另一状态。例如, 对于鼓泡流态化状态或快速流态化状态开发的模型和相关数 (correlation) 可能并不适用于湍动流态化状态。

[0080] 流化状态可通过气泡特性 (bubble behavior) 来区分。鼓泡流态化状态显示可辨别的气泡。通过在鼓泡流态化状态下合并气泡来控制气泡相互作用。

[0081] “湍动状态”、或“湍动流态化”的特征是具有许多小的气泡 / 空洞, 其中相对于气泡合并, 气泡破灭占主要趋势。当大部分气泡在床顶部附近开始失去它们形状时发生湍动流态化, 且各种尺寸和形状的气体团 (cluster of gas) 和空洞的湍动运动出现。湍动状态下气泡经常分裂和重组, 这些气泡的形状不规则 (具有不清晰的边界) 且经常称作“气体空洞”或“空洞”。气泡 / 空洞急剧运动, 使得难以区分床中的连续相和分散相。湍动状态下 SGV 较高时, 随着气体速度进一步增加达到快速流态化, 气泡 / 空洞的清晰边界消失, 且不均匀的固体浓度分布产生变得更加不可区分的气体空洞。随着表观气体速度增加, 湍动流态化的出现与过渡速度 (transition velocity) 相关联。当 SGV 升高到一定点时流化床中压力波动消失。本申请中使用的“过渡速度”或“ U_c ”是压力波动峰的平均振幅 (mean amplitude) 处的 SGV。过渡速度 U_c 也区分了湍动状态的出现 (与鼓泡状态)。认为湍动流态化不会在床的垂直尺度均匀地存在。

[0082] “快速流态化”或“快速流态化状态”的特征在于, 对于相等流速和密度的流化介质, 沿着输送方向的压力梯度是注入固体的量的单调函数。当气泡和空洞在尺寸上减小到固体颗粒的相同数量级时湍动流态化让步于 (yield to) 快速流态化。本申请中使用的“输送速度”或“ U_k ”是当表观气体速度增加时湍动流态化的终结和快速流态化的开始。 U_k 是区分湍动流态化的终结和快速流态化的开始的 SGV。输送速度是当气体速度增加至超过 U_c 时, 压力波动的平均振幅稳定时的气体速度。

[0083] 气相聚合方法包括, 确定用于流化介质的临界气体密度, 并将该流化介质的操作气体密度调节到小于或等于该临界气体密度。本申请中使用的“临界气体密度”是在过流点时流化介质的密度。该“过流点”是湍动流态化与快速流态化之间的分界线。通过下式 (I) 确定该临界气体密度 :

$$[0084] \quad \left(\frac{a \times APS \times SBD}{SGV} \right)^b$$

[0085] 其中 a 为常数, 其值为约 3.5 ~ 约 6.2 ; b 为常数, 其值为约 1.7 ~ 约 2.7 ; APS 是流

化床的平均粒度；SBD 是流化床的沉降堆积密度；且 SGV 是流化介质的表观气体速度。实施方式中，a 的值为约 4.3 ~ 约 5.6，且 b 的值为约 1.9 ~ 约 2.5。

[0086] 本申请中使用的“操作气体密度”是反应器操作条件下流化介质的气体密度。将该流化介质的操作气体密度保持为小于或等于通过下式 (II) 测量的临界气体密度：

[0087]

$$\text{操作气体密度} \leq \left(\frac{a \times \text{APS} \times \text{SBD}}{\text{SGV}} \right)^b$$

[0088] (II)

[0089] 其中 a 和 b 为具有式 (I) 中所公开的值的常数。

[0090] 申请人已令人吃惊地且预料不到地发现了精确确定湍动状态与快速流态化状态之间分界线的模型。参数 APS、SBD、和 / 或 SGV 影响临界气体密度的值。换句话说，APS、SBD、SGV (以及关于 a 和 b 的值) 影响或另外确定湍动状态与快速流态化状态之间的边界。

[0091] 实施方式中，本申请气相聚合方法将流化介质保持在大于过渡速度 U_c 的速度。由此，至少一部分 (或者全部，或是基本上全部) 流化床在聚合过程期间处于至少湍动状态。实施方式中，使流化床在调节操作气体密度期间和 / 或之后保持在至少湍动状态下。换句话说，本申请方法在调节操作气体密度之前、之中、和 / 或之后在鼓泡流态化状态之上操作。另一实施方式中，快速流态化状态下的流化床以及将操作气体密度调节到等于或小于临界气体密度，提高了流化床的堆积密度，和使流化床运行至湍动状态。

[0092] 操作气体密度的调节可以以多种方式进行。可以通过 (i) 调节组成该流化介质的一种或多种气体的分压、(ii) 调节或另外改变或变更流化介质的组成、(iii) 调节气相反应器压力、和 (iv) (i) ~ (iii) 的任何组合，使流化介质的操作气体密度可以在等于或低于临界气体密度时运行，或者另外设置为等于或低于临界气体密度。

