

---

---

专利文献调查

编号:87-01

总号:0003

---

---

# 聚丙烯

中国石油化工总公司发展部

一九八七年十月



# 前 言

为了保护发明创造专利权，鼓励发明创造，有利于发明创造的推广应用，促进科学技术的发展，适应社会主义现代化建设的需要，我国从1985年4月1日开始施行《中华人民共和国专利法》。这是我国的一件大事，科学技术工作应当适应这种新形势。

实行专利制度，专利申请人员尽公开其发明的义务，然后享受有限度独占的权利；公民在不能任意仿造发明的同时，可以享受新技术及时公开所带来的好处，即可以做到知己知彼、互相启发、避免重复、激励创新，使整个社会的发明活动生气勃勃。

专利文献是专利制度的产物。平常所说的专利文献，主要是指专利说明书、也是指专利公报、专利文摘、专利题录、专利分类表等检索工具书。专利说明书是技术文件和法律文件的结合体，与别类文献相比，具有如下特点：

1. 内容广泛，包括技术情报、法律情报和经济情报。据报导，世界上每年发明成果90~95%可以在专利文献中查到。
2. 反映新技术快，许多国家实行早期公开制，一项专利申请提出后，18个月就予公布。
3. 内容详尽，专利说明书深度能达到一般内行人能据以实施的程度。
4. 专利文献格式和体裁统一，并有通用的国际专利分类编号，便于查阅和计算机检索。

据报导，经常查阅专利文献可以缩短研究开发时间60%，节省研究开发费用40%。

鉴于上述原因，我们开始有系统地组织专利文献调查，以配合和促进总公司科学技术的研究开发和推广应用工作。但限于人力，只能陆续开始，逐步展开。前已从1985年下半年检索出的聚丙烯和线型低密度聚乙烯两种树脂产品的专利文献中，选一部分译成中文，印刷成册。现又对这两个产品的专利文献进行了跟踪调查，同时新开展了聚苯乙烯和环氧乙烷两个产品的专利文献调查，将其中一部分译成中文，分别印刷成册，共四种，供读者参考。

时间短促，检索和翻译水平有限，疏漏和错误之处，欢迎指正。

中国石油化工总公司发展部

一九八七年十月

1985年我们曾重点对本体法聚丙烯技术发展过程，特别是对本体法聚丙烯高效钛系催化剂以及聚丙烯的生产、产品情况做过专利调查，检索了1970年~1985年8月期间发表的专利，并从中选出蒙埃、三井油化等几个公司的部分专利译成了中文，已经分上、下册出版。本册是上次的继续，对1985年9月~1986年6月期间发表的有关聚丙烯催化剂、工艺、设备等专利做了跟踪调查后，选出有代表性的说明书译成中文，汇集成册，检索均采用国际联机检索和手工检索相结合的方式，相互补充，力求完善。

# 目 录

## 前 言

国外聚丙烯专利文献调查综述.....	( 1 )
1. 烯烃聚合方法和催化剂 (USP4544716 菲利浦石油公司) .....	( 16 )
2. 聚烯烃载体催化剂组分及其制法和应用 (USP4555496 菲利浦石油公司) .....	( 27 )
3. 烯烃聚合 (USP4559317 菲利浦石油公司) .....	( 53 )
4. 聚烯烃聚合方法和催化剂 (USP4563511 菲利浦石油公司) .....	( 64 )
5. 聚烯烃聚合方法和催化剂 (USP4588703 菲利浦石油公司) .....	( 73 )
6. 烯烃聚合催化剂组合物及聚合方法 (USP4535068 壳牌石油公司) .....	( 84 )
7. 完全预聚的载体 $\alpha$ -烯烃聚合催化剂 (USP4579836 阿莫科公司) .....	( 95 )
8. 羟基碳酸镁载体 (USP4540679 阿莫科公司) .....	( 105 )
9. 烯烃聚合用固体催化剂组分及其制法 (USP4551439 日本窒素公司) .....	( 121 )
10. 烯烃聚合用催化剂组分的制法 (EP0156512A1 日本东燃工业公司) .....	( 140 )
11. 烯烃聚合工艺 (EP0157472A1 日本东燃工业公司) .....	( 155 )
12. 烯烃聚合用催化剂组分 (EP0171155A1 日本东燃工业公司) .....	( 169 )
13. 烯烃聚合催化剂组分 (EP0171200A2 日本东燃工业公司) .....	( 186 )
14. 聚烯烃催化剂 (EP0179303A1 希蒙特公司) .....	( 204 )
15. 烯烃聚合方法 (EP0155716A1 壳牌国际研究公司) .....	( 212 )
16. 羧酸镁载体 (EP0171179A1 阿莫科公司) .....	( 218 )
17. 烯烃聚合物的生产工艺 (EP0177841A1 日本三菱油化公司) .....	( 229 )
18. 用于流化床反应器的分布器 (EP0088638A2 蒙埃公司) .....	( 238 )
19. 烯烃聚合用催化剂组分 (特开昭60-139706 日本东邦钛公司) .....	( 249 )
20. 烯烃类聚合用催化剂组分及催化剂 (特开昭61-91204 日本东邦钛公司) .....	( 254 )
21. 烯烃类聚合用催化剂组分及催化剂 (特开昭61-103907 日本东邦钛公司) .....	( 260 )
22. 烯烃聚合用催化剂组分 (特开昭61-106609 日本东邦钛公司) .....	( 267 )
23. 烯烃类聚合用催化剂组分及催化剂 (特开昭61-126109 日本东邦钛公司) .....	( 273 )
24. 粒状聚合物的制法 (特开昭60-197705 日本三菱油化公司) .....	( 278 )
25. 烯烃聚合物的制法 (特开昭61-9407 日本三菱油化公司) .....	( 287 )
26. 烯烃聚合物的制法 (特开昭61-9408 日本三菱油化公司) .....	( 292 )
27. 烯烃聚合物的制法 (特开昭61-9409 日本三菱油化公司) .....	( 297 )
28. 烯烃聚合物的制法 (特开昭61-78803 日本三菱油化公司) .....	( 301 )
29. 生产聚烯烃用催化剂组分的制法 (特开昭60-192708 日本窒素公司) .....	( 305 )
30. $\alpha$ -烯烃聚合体的制法 (特开昭61-42512 日本窒素公司) .....	( 316 )

31. 丙烯气相连续聚合方法 (特开昭61-66705日本窒素公司) ..... (326)
32. 用预活化催化剂制备 $\alpha$ -烯烃聚合体的方法(特开昭61-69810日本窒素公司) ... (336)
33.  $\alpha$ -烯烃共聚物及其用途 (特开昭60-166310日本三井石化公司) ..... (347)
34. 鼓形流化床反应装置(特公昭61-9324日本三井造船公司、三井石化公司) ..... (355)
35.  $\alpha$ -烯烃的流化床式气相聚合装置 (特开昭61-44905日本出光石化公司) ..... (360)
36.  $\alpha$ -烯烃的聚合方法 (特开昭61-31402日本宇部兴产公司) ..... (365)