[0093] 实施方式中，该流化介质含有丙烯气体和至少一种其它气体。该其它气体可以是氢气、烯烃气体 (诸如乙烯、丁烯、或辛烯)、和 / 或氮气。该方法包括使 (一些或全部) 流化床保持在至少湍动状态下，和降低该流化介质的丙烯分压。当流化床处于快速流态化状态时，丙烯分压的降低使操作气体密度运行或另外设置为等于或低于临界气体密度。另外，丙烯分压的降低提高了流化床的堆积密度。降低丙烯分压导致流化介质的密度降低。并不期望受到任何具体理论的限制，认为降低流化介质密度降低了流化介质动量 (即气体密度 \times SGV)，其降低了床上的提升力，由此容许床压实。压实的床相对于流化介质密度降低之前未压实的床具有增加的 FBD。

[0094] 实施方式中，流化介质的丙烯分压可以单独地降低或者与流化介质速度的降低相结合，由此使操作气体密度设置为等于或低于临界气体密度。这样也提高了流化床的堆积密度。

[0095] 实施方式中，可以改变流化介质的组成以调节气体密度。例如，可以通过用氢气置换氮气，改变由烯烃气体和氮气组成的流化介质的组成。这种从氮气到氢气的变化可以改变烯烃气体的分压和 / 或改变流化介质的密度。另一实施方式中，可以改变、调节、和 / 或更改整个反应器压力以改变流化介质的操作气体密度。

[0096] 实施方式中，该聚合方法包括将催化剂组合物引入到反应器中，以形成组成流化

床的聚合物颗粒。该催化剂组合物可以是本申请中公开的任何催化剂组合物。该聚合物颗粒的平均粒度 (APS) 为约 0.014 英寸~约 0.12 英寸,或者约 0.018 英寸~约 0.03 英寸。另一实施方式中,该聚合物颗粒的沉降堆积密度 (SBD) 为约 15lb/ft³~约 35lb/ft³。

[0097] 实施方式中,流化介质以约 0.8ft/s~约 5.0ft/s 的速度流过或另外通过该床。

[0098] 实施方式中,操作气体速度的调节使流化床的堆积密度提高约 10wt% 至约 100wt%,或者提高约 20% 至约 50%。该 FBD 增加是基于操作气体密度调节之前该床的 FBD。

[0099] 实施方式中,提供了用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的另一方法。该气相反应器具有流化床和流化介质。该方法包括确定用于该流化介质的临界气体速度,并将该流化介质的操作气体速度调节到小于或等于该临界气体速度。本申请中使用的“临界气体速度”是在过渡点时流化介质的密度。该“过渡点”是湍动流态化与快速流态化之间的分界线。通过下式 (III) 来确定该临界气体密度:

$$[0100] \quad \frac{a \times APS \times SBD}{(FMD)^{1/b}} \quad (III)$$

[0101] 其中, a 为常数,其值为约 3.5~约 6.2, b 为常数,其值为约 1.7~约 2.7, APS 是流化床的平均粒度, SBD 是流化床的沉降堆积密度, FMD 是流化介质密度。实施方式中, a 的值为约 4.3~约 5.6, b 的值为约 1.9~约 2.5。

[0102] 本申请中使用的“操作气体速度”是反应器操作条件下流化介质的气体速度。将该流化介质的操作气体速度保持为小于或等于通过下式 (IV) 确定的临界气体速度:

$$[0103] \quad \text{操作气体速度} \leq \frac{a \times APS \times SBD}{(FMD)^{1/b}} \quad (IV)$$

$$\text{操作气体密度} \leq \frac{a \times APS \times SBD}{(FMD)^{1/b}}$$

[0104] 其中 a 和 b 为具有式 (I) 中所公开的值的常数。

[0105] 参数 APS、SBD、和 / 或 FMD (以及 a 和 b) 影响该临界气体速度的值。实施方式中,该操作气体速度保持在大于 U_c 的速度。

[0106] 实施方式中,该方法包括在调节期间将流化床保持在至少湍动状态下。这可以包括将操作气体速度保持在大于 U_c 的速度。这样提高了 FBD。并不期望受到任何具体理论的限制,认为操作气体速度的降低降低了流化介质的密度。降低流化介质密度降低了流化介质动量 (即气体密度 × SGV),其降低了床上的提升力,由此容许床压实。

[0107] 实施方式中,该方法包括将操作气体速度从大于临界气体速度的速度调节到小于或等于临界气体速度。这样提高了流化床的堆积密度。例如,当操作气体速度大于临界气体速度时,流化床可以处于快速流态化状态。此时控制或另外调节操作速度以使一些或全部流化床处于快速流态化状态下。由此,操作气体速度可以大于输送速度 U_k。该方法包括降低操作气体速度以使流化床运行至湍动状态。

[0108] 实施方式中,该方法包括将操作气体速度从大于 U_k 的速度调节到小于 U_k 的速度。这样提高了 SBD。

[0109] 实施方式中,该方法包括将催化剂组合物引入到反应器中并形成 APS 为约 0.014

英寸~约 0.12 英寸的流化床。该催化剂组合物可以是本申请中公开的任何催化剂组合物。聚合物颗粒的 SBD 为约 $15\text{lb}/\text{ft}^3$ ~约 $35\text{lb}/\text{ft}^3$ 。

[0110] 实施方式中,该流化介质包括丙烯气体和任选的载气诸如氢气和 / 或氮气。该流化介质的气体密度为约 $2.5\text{lb}/\text{ft}^3$ ~约 $5.0\text{lb}/\text{ft}^3$ 。丙烯气体的分压可以为约 300 ~约 400psia。

[0111] 实施方式中,操作气体密度的调节使流化床的堆积密度提高约 10wt% 至约 100wt%,或者提高约 20%至约 50%。这种提高是基于操作气体速度调节之前的 FBD。

[0112] 实施方式中,提供了另一聚合方法。该方法是用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的聚合方法。气相反应器具有流化床和流化介质。该流化介质具有操作气体密度和操作气体速度。该方法包括基于上述式 (III) 确定用于该流化介质的临界气体速度,并调节操作气体密度或操作气体速度,使得操作气体速度小于或等于临界气体速度。操作气体密度和 / 或操作气体速度的调节使 FBD 提高约 10%至约 100% (基于调节之前的 FBD)。

[0113] 实施方式中,该方法包括同时调节操作气体密度和操作气体速度,使得操作气体速度小于临界气体速度。

[0114] 实施方式中,该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体。该方法包括降低丙烯气体的分压以使操作气体速度设置为等于或者低于临界气体速度。这样也提高了流化床的堆积密度。

[0115] 实施方式中,可以通过降低丙烯分压来降低流化介质的密度,并且也可以降低操作气体速度以使操作气体速度运行至低于临界气体速度。同时降低这些参数提高了 FBD。在整个调节期间使流化床保持在至少湍动状态下。

[0116] 实施方式中,该方法包括使操作气体速度从大于临界气体速度的速度降低到小于临界气体速度的速度。操作气体速度的降低提高了流化床的堆积密度。

[0117] 实施方式中,该方法包括将催化剂组合物引入到反应器中,和形成 APS 为约 0.014 ~约 0.12 英寸的流化床。该催化剂组合物可以是本申请中公开的任何组合物。

[0118] 实施方式中,该方法包括制得 SBD 为约 $15\text{lb}/\text{ft}^3$ ~约 $35\text{lb}/\text{ft}^3$ 的聚合物颗粒。

[0119] 任何前述方法可以使流化床的堆积密度提高 10%至约 100%,或者提高约 20%至约 80%,或者提高约 15%至 50%。这种增加是基于降低之前的流化床堆积密度。实施方式中,任何前述方法可以产生 FBD 为约 $1\text{lb}/\text{ft}^3$ ~约 $40\text{lb}/\text{ft}^3$ 、或者约 $7\text{lb}/\text{ft}^3$ ~约 $40\text{lb}/\text{ft}^3$ 、或者约 $7\text{lb}/\text{ft}^3$ ~约 $35\text{lb}/\text{ft}^3$ 的流化床。

[0120] 任何前述方法可以以约 28 吨 / 小时~约 40 吨 / 小时、或者约 30 吨 / 小时~约 35 吨 / 小时、或者约 33 吨 / 小时的速度生产聚合物。类似地,任何前述方法可以制得小于 5wt%的聚合物微粒,或者约 0.14wt%~约 4wt%,或者约 14wt%~约 3wt%,基于所制得聚合物的重量。本申请中使用的“聚合物微粒”是最大直径小于 $180\mu\text{m}$ (采用 Gradex 2000 自动粒度分析仪测量) 的聚合物颗粒。

[0121] 实施方式中,前述方法没有一种提高催化剂组合物、烯烃气体和 / 或聚合物颗粒在反应器中的停留时间。由此,本方法有利地提高了 FBD,由此通过提高了在任何工艺调节之前在相同时间下制得的聚合物产物的量而提高了生产率。换句话说,通过提高 FBD,本方法无需提高生产时间即可制得更多产物。实施方式中,停留时间为约 0.5 ~约 2 小时,或者约 1 小时。

[0122] 实施方式中,提供了气相聚合反应器。该反应器包括聚合物颗粒的流化床。该聚合物颗粒的平均粒度为约 0.014 英寸~约 0.012 英寸。该流化床的堆积密度为约 11lb/ft³~约 40lb/ft³、或者约 71lb/ft³~约 351lb/ft³。该气相反应器还包括流化介质。该流化介质具有小于或等于通过上述式 (I) 确定的临界气体密度的操作气体密度。该流化介质还可以具有小于或等于通过上述式 (III) 确定的临界气体速度的操作气体速度。该流化床处于至少湍动状态下。

[0123] 实施方式中,该气相聚合反应器包括在该气相反应器内部的催化剂组合物和至少一种烯烃气体。由于聚合形成的聚合物颗粒可以是基于丙烯的聚合物、基于乙烯的聚合物、和乙烯/丙烯橡胶。该聚合物颗粒的沉降堆积密度可以为约 151lb/ft³~约 351lb/ft³。