# 国外聚丙烯专利文献调查综述

## 一、前言

从1957年至今,经过三十年的发展,聚丙烯生产已进入第三代技术。早期由于催化剂活性低,生产流程冗长且复杂。七十年代中期,蒙埃公司与三井油化公司联合开发了聚丙烯高效载体催化剂,使聚丙烯工艺技术取得了突破性进展,实现了不脱灰、不脱无规物的工艺过程。现已步入超高活性、高立体定向性、长寿命和树脂粉料不需造粒的新阶段,大大推进了聚丙烯的工业生产。聚丙烯高效载体催化剂的优异性能为世界所关注,各大公司纷纷进行研制并发表了大量专利。总的趋势是,使丙烯聚合催化剂具有高活性、高立体定向性、长寿命,聚合物的颗粒形态好、粒度分布窄、堆积密度大、氯含量和灰份低、并且不产生臭味。有关气相聚合工艺和设备的专利日趋增多,并注重开发具有特种性能的新产品和丙烯三元共聚物等新的丙烯共聚物。

本文是通过聚丙烯专利文献的调查,就聚丙烯生产技术中的载体催化剂、聚合方法及有关设备和新的共聚物等方面综述聚丙烯的新进展。

## 二、聚丙烯催化剂和催化剂体系

### (一) 催化剂

第一代聚丙烯催化剂是 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ ,第二代是索尔维公司开发的 $TiCl_3$ -异戊醚络合型高活性催化剂,第三代是蒙埃-三井油化联合开发的以 $MgCl_2$ 为载体的 $MgCl_2/TiCl_4$ /给电子体新型高效载体催化剂,以及与包括有机铝化合物和给电子体化合物组成的催化剂体系。而催化剂的制备方法又直接关系到催化剂的活性、立体定向性和聚丙烯颗粒的形态。

#### 1. 载体

众所周知,将过液金属钛负载到载体上,可以提高钛原子活性中心的利用率,在聚合过程中增加活性中心的浓度以及反应速度常数,是提高催化剂活性行之有效的方法。目前以镁化合物为载体的四价钛化合物作为丙烯聚合的催化剂占绝对优势,其中尤以 $MgCl_2$ 为载体的应用最多、效果最佳,例如蒙埃、三井油化的催化剂。美国菲利浦公司、壳牌公司、日本窒素公司的催化剂也采用 $MgCl_2$ 为载体。菲利浦最近还发表了以氟化烃氧基镁为载体的催化剂,用以提高聚合效率,减少可溶物的生成,聚合物中的催化剂残渣可降到 $2.7ppm$ <sup>[1]</sup>。其他镁化合物为载体的催化剂也取得了可喜的进展。有的认为 $MgCl_2$ 载体中的氯同 $TiCl_4$ 中的氯一样影响着聚丙烯的质量,而且过多的氯含量会腐蚀设备。这种载体催化剂虽然聚合初期活性高,但失活速度快、很难满足生产嵌段聚丙烯的需要,因为嵌段共聚需要更长的聚合时间;另外,在用氢调节分子量时,以 $MgCl_2$ 为载体的催化剂其活性和立体定向性下降的较快,因此提出使用不含卤素的镁化合物。过去认为不含卤素的镁化合物与钛化合物制的催化剂活性较差,多年来进展一直较缓慢,近年来经过多方面的改进,催化剂性能已有明显提高。例如东邦钛公司选用硬脂酸镁<sup>[2, 3]</sup>、或硬脂酸镁和烷氧基镁<sup>[4, 5]</sup>、或硬脂酸镁和碱式碳酸镁<sup>[6]</sup>

制备 催化剂, 催化剂活性达29900克聚丙烯/克-催化剂, 等规度为98.7%, 聚合物中的氯含量降到13ppm。催化剂活性持续的时间较长, 用氢调节分子量时, 即使生成的聚丙烯熔体流动指数很高, 催化剂的活性和立体定向性下降都不大。

壳牌公司使用乙氧基镁, 在氯苯和苯甲酸乙酯的存在下, 与TiCl<sub>4</sub>接触得到的卤代产物再用酰基卤化物处理制得的催化剂, 活性高达100万克聚丙烯/克-钛<sup>[7]</sup>。

日本东亚燃料工业公司用烷氧基镁<sup>[8~10]</sup>、具有氢-硅键的含硅化合物和四价钛化合物接触, 接触产物再与六氯乙烷接触制得的催化剂, 其活性也大于100万倍<sup>[11]</sup>。

BASF公司的催化剂用乙氧基镁<sup>[12~14]</sup>、日本宇部公司用的是正丁氧基镁<sup>[15]</sup>。Amoco公司用CO<sub>2</sub>和烷基镁化合物反应沉淀得到的羧酸镁为载体制备新型催化剂<sup>[16]</sup>。

值得注意的是, 以硅胶为载体的丙烯聚合催化剂已初见成效。硅胶是聚乙烯催化剂常用的载体, 极少用于 $\alpha$ -烯烃的聚合催化剂。日本东亚燃料工业公司用硅胶与正丁基乙基镁接触, 接触产物再与2,2,2-三氯乙醇接触反应制成一种固体组分, 然后与邻苯二甲酸二正丁酯和TiCl<sub>4</sub>接触制备催化剂, 再用六氯乙烷处理, 聚合活性可达20~24.3万克聚丙烯/克-钛。聚丙烯的等规度在98%以上, 堆积密度0.44, 流动性好<sup>[17]</sup>。

## 2. 添加给电子体化合物

丙烯聚合催化剂的特点不但要求有足够高的活性, 而且要有足够高的立体定向性, 才能高效率地生产高等规度的聚丙烯, 但这两种性能往往又相互制约, 很难同时实现。后来发现把给电子体(路易斯碱)加到含钛的固体催化剂组分中, 对载体进行改性, 以及采用能与活化有机铝部分或完全络合的给电子体作为聚合催化剂的第三组分, 便能得到高活性、高立体定向性的丙烯聚合催化剂体系。

在制备含钛的固体催化剂组分中, 加入醇类、醚类、酮类、胺类、酚类、酰基卤、有机磷化合物、酸酐或羧酸酯类等给电子体, 具有调节催化剂定向能力的作用。使用最普遍、效果又明显的是一元羧酸酯(苯甲酸乙酯)和二元羧酸酯(邻苯二甲酸酯)。

### (1) 苯甲酸乙酯

1975年蒙埃-三井油化联合开发的催化剂使用苯甲酸乙酯, 以及聚合时与三乙基铝、对甲基苯甲酸乙酯组成的催化剂体系。聚合活性达到10~27万克聚丙烯/克-钛, 聚丙烯的等规度为90~94%<sup>[18]</sup>, 后经改进催化剂的活性提高到33.4万克聚丙烯/克-钛以上, 等规度95~97%<sup>[19]</sup>。三菱油化使用聚甲基硅氧烷和苯甲酸乙酯, 催化剂的活性为2万克聚丙烯/克-催化剂, 聚丙烯的等规度96%<sup>[20, 21]</sup>。菲利浦公司使用苯甲醚和苯甲酸乙酯<sup>[22, 23]</sup>, 或使用4-苯基苯酚和苯甲酸乙酯提高催化剂的立体定向性<sup>[24~30]</sup>, 结果可溶物达5.3~3.5%, 活性一般为1.0~3.2万克聚丙烯/克-催化剂。室素公司添加苯甲酸乙酯后, 聚丙烯的等规度达98%<sup>[31]</sup>。