[0124] 实施方式中,该流化介质速度为约 0.5ft/s~约 2.6ft/s。

[0125] 实施方式中,该流化介质包括丙烯和至少一种其它气体诸如氢气或氮气。该流化介质的密度为约 1.01lb/ft³~约 5.01lb/ft³,或者约 31lb/ft³。丙烯分压为约 300psia~约 400psia。

[0126] 定义

[0127] 本申请中所有提及的元素周期表指的是 CRC Press, Inc., 2003 出版且拥有版权的元素周期表。另外,所有提及的一个或多个族应该是采用用于编号这些族的 IUPAC 体系在这种元素周期表中反映的一个或多个族。除非相反地指出、上下文暗示,或者本领域常用的,否则所有份数和百分比均基于重量。出于美国专利法实践的目的,本申请中参考的所有专利、专利申请、或出版物的内容全部引入本申请中作为参考(或者将其等同 US 版本也这样引入作为参考),特别是关于合成技术、定义(其程度不与本申请提供的定义不一致)和本领域公知常识的公开内容。

[0128] 本申请所述的任何数值范围包括较小值和较大值在内的其间以一个单位递增的所有数值,条件是在任何较小值和较大值之间存在至少两个单位的间隔。例如,如果组分的物理性质或机械性质(例如,分子量、粘度、熔体指数等)为 100 至 1000,则意指本说明书中明确列举了全部单个数值如 100、101、102 等,以及子区间如 100-144, 155-170, 197-200 等。对于含有小于 1 的数值或大于 1 的分数(例如 1.1、1.5 等)的范围,适宜地认为一个单位为 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于含有小于 10 的数的范围(例如,1-5),通常认为一个单位为 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为是清楚记载在本申请中。对于密度、组分的重量百分比、分子量和其它性质,在本申请中如此处所讨论那样记载了数字范围。

[0129] 术语“包括”及其衍生词,并非是排除任何其它组分、步骤或工序(无论与本申请中所公开的是否相同)的存在。为了避免任何疑问,本申请中通过使用术语“包括”要求保护的所有组合物,除非相反地指出,均可以包括任何其它的添加剂、助剂、或化合物(无论是聚合物或是其它)。相反地,术语“基本上由.....组成”从任何随后叙述的范围中排除任何其它组分、步骤或工序,除了对于操作性而言并非必不可少的那些。术语“由.....组成”排除并未具体描述或列出的任何组分、步骤或工序。术语“或”,除非相反地指出,均表示单独地所列成员以及其任何组合。

[0130] 本申请中使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是两种或更多种聚合物的共混物。这种共混物可以是混溶的或者不混溶的(分子水平上无相分离)。这种共混物可以相

分离的或者可以不是相分离的。这种共混物可以或者可以不含一个或多个域构型,其通过透射电子显微镜、光散射、X 光散射、和本领域已知的其它方法来测量。

[0131] 本申请中使用的术语“组合物”包括构成该组合物的材料的混合物,以及由该组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0132] 术语“聚合物”是由相同或不同类型的单体聚合而制得的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物、共聚物、三元共聚物、互聚物等等。术语“互聚物”表示通过至少两种类型单体或共聚单体的聚合而制得的聚合物。包括、但并非限定于共聚物(经常表示由两种不同类型单体或共聚单体制得的聚合物)、三元共聚物(经常表示由三种不同类型单体或共聚单体制得的聚合物)、四元共聚物(经常表示由四种不同类型单体或共聚单体制得的聚合物)等。

[0133] 本申请中使用的术语“互聚物”表示由至少两种不同类型单体的聚合而制得的聚合物。此通用术语互聚物包括共聚物(通常用来表示由两种不同单体制得的聚合物),和由两种以上不同单体制得的聚合物。

[0134] 本申请中使用的术语“含乙烯的聚合物”表示包含至少 0.1wt% 聚合的乙烯单体(基于可聚合单体的总重)的聚合物,且任选地可以包含至少一种聚合的共聚单体。

[0135] 本申请中使用的术语“基于丙烯的聚合物”表示包含大部分重量百分比的聚合的丙烯单体(基于可聚合单体的总重)的聚合物,且任选地可以包含至少一种聚合的共聚单体。

[0136] “生产率”是该聚合工艺中采用的单位重量催化剂制得的聚合物重量(即 g 聚合物/g 催化剂)。

[0137] 现在以示例而非限定的方式给出本公开内容的实施例。

实施例

[0138] 实施例 1

[0139] 在以下表中所列的两种不同条件 A 和 B 运行聚丙烯流化床反应器。催化剂体系是 Ziegler-Natta 型负载催化剂,同时含有烷基铝活化剂和外电子给体。在从 A 到 B 改变条件时,气体密度从 4.531b/ft³(A) 降低到 4.001b/ft³(B) 且 SGV 从 1.27ft/s(0.39m/s)(A) 降低到 1.20ft/s(0.37m/s)(B)。由于 SGV 的降低,由上述式 I 计算的临界气体密度从 4.271b/ft³ 提高到 4.441b/ft³(其中 a = 4.0 且 b = 2.3)。这个过程期间,通过使丙烯(C₃H₆)分压从 393psi(27.6kg/cm²)降低到 360psi(25.3kg/cm²)来降低气体密度(参见图 1)。在情形 A 中,气体密度大于临界气体密度,但是在情形 B 中,气体密度小于临界气体密度,表明流化状态从快速流态化变化至湍动(上述式 II)。由于这种流化状态的变化,上部流化堆积密度提高了 25%,从 7.71b/ft³ 提高到 9.61b/ft³(从 124kg/m³ 提高到 154kg/m³),且下部流化堆积密度提高了 21%,从 8.01b/ft³ 提高到 9.71b/ft³(从 128kg/m³ 提高到 155kg/m³)(参见图 2)。这个实施例的聚合物粉末的 APS 为大约 0.025 英寸且沉降堆积密度为 22 ~ 241b/ft³。

[0140] 表 1

[0141] 反应器条件变化对临界气体密度和流化堆积密度的影响概述

[0142]

反应器条件		A	B
温度	(°C)	65.5	65.5
反应器压力	(psi)	469	440
丙烯分压	(psi)	393	360
H ₂ 浓度	(mol%)	0.2	0.2
C ₃ H ₆ 浓度	(mol%)	81.4	79.4
C ₃ H ₈ 浓度	(mol%)	6.3	6.9
N ₂ 浓度	(mol%)	11.1	12.9
气体密度	(lb/ft ³)	4.53	4.00
表观气体速度 (SGV)	(ft/秒)	1.27	1.20
堆积密度 (SBD)	(lb/ft ³)	24.1	22.5
平均粒度 (APS)	(英寸)	0.025	0.026
临界气体密度	(lb/ft ³)	4.27	4.44
上部流化堆积密度	(kg/m ³)	124	154
下部流化堆积密度	(kg/m ³)	128	155
床重	(吨)	23.0	28.1

[0143] 图 1 是流化堆积密度和床重量的关系图。

[0144] 实施例 2

[0145] 在两个不同条件 A 和 B 下运行聚丙烯流化床反应器,在此期间 SGV 从 1.30ft/s(A) 降低到 0.87ft/s(B)。所有其它反应器条件大致保持恒定,包括气体密度处于 2.82lb/ft³。由于 SGV 的降低,由上述式 I 计算的临界气体密度从 2.19lb/ft³ 增加到 7.00lb/ft³(其中 a = 4.0 且 b = 2.3)。在情形 A 中,气体密度大于临界气体密度,但是在情形 B 中,气体密度小于临界气体密度,表明流化状态从快速流态化变化到湍动(上述式 II)。流化堆积密度提高了 74%,从 5.51lb/ft³(A) 增加到 9.61lb/ft³(B)。

[0146] 表 2

反应器条件		A	B
[0147]	反应器温度	70.0	70.0
	反应器压力	422.2	422.2
	气体速度 (SGV)	1.30	0.87
	流化堆积密度 (FBD)	5.5	9.6
	气体密度	2.82	2.82
	C3 分压	320.1	318.6
[0148]	C3 浓度	73.2	72.9
	H2 浓度	12.4	12.4
	N2 浓度	14.9	15.0
	H2/C3	0.2	0.2
	堆积密度 (SBD)	25.9	22.1
	平均粒度 (APS)	0.018	0.023
	临界气体密度	2.19	7.00

[0149] 图 2 :流化堆积密度和床重量的关系图。

[0150] 明确指出本公开内容并非限于本申请中所包含的实施方式和举例说明,而是包括这些实施方式的改进形式,包括这些实施方式的一部分以及不同实施方式的单元的组合,只要落入所附权利要求的范围。