### (2) 邻苯二甲酸酯

用邻苯二甲酸酯代替苯甲酸乙酯, 不仅可提高聚丙烯的等规度, 而且其他性能均得到改进。尤其使用苯酐和邻苯二甲酸酯的催化剂效果更好<sup>[32~39]</sup>, 这方面三井油化成绩突出。日本东邦钛公司和东亚燃料工业公司用邻苯二甲酸酯制的催化剂, 其性能亦均比用苯甲酸乙酯好<sup>[2~11, 17]</sup>。三菱油化和Amoco公司使用邻苯二甲酸酯的结果也很好<sup>[16, 40]</sup>。

## 3. 催化剂的制备方法

载体催化剂使用研磨法或化学反应法(包括浸渍法和溶液析出法), 将钛化合物和给电

子体负载到载体(如 $MgCl_2$ )上。制备方法的不同会使催化剂性能有很大的差别。

### (1) 研磨法

研磨法是将镁化合物与 $TiCl_4$ -给电子体的络合物共研磨<sup>[18, 22, 23, 41~43]</sup>,或先将镁化合物与给电子体一起研磨,然后再用 $TiCl_4$ 处理<sup>[8, 9, 41, 44]</sup>。

研磨法虽然能赋予催化剂较高的活性,但活性和立体定向性不是很高,而且催化剂的形状不规整,生成的聚丙烯形态不好,粒度分布宽、聚合物的细粉多、表观密度低<sup>[22, 42]</sup>,但鉴于生产方法简单,飞利浦公司仍在对此法进行改进<sup>[23]</sup>。

### (2) 化学反应法

目前都希望聚丙烯催化剂的活性高、定向性好、生成的聚丙烯呈球形、不用造粒、流动性好,聚合中用氢调节分子量欲得高熔体流动指数产品时,且聚丙烯的等规度又不降低。采用化学反应法使 $TiCl_4$ 和给电子体负载到载体上,能使催化剂具有更好的性能。

#### ① 浸渍法

丙烯聚合物具有复现催化剂物理形态的特性,为了生产球形聚丙烯,在制备催化剂时,常用一种造粒方法首先制得球形载体,然后将载体悬浮在 $TiCl_4$ 中接触,得到含钛的球形固体催化剂组分。

制备球形载体曾有过水合氯化镁( $MgCl_2 \cdot H_2O$ )熔融喷雾造粒或氯化镁的醇溶液( $MgCl_2 \cdot nROH$ )喷雾造粒法,但这样制备的载体耐破碎性差。日本三井油化提出不用高速旋转的乳化机,只用极简单的设备,使 $MgCl_2 \cdot C_2H_5OH$ 的熔融分散物、正癸烷和表面活性剂通过混合泵激烈分散,再以特定的流速通过内径0.5~2毫米的管进入冷却槽急冷成固体,可高效地连续生产载体。管径的大小很关键,超过上述范围载体不呈球形或粒度分布宽,会生成易破碎的大颗粒,内径过小易堵塞、操作困难。管长应大约是管内径的100倍。调节管径、管长、流速便能控制载体粒度的大小,方法简单、粒度分布窄<sup>[45]</sup>。一些专利采用将 $MgCl_2$ 、乙醇、表面活性剂(如山梨糖醇硬脂酸酯)置于煤油中,在120~125℃反应后,通过直径为3毫米或5毫米的管,排到-10℃或-15℃的煤油中形成球形载体<sup>[34, 46~48]</sup>。三井油化用此法制得粒径5~30 $\mu$ 的球形载体后,将其悬浮在 $TiCl_4$ 的煤油中,加入邻苯二甲酸二异丁酯,在120℃反应,过滤后再用新鲜 $TiCl_4$ 在130℃反应2小时,再将所得含钛2.3%(重)的固体催化剂组分悬浮到煤油中,加入三乙基铝和苯基三乙氧基硅烷进行处理。用这种催化剂进行丙烯聚合时,无需再加第三催化剂组分。生成的聚丙烯没臭味。催化剂的活性达53万克聚丙烯/克-钛,聚丙烯的等规度97.5%,堆积密度0.42,呈球形,平均粒径390 $\mu$ 。而且98%的聚合物其粒径在0.1~1.0毫米范围内。聚合时还能减少有机铝化合物的用量<sup>[38]</sup>。

蒙埃公司则先将无水 $MgCl_2$ 和乙醇在凡士林油中混合,使之在120℃生成 $MgCl_2 \cdot 3H_2O$ 络合物,该络合物与凡士林油在高速搅拌下形成分散体,以4.5米/秒的速度通过直径1毫米、长3米的管,排到-40℃的正庚烷中,生成球形固体。其粒度分布是<50 $\mu$ 的占94.1%,50~70 $\mu$ 的占5.5%,74~105 $\mu$ 的占0.4%。该固体物用三乙基铝处理后可得到比表面844米<sup>2</sup>/克、孔隙度0.61厘米<sup>3</sup>/克的 $MgCl_2$ 。该载体与苯甲酸乙酯、 $TiCl_4$ 接触制得含钛1.64%(重)的固体催化剂组分,其比表面为393米<sup>2</sup>/克、孔隙度0.391厘米<sup>3</sup>/克,用于丙烯溶剂聚合时,活性为27万克聚丙烯/克-钛,等规度93.1%,堆积密度0.455,102~107 $\mu$ 的聚丙烯占60.8%,大于710 $\mu$ 的占39%<sup>[49]</sup>。



## ②溶液析出法

将镁化合物溶于某种溶剂形成均匀的溶液，再从溶液中析出固体物，这是目前效果最佳的方法。

### (a) 镁化合物溶液

制备镁化合物均匀溶液的前提是选用一种好的溶剂使之溶解。溶液的种类、用量、溶解条件，对催化剂的性能均有一定的影响。蒙埃公司使用乙醇<sup>[60~63]</sup>、三井油化公司使用2-乙基己醇<sup>[19, 32~35, 38, 39, 54]</sup>。醇的用量太大不经济，一般1摩尔镁化合物所需醇的用量最好是小于10摩尔。当使用碳数小于5的醇时，醇用量较大，1摩尔镁化合物所需醇用量要大于15摩尔。而使用碳数大于6的高碳醇，不仅醇的用量少（1.5摩尔/1摩尔镁化合物），而且使催化剂具有更高的活性。

飞利浦公司和三菱油化公司用钛酸酯使镁化合物溶解<sup>[65]</sup>。三菱油化公司还用有机磷化合物<sup>[66]</sup>、有机环氧化合物与有机磷化合物的混合物<sup>[20]</sup>。窒素公司将醇和钛酸酯一起使用<sup>[31]</sup>。

### (b) 固体物的析出

利用在镁化合物均匀溶液中加入助析出剂（沉淀剂）的方法，或采用降低溶液温度的方法，均可从镁化合物溶液中析出固体物。

三菱油化用 $Ti(OR)_4$ 作助溶剂、使 $MgCl_2$ 溶于烃溶剂中后，再用甲基氢二烯聚硅氧烷为助析出剂，从镁化合物的溶液中析出 $MgCl_2 \cdot Ti(OR)_4$ 的络合物<sup>[40, 57~59]</sup>结果很容易控制催化剂的粒径，液体钛化合物易负载到载体上，生成的聚合物形态好。