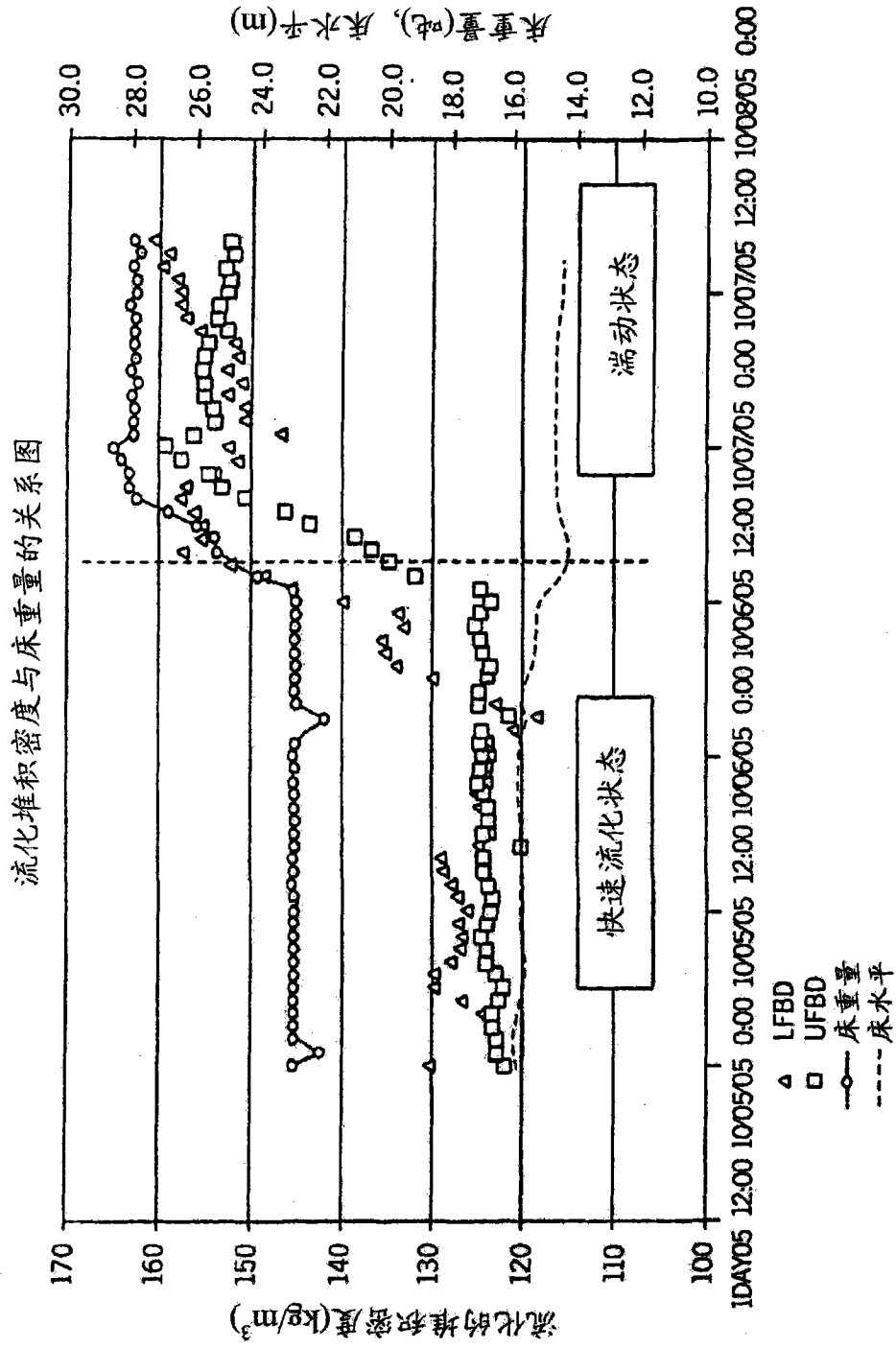


图 1

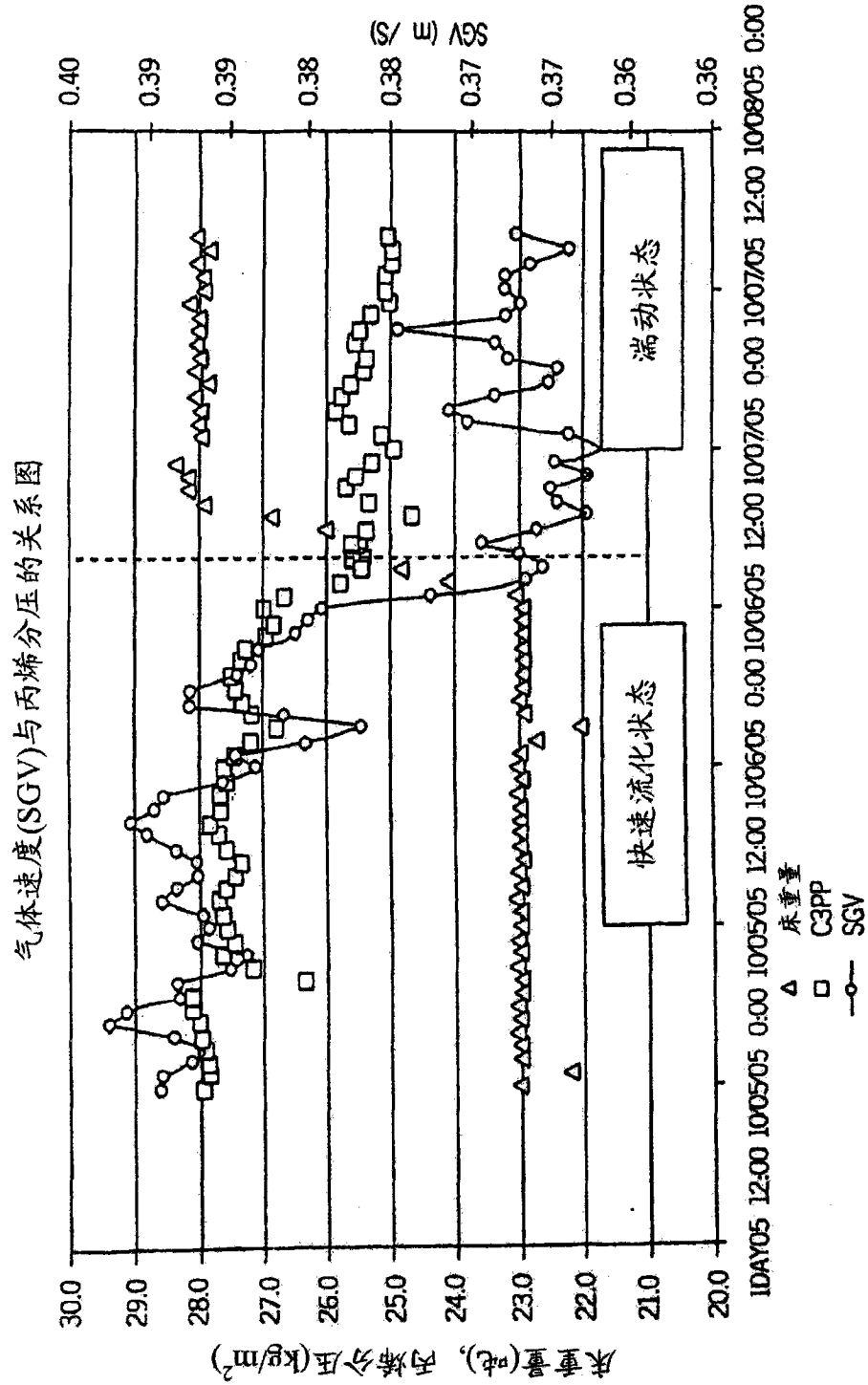


图 2

1. 一种用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法,所述气相反应器具有流化床和具备操作气体密度的流化介质,该方法包括:

采用下式确定流化介质的临界气体密度

$$\left(\frac{a \times APS \times SBD}{SGV} \right)^b$$

其中

a 为常数,其值为约 3.5 ~ 约 6.2,

b 为常数,其值为约 1.7 ~ 约 2.7,

APS 是以英寸计的流化床的平均粒度,

SBD 是以 lb/ft³ 计的该床的聚合物颗粒的沉降堆积密度,

SGV 是以 ft/ 秒计的流化介质的气体速度;和

将流化介质的操作气体密度调节至小于或等于所述临界气体密度。

2. 权利要求 1 的方法,其包括在调节期间将流化床保持在至少湍动状态。

3. 权利要求 1 的方法,其中该调节选自调节流化介质的气体分压、调节流化介质的组成、调节反应器压力、及其组合。

4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法,其中该调节包括使流化床从快速流态化状态运行到湍动状态。

5. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法,其包括将流化床保持在至少湍动状态,和通过该调节提高流化床的堆积密度。

6. 权利要求 1 的方法,其包括使流化床从快速流态化状态运行至湍动状态,和提高该流化床的堆积密度。

7. 权利要求 1 的方法,其中该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体,该方法包括将流化床保持在至少湍动状态,降低流化介质的丙烯分压,和提高流化床的堆积密度。

8. 权利要求 1 ~ 7 中任一项的方法,其包括将操作气体密度从高于临界气体密度降低到低于临界气体密度,和提高流化床的堆积密度。

9. 权利要求 1 ~ 8 中任一项的方法,其包括将催化剂组合物引入到所述反应器中,和形成 APS 为约 0.356mm(0.014 英寸)到约 3.048mm(0.12 英寸)的流化床。

10. 权利要求 1 ~ 9 中任一项的方法,其包括制得 SBD 为约 240.28kg/m³(151lb/ft³) ~ 560.65kg/m³(351lb/ft³) 的聚合物颗粒。

11. 权利要求 1 ~ 10 中任一项的方法,其包括使流化介质以约 0.24m/ 秒 (0.8ft/ 秒) ~ 约 1.52m/ 秒 (5.0ft/ 秒) 的速度通过反应器。

12. 权利要求 1 ~ 11 中任一项的方法,其包括将流化床的堆积密度提高约 10wt% 至约 100wt%。

13. 一种用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法,所述气相反应器具有流化床和具备操作气体密度的流化介质,该方法包括:

采用下式确定流化介质的临界气体速度

$$\frac{a \times APS \times SBD}{(FMD)^{1/b}}$$

其中，

a 为常数，其值为约 3.5 ~ 约 6.2，

b 为常数，其值为约 1.7 ~ 约 2.7，

APS 是以英寸计的流化床的平均粒度，

SBD 是以 lb/ft³ 计的该床的聚合物颗粒的沉降堆积密度，

FMD 是以 lb/ft³ 计的流化介质的密度；和

将操作气体速度调节至小于或等于所述临界气体速度。

14. 权利要求 13 的方法，其包括在调节期间将流化床保持在至少湍动状态。

15. 权利要求 13 ~ 14 中任一项的方法，其包括将操作气体速度从大于所述临界气体速度的速度调节到小于或等于所述临界气体速度，和提高流化床的堆积密度。

16. 权利要求 13 ~ 15 中任一项的方法，其中该调节包括使流化床从快速流态化状态运行至湍动状态。

17. 权利要求 13 ~ 16 中任一项的方法，其包括将操作气体速度从大于 U_k (输送速度) 的速度调节到低于 U_k 的速度，和提高流化床的堆积密度。

18. 权利要求 13 ~ 17 中任一项的方法，其包括将操作气体速度保持为大于 U_c (过渡速度) 的速度。

19. 权利要求 13 ~ 18 中任一项的方法，其包括将催化剂组合物引入到所述反应器中，和形成 APS 为约 0.356mm (0.014 英寸) 到约 3.048mm (0.12 英寸) 的流化床。