三井油化则用2-乙基己醇使 $MgCl_2$ 成均匀溶液后，在0℃滴加乙基铝倍半氯化物的庚烷溶液，然后升高温度使之析出固体物<sup>[36]</sup>。

飞利浦公司也采用乙基铝倍半氯化物为沉淀剂<sup>[24~27, 60~62]</sup>。

蒙埃公司将 $MgCl_2 \cdot C_2H_5OH$ 的络合物和苯甲酸乙酯溶于 $SiCl_4$ 中析出固体物<sup>[60, 61]</sup>。

东亚燃料工业公司在利用烃可溶性烷氧基镁制备颗粒形态好的催化剂组分中，强调在接触反应中，低温尤其是接近0℃的条件，使烃可溶性烷氧基镁和给电子体的惰性溶液慢慢滴加到有机硅的化合物中，然后升高温度制取粒径均匀的催化剂组分。催化剂的颗粒形态好，聚丙烯的粒度分布窄、堆积密度大（0.42~0.45）<sup>[10]</sup>。如果在制备含钛的催化剂时，最后用六氯乙烷处理，聚丙烯的收率、等规度有很大的提高。收率为120.7万克聚丙烯/克-钛，等规度98.1%，堆积密度0.41，催化剂活性保持的时间长<sup>[11]</sup>。

日本三井油化使用降低镁化合物溶液温度的方法<sup>[19, 32]</sup>。在制备催化剂的过程中，根据镁化合物溶液与液体钛化合物接触条件的选定可得到形状和大小不同的固体催化剂。一种较好的方法是在足够低的温度下接触，不要很快形成固体物，此后逐渐使混合物温度升高再生成固体物。这种方法容易得到粒径较大的颗粒状或球状固体催化剂。催化剂的活性、立体定向性高、寿命长，有利于生产嵌段聚丙烯<sup>[33, 34, 39]</sup>。

## (二) 聚合催化剂体系

聚丙烯高效载体催化剂体系，一般是由含钛的固体催化剂组分、有机铝化合物组分和给电子体化合物组成。

聚合中使用有机铝化合物有助于更好地发挥含钛催化剂组分的作用，而将 $Ti^{+4}$ 还原成具有催化活性中心的 $Ti^{+3}$ ，故常将有机铝化合物称助催化剂。若单一使用有机铝化合物，往往

因 $Ti^{+4}$ 还原过度而生成较多的 $Ti^{+3}$ 。加入给电子体化合物有利于提高催化剂的定向性。常将给电子体化合物与有机铝化合物络合使用而统称助催化剂。利用给电子体与有机铝化合物的络合而降低有机铝化合物的还原能力，有利于控制大部分的 $Ti^{+4}$ 还原成 $Ti^{+3}$ 。有时又常将给电子体化合物称作第三催化剂组分或称选择性控制剂、聚合添加剂。

### 1. 有机铝化合物

聚合中用的助催化剂大多数是三乙基铝或三异丁基铝<sup>[19, 39]</sup>，有些使用三乙基铝与一氯二乙基铝的混合物<sup>[26~31, 46~47, 61~83]</sup>。还有的用三乙基铝与乙基铝倍半氯化物<sup>[46, 47]</sup>。一般来说，三烷基铝的活性高，但立体定向性低。一氯二乙基铝的定向性高，但活性不如三烷基铝。

### 2. 第三催化剂组分

高效载体催化剂体系中常用的第三催化剂组分有苯甲酸酯类，如对甲基苯甲酸酯、对甲氧基苯甲酸酯等；有机硅化合物，如二苯基二甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷；还有的用2-降冰片烷甲基二甲氧基硅烷；也有的用乙二醇单甲醚、亚磷酸三乙酯、位阻胺、有机过氧化物等。

#### (1) 苯甲酸酯类给电子体

蒙埃-三井油化首先用苯甲酸酯类给电子体实现了催化剂的高活性、高立体定向性，至今仍被许多专利所采用。

蒙埃公司用 $MgCl_2$ 、 $C_2H_5OH$ 、苯甲酸乙酯、 $SiCl_4$ 、 $TiCl_4$ 制得的含钛固体催化剂组分，与三乙基铝、对甲基苯甲酸甲酯组成催化剂体系，用于液体丙烯聚合，活性达48.5万克聚丙烯/克-钛，聚丙烯的等规度97.6%。用于溶剂聚合时，活性为37.2万克聚丙烯/克-钛，等规度90%<sup>[49]</sup>。

三井油化用溶液析出法由 $MgCl_2$ 、2-乙基己醇、苯甲酸乙酯、 $TiCl_4$ 接触制含钛的固体催化剂组分，与三异丁基铝、对甲基苯甲酸甲酯组成催化剂体系，用于丙烯溶剂聚合，聚丙烯收率达到22400克聚丙烯/毫摩尔钛（46.75万克聚丙烯/克-钛），等规度97.5%，堆积密度0.43，聚合物中氯含量为50ppm。

日本窒素公司制备含钛固体催化剂时，用 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、苯甲酸乙酯（或对甲氧基苯甲酸乙酯）研磨成比表面大的 $MgCl_2$ ，再用烷氧基钛和醇使之完全溶解于烃的溶剂中成均匀溶液，然后与 $SiCl_4$ 、苯甲酸乙酯（或对甲氧基苯甲酸乙酯）混合析出固体物，将固体物悬浮在 $TiCl_4$ 中制得固体催化剂，将该催化剂与三乙基铝及一氯二乙基铝、对甲氧基苯甲酸甲酯组成催化剂体系用于液体丙烯聚合，聚丙烯的收率达48900克聚丙烯/克-催化剂，等规度97.8%，堆积密度0.44，聚丙烯的粒径为 $570\mu$ ，小于 $100\mu$ 的聚丙烯仅占0.02~0.06%<sup>[81]</sup>。

壳牌石油公司用乙氧基镁在卤代烃和苯甲酸乙酯的存在下与 $TiCl_4$ 接触，其接触产物再用酰基卤化物处理制得含钛的固体催化剂组分，将该催化剂组分与三乙基铝、对甲氧基苯甲酸酯组成催化剂体系，用于液体丙烯聚合时，聚丙烯收率达104万克聚丙烯/克-钛。

虽然苯甲酸酯类用作第三催化剂组分具有较好的效果，但已发现苯甲酸酯残留在生成的聚丙烯中，在成型加工中会产生一种难闻的臭味。于是又探索使用一些性能与这类给电子体的性能相当或更好的化合物，又不会给聚丙烯带来臭味或减轻臭味的方法。

另一重要的发现是苯甲酸酯类在聚合过程中与有机铝化合物作用生成不可逆的烷基化加

成物<sup>[64]</sup>。在此过程中，由于苯甲酸酯被消耗而导致选择性下降；有机铝化合物的被消耗造成聚丙烯收率降低；而且会产生催化剂中毒，使催化剂失活速度加快。因此早期高效载体催化剂的活性、立体定向性不是很高，催化剂的寿命较短。壳牌国际研究公司后来采用由强选择性控制剂（对甲氧基苯甲酸乙酯）和弱选择性控制剂（二正丁基醚）组成的第三催化剂组分。利用弱选择性控制剂在聚合过程中不与三乙基铝作用产生不可逆反应，因此用来代替部分强选择性控制剂而控制催化剂的失活速率，减轻聚合物的臭味。结果聚丙烯的收率达3.75克聚丙烯/克-催化剂，二甲苯可溶物为3.7%。

## (2) 有机硅化合物

有机硅化合物对提高催化剂的活性、立体定向性、延长活性时间、改进聚丙烯的质量具有更佳的效果。目前普遍采用的是苯基三乙氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷，能使催化剂具有超高活性、高立体定向性、长寿命，从而使聚丙烯生产步入不脱灰、不脱无规物，树脂不用造粒的崭新阶段。

三井油化公司采用化学反应法的溶液析出手段，由 $MgCl_2$ 、2-乙基己醇、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二异丁酯、 $TiCl_4$ 制得含钛的固体催化剂组分，并与三乙基铝、苯基三乙氧基硅烷组成催化剂体系，用于丙烯溶剂聚合，当氢气用量为200毫升时，聚合活性达25400克聚丙烯/毫摩尔钛（53万克聚丙烯/克-钛），聚丙烯的等规度98.9%，粒度大于 $250\mu$ 的聚丙烯占95.7%，大于 $420\mu$ 的占4.1%，小于 $177\mu$ 的仅占0.2%。聚合中氢气用量加大、活性提高、等规度几乎不降低。例如氢气用量加大到800毫升，聚合活性提高到32100克聚丙烯/毫摩尔，（67万克聚丙烯/克-钛），等规度98.3%。此法制得的催化剂寿命长，见下表。聚丙烯的堆积密度大，没臭味<sup>[32]</sup>。该催化剂的成功大大促进了丙烯共聚物的生产和气相工艺的发展。

聚合时间	活性〔克聚丙烯/毫摩尔钛(克聚丙烯/克钛)〕		等规度 %	堆积密度 (克/毫升)
15分	10,400	(21.7万)	97.0	0.47
30分	25,200	(53万)	98.2	0.48
1小时	32,800	(68.5万)	98.3	0.49
2小时	72,400	(151万)	97.9	0.48
3小时	88,400	(185万)	97.9	0.49

东邦钛公司用硬脂酸镁、碱式碳酸镁、邻苯二甲酸二丁酯、 $TiCl_4$ 制备含钛2.8%（重）的固体催化剂组分，并与三乙基铝、苯基三乙氧基硅烷组成催化剂体系，用于丙烯溶剂聚合，聚合4小时活性达20500克聚丙烯/克-催化剂，聚丙烯的等规度98.5%，堆积密度0.45，氯含量18ppm，熔体指数10.9；聚合6小时活性达28200克聚丙烯/克-催化剂，等规度98.6%，氯含量13ppm，堆积密度0.45，熔体指数10.3<sup>[6]</sup>。

用硬脂酸镁、乙氧基镁、邻苯二甲酸二丙酯、二氯甲烷、 $TiCl_4$ 反应制得含钛3.86%（重）的固体催化剂组分，与三乙基铝、苯基三乙氧基硅烷组成催化剂体系，用于丙烯溶剂聚合，聚合4小时的活性为29900克聚丙烯/克-催化剂，等规度98.7%，熔体指数26.5，氯含量18ppm；聚合6小时活性为41500克聚丙烯/克-催化剂，等规度98.7%，熔体指数29.3，氯含量13ppm<sup>[4]</sup>。

用二乙氧基镁、邻苯二甲酸二丁酯、二氯甲烷、 $TiCl_4$ 接触反应制得的固体催化剂组分，如果再用三乙基铝加以处理，不仅催化剂的性能好，而且催化剂的贮存时间长。该催化剂组分与三乙基铝、苯基三乙氧基硅烷组成催化剂体系，用于丙烯溶剂聚合，聚合4小时的活性为26650克聚丙烯/克-催化剂，等规度99.3%，氯含量21ppm，熔体指数12.6；聚合6小时活性为37040克聚丙烯/克-催化剂，等规度99.2%，氯含量15ppm，熔体指数12.8。

东亚燃料工业公司用二乙氧基镁、三氯硅烷、邻苯二甲酸二异丁酯、 $TiCl_4$ 接触反应制得含钛3.0%（重）的固体催化剂组分，并与三乙基铝、苯基三乙氧基硅烷组成催化剂体系，用于液体丙烯聚合，在100毫升氢的条件下聚合2小时的活性为69.8万克聚丙烯/克-钛，等规度96.6%，堆积密度0.39，熔体指数4.5，氢用量加大到750毫升，聚合2小时活性为102.2万克聚丙烯/克-钛，等规度95.9%，堆积密度0.40，熔体指数3.1。实现了生产低熔体指数的聚丙烯时，催化剂仍具有很高的活性<sup>[8]</sup>。

如果将此种催化剂组分用六氯乙烷处理，制得含钛2.5%（重）的固体催化剂组分，则催化剂的活性更高，寿命长，等规度提高、堆积密度大。例如二乙氧基镁、三氯硅烷、邻苯二甲酸二正丁酯、 $TiCl_4$ 的接触产物，再用六氯乙烷处理得到含钛固体催化剂组分，当与三乙基铝、苯基三乙氧基硅烷组成催化剂体系，用于液体丙烯聚合1小时的活性为135.3万克聚丙烯/克-钛，等规度98.2%，堆积密度0.41，熔体指数10.1，而且聚合物没有臭味<sup>[11]</sup>。

三菱油化公司用烷氧基钛作助溶剂，使 $MgCl_2$ 溶解于烃溶剂中，以甲基氢二烯聚硅氧烷为助析出剂，使 $MgCl_2 \cdot Ti(OR)_4$ 络合物与邻苯二甲酸二庚酯、 $TiCl_4$ 制得含Ti固体催化剂组分，与三乙基铝、2-降冰片烷甲基二甲氧基硅烷组成催化剂体系，用于丙烯溶剂聚合时，聚合活性达15706克聚丙烯/克-催化剂，等规度98.3%，堆积密度0.46，熔体指数1.86<sup>[40]</sup>。

### (3) 其他

除上述两类第三催化剂组分外，BASF公司使用了乙二醇单乙醚解决聚合物的臭味问题<sup>[14]</sup>。蒙埃公司<sup>[52, 53]</sup>、宇部公司<sup>[15]</sup>、东亚燃料工业公司<sup>[9]</sup>还使用了2, 2, 6, 6-四甲基吡啶。三菱油化公司使用特定阻胺聚合活性达12378克聚丙烯/克-催化剂，等规度96.5%，堆积密度0.45<sup>[57]</sup>，使用有机过氧化物如二异丙苯过氧化物时，聚合活性达15178克聚丙烯/克-催化剂，等规度96.3%，堆积密度0.46<sup>[58]</sup>；使用1, 8-桉树脑时，聚合活性达16040克聚丙烯/克-催化剂，等规度97.1%，堆积密度0.47，并均解决了聚丙烯臭味的问题<sup>[59]</sup>。