20. 权利要求 13 ~ 19 中任一项的方法，其包括制得 SBD 为约 240.28kg/m³ (151lb/ft³) ~ 560.65kg/m³ (351lb/ft³) 的聚合物颗粒。

21. 权利要求 13 ~ 20 中任一项的方法，其包括提供包含丙烯气体的流化介质，该流化介质的密度为约 40.05kg/m³ (2.51lb/ft³) ~ 约 80.10kg/m³ (5.01lb/ft³)。

22. 权利要求 13 ~ 21 中任一项的方法，其包括采用该调节使流化床的堆积密度提高约 10wt% 至约 100wt%。

23. 一种用于在气相反应器中聚合一种或多种烯烃的方法，所述气相反应器具有流化床以及具备操作气体密度和操作气体速度的流化介质，该方法包括：

采用下式确定流化介质的临界气体速度

$a \times APS \times SBD$

$(FMD)^{1/b}$

其中，

a 为常数，其值为约 3.5 ~ 约 6.2，

b 为常数，其值为约 1.7 ~ 约 2.7，

APS 是流化床的平均粒度，

SBD 是流化床的沉降堆积密度，

FMD 是流化介质的密度；和

调节该操作气体密度或操作气体速度，使得该操作气体速度小于或等于所述临界气体速度。

24. 权利要求 23 的方法，其包括调节操作气体密度且调节操作气体速度，使得该操作气体速度小于所述临界气体速度。

25. 权利要求 23 ~ 24 中任一项的方法, 其中该流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体, 该方法包括降低丙烯气体的分压, 和提高流化床的堆积密度。

26. 权利要求 23 ~ 25 中任一项的方法, 其包括使操作气体速度从大于所述临界气体速度的速度降低到小于所述临界气体速度的速度, 和提高流化床的堆积密度。

27. 权利要求 23 ~ 26 中任一项的方法, 其包括将催化剂组合物引入到所述反应器中, 和形成 APS 为约 0.356mm(0.014 英寸) 到约 3.048mm(0.12 英寸) 的流化床。

28. 权利要求 23 ~ 27 中任一项的方法, 其包括制得 SBD 为约 240.28kg/m³(151lb/ft³) ~ 560.65kg/m³(351lb/ft³) 的聚合物颗粒。

29. 权利要求 23 ~ 28 中任一项的方法, 其包括使流化床的堆积密度提高约 10% 至约 100%。

30. 一种气相聚合反应器, 其包括:

平均粒度为约 0.356mm(0.014 英寸) 到约 3.048mm(0.12 英寸) 的聚合物颗粒的流化床, 该流化床的堆积密度为约 112.13kg/m³(71lb/ft³) ~ 约 640.74kg/m³(401lb/ft³); 和

具有小于或等于临界气体密度的操作气体密度的流化介质, 该临界气体密度通过下式确定,

$$\left(\frac{a \times \text{APS} \times \text{SBD}}{\text{SGV}} \right)^b$$

其中

a 为常数, 其值为约 3.5 ~ 约 6.2,

b 为常数, 其值为约 1.7 ~ 约 2.7,

APS 是以英寸计的流化床的平均粒度,

SBD 是以 lb/ft³ 计的流化床的沉降堆积密度,

SGV 是以 ft/秒计的流化介质的气体速度。

31. 权利要求 30 的气相聚合反应器, 其中该流化床处于湍动状态。

32. 权利要求 30 ~ 31 中任一项的气相聚合反应器, 其包含在气相反应器内部的催化剂组合物和至少一种烯烃气体。

33. 权利要求 30 ~ 32 中任一项的气相聚合反应器, 其中该聚合物颗粒选自基于丙烯的聚合物、基于乙烯的聚合物、和乙烯 / 丙烯橡胶。

34. 权利要求 30 ~ 33 中任一项的气相聚合反应器, 其中该聚合物颗粒的沉降堆积密度为约 240.28kg/m³(151lb/ft³) ~ 560.65kg/m³(351lb/ft³)。

35. 权利要求 30 ~ 34 中任一项的气相聚合反应器, 其中该流化介质速度为约 0.15m/秒 (0.5ft/秒) ~ 约 0.79m/秒 (2.6ft/秒)。

36. 权利要求 30 ~ 35 中任一项的气相聚合反应器, 其中该流化介质的密度为约 16.02kg/m³(1.01lb/ft³) ~ 约 80.10kg/m³(5.01lb/ft³)。

37. 权利要求 30 ~ 36 中任一项的气相聚合反应器, 其中该流化介质包括丙烯和氢气, 且丙烯的分压为约绝对 2.068MPa(300psia) ~ 约绝对 2.76MPa(400psia)。