总之，已有越来越多的化合物被广泛用于丙烯聚合催化剂体系作为第三组分，达到提高聚丙烯等规度又没有臭味的目的。

## 三、聚合方法

现行的聚丙烯生产方法主要有溶剂法、本体法、气相法三种聚合工艺。溶剂法在不断改进，本体法发展迅速，气相法日趋引人注目。

### (一) 溶剂法

溶剂法生产聚丙烯具有较长的历史，工艺成熟。对使用 $TiCl_4$ 、一氯二乙基铝聚合催化剂体系的溶剂聚合，最近日本三菱油化发表了粒状聚合物的生产方法。将聚合物浆液加到具有表面活性剂、氯化钙的热水中，在92℃的条件下搅拌进行蒸汽汽提脱除溶剂，与此同时使聚合物进行粒子化，可得到粒径5~7毫米近似球形的聚合物颗粒。并强调溶剂聚合后，溶剂溶解性的聚合物应占20~80%（重），浆液中聚合物浓度应控制在10~40%（重）。低于

此量，产率低、脱溶剂量过大；高于此量时浆液浓度过高、输送困难，浆液进料时要朝聚合釜中心沿水平方向喷出，线速度为0.1~5米/秒，大于这种速度则聚合物的粒径过小，低于这种速度则聚合物的粒径过大，而且形状不规整<sup>[66]</sup>。

溶剂法过去使用的催化剂由于活性不高，聚合后产生低分子物、无规聚合物、催化剂残渣较多，不仅要脱除催化剂残渣和无规聚丙烯，而且要有溶剂回收精制，工艺流程冗长很不经济。使用高效催化剂之后，省去脱催化剂残渣和无规物工序，分离聚丙烯后的液相部分可循环使用，三井油化的专利在将50%以上的液相循环使用时，不仅可减少循环量中新己烷的进料量，降低溶剂精制的费用，而且有机铝化合物和有机硅化合物的用量可减少一半<sup>[66]</sup>。

## (二) 本体法

以液体丙烯作为反应介质的本体聚合法已成为聚丙烯生产的一种主要方法。使用高效催化剂后工艺流程大大简化，节省了能耗和生产费用，尤其是连续聚合使用环管反应器传热效果好，该工艺经过一些改进，经济性进一步提高。飞利浦公司在原有环管反应器上又加设一个带有沉降腿的洗涤塔，用以回收聚合物浆液中可溶的催化剂组分，如三乙基铝和苯甲酸乙酯。另外有一个独立的单体循环系统。从环管反应器流出的聚丙烯浆液经过闪蒸除去未反应的丙烯，未反应的丙烯经过净化除去丙烯重质物和含丙烷的清洗液，净化的丙烯经过一个自动制冷装置冷却后，作为洗涤液循环进入环管反应器上方的洗涤塔。这种液体丙烯与从环管反应器进入洗涤塔的浆液对流接触，使可溶的催化剂组分返回环管反应器，只有相对少量的催化剂随聚合物沉降，从而减少了聚合物中残存的催化剂。

采用的环管反应器内径为51厘米，管长76米；洗涤塔的直径1.2米，高15.3米；沉降腿的直径56厘米，长3.1米。环管反应器与洗涤塔上部的相接处有一个控制阀，用来调节浆液进入洗涤塔的速度，保持环管反应器中浆液的浓度；沉降腿出口处有一个控制器调节可溶聚合物的量。聚合在60℃、35公斤/厘米<sup>2</sup>的条件下进行。作为洗涤液进入洗涤塔液体丙烯温度为32℃。新的改进不再用环氧丙烷、乙酰丙酮脱催化剂残渣的接触设备、大型洗涤塔以及大量洗涤用的丙烯，也省去了丙烯分离塔，设备投资减少，通料量也仅是原有的1/3<sup>[67]</sup>。

## (三) 气相法

气相法中有流化床和搅拌床两种聚合装置，反应器的形式和结构直接影响流态化的实现。

### 1. 流化床式气相聚合

流化床反应器是实现流态化的一种有效装置。围绕着流态化的问题，有关反应器和气体分布板及其他方面的专利不断发表。

鉴于一般的流化床反应器为实现流态化而需要大量的反应气体，因此需要加大压缩机的动力，造成生产成本的增加。而且反应的粒子易粘附器壁，剥落掉的粒子混进产品中影响质量，沉积在分布板上会堵塞开孔，影响气体的分布，又易堵塞出口、输送管线和阀门而中断运转，不能发挥气相法使用一个反应器生产多种品级产品的优点。三井油化和三井造船公司针对一般流化床存在的问题提出一种鼓形流化床反应器。具体是流化床上面的直径比安装气体分布板处的直径小，可用少量的反应气体强化气泡沿着器壁上升，使气体分布板外圈正上方的流速大于内圈正上方的流速。用少量的反应气体便可使流化床顺利运转。特别是当反应粒子的粘附性较大时，这种有强化层结构的装置更有利于防止反应粒子粘附固结在一起<sup>[68]</sup>。

气体分布板是实现流态化的重要部件。蒙埃公司提出一种由两个对顶圆锥体组成的新型



分布器。圆锥体侧面有许多肋道形成气体流入的气沟，其配置方式和倾斜度允许气流携带的固体颗粒通过。当气体中断时又能阻止流态化固体物流出，并可使再循环到床层中的气体和蒸汽携带的固体通过<sup>[69]</sup>。日本出光石油化学公司提出在反应器内装配由固定分布板和活动分布板构成的分布器，活动分布板相对固定分布板按一定的角度自由旋转，一般调节固定分布板和活动分布板使开孔率为0.01~15%。分布板上的开孔排成同心圆状，两块分布板的开孔平时有一部分处于重叠状态。当开孔不重叠时，由于开孔被堵住而停止流态化。这样，当流化床的压差变化时，可转动分布板改变分布板的压差，使流化床中混合均匀，聚合物不产生结块、不粘釜、能平稳进行聚合、产品质量均匀，短时间内便可切换产品品级<sup>[70]</sup>。

三井油化公司提出了改进的流化床反应器<sup>[71]</sup>。反应器高4900毫米，内径1000毫米，是一种不锈钢制的圆筒形反应器。反应器下部有气体分布板，分布板上方有锚式搅拌，分布板的安装位置距反应底部900毫米，分布板上的总孔数为224个，孔径为10毫米，这些孔等距离地排成8个同心圆。所用的分布板具有以下特点：

- ①分布板上有许多通气孔，每个孔均盖有带开口的三角锥形帽。
- ②帽开口仅在帽的一端，开口方向不与旋转方向相反。
- ③开口方向随分布板中心到孔中心的距离而变化。
- ④最小距离孔帽的开口方向与切线方向成20°角，最大距离孔帽的开口方向与切线方向成45°角。

流化气体介质的进口位于分布板之下。催化剂进料口位于流化床上方。利用上述结构可防止分布板堵塞。避免聚合物粒落下结块，在通气孔帽及其周围不易有滞流、粘附和凝聚的聚合物。烯烃单体可顺利地在流态化条件下平稳地进行聚合或共聚<sup>[71]</sup>。

在气相聚合工艺中采用旋风分离器收集流化床中未反应的单体所夹带的微粉聚合物，并通过定时阀使之返回聚合反应器。未反应的气体通过冷凝器、压缩机再返回聚合反应器。利用旋风分离器收集微粉状聚合物，可防止粉状物粘附和堵塞设备，有利于长期、连续地进行聚合<sup>[72]</sup>。

当使用两个流化床聚合反应器进行多段气相聚合时，在两个反应器之间加设一个位置低于前釜的转送容器。当切断转送容器与后釜的通路时，接通与前釜上方相连的均压管，与此同时，前釜流化床中的聚合物通过转送管而进入中间容器。当切断上述均压管而接通容器与后釜的通路后，容器中的聚合物便进入后釜。这样交替反复地进行使两釜连续进行气相聚合，有利于生产分子量不同的聚合物<sup>[73]</sup>。

气相聚合中催化剂的加料问题颇为突出。一般是将固体催化剂组分分散在稀释剂中，使之成浆液状加到聚合反应系统中，随着高效催化剂性能的改进，催化剂的用量越来越少，因此需要少量而频繁地进料，进料速度慢时易在管路中产生沉降，必须采用小计量的精确浆液泵，这种泵少而贵。三井油化提出了一种新的催化剂加料方法。催化剂贮罐中装有搅拌器，利用两个定时阀交替启闭逆阀，以及利用吹扫气吹扫的方法防止催化剂粒子的沉降，这样可使用容量较大的隔膜泵解决催化剂的加料问题，催化剂浆液的循环量为20升/时，阀启开时间为1.5秒，启开频率1次/40秒，可按平均0.45升/时的速率将催化剂稳定地加到聚合系统中<sup>[74]</sup>。

## 2. 搅拌床式气相聚合

### (1) BASF气相聚合<sup>[75]</sup>

BASF是实现气相法生产聚丙烯最早的公司，聚合使用带搅拌的立式聚合反应器，利用搅拌使反应器中松散的聚合物小颗粒保持运动状态。生产时采用两个等体积的聚合反应器，利用在反应器外部冷却的方法使反应器流出的丙烯液化后再喷到反应器内，靠丙烯汽化潜热除去聚合反应热。在工业化初期由于催化剂性能差，产品用途有限。最近发表的专利中，聚合催化剂体系是由 $TiCl_3$ 、一氯二乙基铝、 $\beta$ -(4'-羟基-3,5'-二叔丁基苯基)-丙酸正十八烷基酯组成。气相聚合的工艺条件是：

- a. 第一聚合反应器为丙烯气相均聚反应，反应总压力为24~33巴，温度为70~75℃， $C_3H_6/H_2$ 的分压比 (P/H-I) 为100 : 0.5~100 : 10；
- b. 第二聚合反应器为丙烯-乙烯气相共聚反应，反应总压力为10~16巴，温度为50~55℃，丙烯/乙烯的分压比为100 : 20~100 : 50，丙烯/氢的分压比 (P/H-II) 为100 : 5~100 : 50；
- c. 第一聚合反应器中的总压力不低于10巴，并高于第二聚合反应器的总压力；
- d. 第二聚合反应器的温度不低于15℃，并低于第一聚合反应器的温度；
- e. 第一聚合反应器中丙烯分压与氢分压之比 (P/H-I) 和第二聚合反应器中丙烯分压与氢分压之比 (P/H-II) 的关系应满足 $P/H-I : P/H-II = 2 : 70$ 。用上述方法可生产高抗冲击强度、形态好的聚丙烯。

### (2) Amoco气相聚合 [78]

生产聚丙烯，尤其是采用气相法生产时，最好是生成颗粒较大的球形聚合物，防止细粉状的聚合物堵塞设备，而且球形聚丙烯的堆积密度大，可减少单位重量的容积，使生产装置紧凑。因此常采用预聚处理的方法，使催化剂用少量烯烃预聚后再用于气相聚合，这不仅能改进聚合物的形态，生产堆积密度大的聚丙烯，而且能提高催化剂的活性，减少催化剂的磨损 [33, 37, 66, 76, 77]。

Amoco气相聚合采用卧式搅拌床反应器（见美国专利3 965 085；3971 768；4101 289 搅拌速度为50转/分，催化剂通过一个用液体丙烯冲洗的催化剂加料管进入反应器。沿反应器底部有等距离的三个循环气喷嘴，沿反应器顶部有等距离的三个液体丙烯急冷管口，反应器装有一个排气孔，使反应气体通过冷凝器和回经循环管线进入反应器，液体丙烯作为急冷液，利用丙烯的蒸发潜热除去聚合反应热。聚合使用含镁、给电子体、氯的钛催化剂组分，与三乙基铝、二苯基二甲氧基硅烷组成的催化剂体系，聚合温度为71℃，聚合压力300磅/英寸（35公斤/厘米<sup>2</sup>）生成的聚丙烯粉末由溢流口排出。聚合收率达14600克聚丙烯/克-催化剂，可溶物为1.6% [78]。

### (3) 窒素气相聚合 [79]

日本窒素公司的气相聚合与Amoco公司相似。催化剂首先经预聚处理，预聚反应器可用釜式或管式，长径比要大于100，预聚过程中含钛组成物的停留时间分布 $t/\bar{t} \leq 0.4$ 的粒子在25%（重）以下（ $t$ 为粒子停留时间， $\bar{t}$ 为粒子平均停留时间），丙烯的线速度为30厘米/秒，可防止催化剂浆液沉降，预聚使每克钛生成大约10克的聚丙烯，用以提高催化剂的活性，使催化剂具有一定的粒度，防止气相聚合时流出细粉堵塞设备，经连续预聚处理的催化剂浆液呈气-固相进入气相聚合釜可大幅度降低有机铝化合物的用量。

丙烯气相聚合采用卧式带搅拌的反应器，搅拌速度40转/分，反应器的长径比 (L/D) 为6，容积为10升，沿反应器上下有多个液体丙烯进口，利用丙烯的蒸发潜热除去聚合反

应热，未反应的丙烯夹带的细粉经旋风分离器除去，丙烯经压缩机、冷却再返回聚合反应器。生成的聚丙烯加工成的薄膜质量好，鱼眼、疙瘩少。

#### (4) 三菱油化气相聚合<sup>[80]</sup>

三菱油化采用卧式带搅拌的聚合反应器，为提高搅拌效果，在反应器下部安装两个彼此平行的水平搅拌轴，搅拌轴上的两根桨叶互成 $180^\circ$ ，两轴逆向旋转，桨叶旋转的圆形轨迹相接或相交。搅拌速度400转/分，聚合热靠反应器夹套冷却，或在反应器中装冷却器，或利用液体丙烯或通丁烷等易挥发的流体除去。

#### (四) 本体法与气相法的联合生产法<sup>[81-83]</sup>

采用分段聚合已成为生产嵌段共聚物的有力手段。三井油化和美国Himont公司发表的是本体法与气相法联合的生产方法，第一段为无溶剂液相本体聚合进行液体丙烯的均聚反应，第二段采用气相法，是在前段所得含催化剂的均聚聚丙烯的存在下进行乙烯-丙烯或乙烯-丁烯的共聚反应<sup>[81-82]</sup>。使用高效载体催化剂省去了脱灰，脱无规物，并可得到大颗粒状聚丙烯，免去造粒工段。三井油化采用三个立式聚合反应釜，前两釜为本体法，丙烯聚合温度分别为 $70^\circ\text{C}$ 、 $68^\circ\text{C}$ ，聚合压力分别为32、30公斤/厘米<sup>2</sup>，平均停留时间1小时，聚合浆液流经蒸发罐，使未反应的丙烯汽化，得到的聚丙烯粉末进入第三气相聚合釜，并通入乙烯、丙烯混合气连续进行聚合。气相聚合采用流化床或搅拌床反应器<sup>[81]</sup>。

为了降低液体介质的用量，改进分离效果，得到高质量的聚合物，三井油化还在本体聚合和气相聚合两釜之间加设一个交换塔，塔高650毫米，总高1050毫米，直径70毫米，下部直径120毫米。前釜流出的聚合物浆液在交换塔800毫米处进入交换塔，在塔高200毫米处进 $40^\circ\text{C}$ 的液体丙烯，液体丙烯与进入交换塔的浆液进行交换后进入前聚合釜。液体丙烯的温度比聚合浆液温度低 $20^\circ\text{C}$ 以上，可有效分离增长的聚丙烯，交换后的浆液进入气相聚合釜进行聚合<sup>[83]</sup>。

## 四、丙烯共聚物

聚丙烯具有优良的机械强度、刚性、耐热耐磨，广泛用于生产薄膜、片材、中空成型和注射成型等制品。丙烯与乙烯或其他 $\alpha$ -烯烃共聚可生产无规共聚物和嵌段共聚物，改进聚丙烯的透明性、低温抗冲击性、拉伸性、热封性、防震性等，进一步扩大聚丙烯在包装、汽车、家用电器等方面的应用。目前除丙烯-乙烯共聚物外，有关丙烯-乙烯(丁烯)-其他 $\alpha$ -烯烃的三元共聚物专利不断出现。

### (一) 丙烯-乙烯共聚物

随着聚丙烯生产技术的发展，提高产品质量，注意开发乙烯含量高的共聚物和刚性、韧性好的嵌段共聚物已成为聚丙烯生产技术改进中的重点。

蒙埃公司用高效载体催化剂、通过四釜溶剂聚合曾得到乙烯含量17.6% (重) 的共聚物<sup>[84]</sup>。三井油化用改进的高效载体催化剂，单釜聚合曾制得乙烯含量0.3~0.9% (摩尔) 的无规共聚物，具有很好的拉伸性、透明性、刚性、抗冲击性、耐热收缩性<sup>[85]</sup>。采用两釜串联聚合制乙烯含量0.5~2.5% (摩尔) 的丙烯-乙烯无规共聚物<sup>[83]</sup>。聚合物的冲击强度为3200~4200公斤·厘米/厘米，杨氏模量3.3/6.5~2.5/5.5 (JISK6781)，热收缩(纵/横) 3.7/4.4~6.2/6.9 ( $140^\circ\text{C}$ 、15分钟)，浊度为1.9, 1.2 (ASTM1003)，熔点 $162.3\sim 163.1^\circ\text{C}$ 。

丙烯嵌段共聚物是均聚物与丙烯-乙烯共聚物胶质成份的混合物。乙烯含量高的共聚物，具有很好的低温抗冲击性。但乙烯含量提高时，胶质成份容易溶解在聚合溶剂中，使溶液粘度升高，聚合运转困难，一般采用溶剂法很难生产乙烯含量高的嵌段共聚物。目前开发的气相法，本体-气相联合法大大推动了嵌段共聚物的生产。

BASF公司气相工艺生产高抗冲击性嵌段聚丙烯<sup>[75]</sup>，具有很好的颗粒形态和流动性。

日本三井油化采用高效载体催化剂，使用本体法-气相法联合工艺生产乙烯含量10.0%（摩尔）的嵌段共聚物，其弯曲模量为14500公斤/厘米<sup>2</sup>，冲击强度为185公斤-厘米（FD<sup>-10°C</sup>）；乙烯含量为15.4%（摩尔）的嵌段共聚物弯曲模量13800公斤/厘米<sup>2</sup>，冲击强度195公斤-厘米（FD<sup>-10°C</sup>），光泽度58<sup>[81]</sup>。

## （二）丙烯-乙烯-丁烯-1三元共聚物

聚丙烯薄膜在包装领域占有很大的比例，提高聚丙烯的中、低温热封性是扩大聚丙烯在包装中应用的重要课题。乙烯含量1~5%的共聚物，其透明性和耐刮痕性比LDPE好，但低温下的热封性差。采用提高乙烯含量的方法，溶剂聚合又很困难。三井油化发明了生产丙烯-乙烯-丁烯-1三元共聚物。用无水MgCl<sub>2</sub>、2-乙基己醇、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二异丁酯制备含钛的固体催化剂组分，与三乙基铝、二苯基二甲氧基硅烷组成聚合催化剂体系。烯烃进料采用85~95%（摩尔）的丙烯、3~8%（摩尔）的乙烯，1.5~8%（摩尔）的丁烯-1，催化剂经少量丙烯预聚处理，单釜生产时，收率16900克聚丙烯/毫摩尔钛，等规度98.1%。共聚物中丙烯含量93.7%、乙烯含量4.6%、丁烯-1含量1.7%。

用两釜聚合时，釜温均为55°C，压力分别为5公斤/厘米<sup>2</sup>、3公斤/厘米<sup>2</sup>，停留时间均为2.5小时，收率23300克聚丙烯/毫摩尔钛，等规度96.7%。共聚物中丙烯含量92.4%，乙烯含量5.5%，丁烯-1含量2.1%，熔点124°C，结晶度大于40%，热封性好，广泛用于薄膜，尤其是收缩包装薄膜<sup>[84]</sup>。

美国Himont公司则研制丙烯-乙烯-丁烯-1共聚物，生产高抗冲（低白点）聚丙烯<sup>[82]</sup>。

日本三菱油化着眼开发汽车部件、家用电器、薄膜用的聚丙烯，也有丙烯-乙烯-丁烯-1三元共聚物的专利发表<sup>[85]</sup>。该公司采用不同的工艺条件和进料顺序生产不同嵌段的共聚物。例如，嵌段A是丙烯均聚物、嵌段B是丙烯-乙烯-丁烯-1的共聚物（含量分别为2.1%、61.3%、36.6%）时，最终嵌段共聚物的组成为丙烯44.2%、乙烯34.9%、丁烯-120.9%。而当嵌段A是丙烯-乙烯（含量分别为95.8%、4.2%）的无规共聚物，嵌段B是丙烯-丁烯-1（含量分别为58.4%、41.6%）的无规共聚物时，最终嵌段共聚物的组成是丙烯84.4%、乙烯2.9%、丁烯-112.7%。

## （三）丙烯-丁烯-1-4-甲基戊烯-1三元共聚物

随着工业、交通的发展，各种噪音和震动发生源不断增多，使用防震材料的呼声日趋高涨。过去曾使用聚醋酸乙烯、聚氯乙烯、醋酸乙烯-马来酸酯共聚物、氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、或橡胶等软质聚合物，但在提高防震性之后，耐热性降低，与金属的粘接性差。而聚丙烯具有很好的热性能，为此日本三井油化研制了丙烯-丁烯-1-4-甲基戊烯-1三元共聚物。该公司采用MgCl<sub>2</sub>、2-乙基己醇、邻苯二甲酸二正丁酯、TiCl<sub>4</sub>制备含钛的固体催化剂组分，与三异丁基铝、二苯基二甲氧基硅烷组成聚合催化剂体系，聚合单体按一定的比例进料，生产丙烯含量10~85%（摩尔）、丁烯-1含量3~60%（摩尔）、4-甲基戊烯-1含量10~85%（摩尔）的共聚物，结晶度<20%，弹性模