

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580012897.9

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577695C

[22] 申请日 2005.4.28

[21] 申请号 200580012897.9

[30] 优先权

[32] 2004.4.29 [33] EP [31] 04396033.5

[86] 国际申请 PCT/FI2005/000201 2005.4.28

[87] 国际公布 WO2005/105861 英 2005.11.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.24

[73] 专利权人 波利亚里斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 H·安德特斯乔

[56] 参考文献

CN1173187A 1998.2.11

CN1208046A 1999.2.17

US3816383A 1974.6.11

审查员 陈 曦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵苏林

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

制备聚乙烯的方法

[57] 摘要

在浆相反应器中,在烃稀释剂或液体单体中连续制备烯烃聚合物的方法和设备。该方法包括从浆相反应器中连续抽出含有聚合物和流体相的聚合物淤浆,该流体相含有烃和任选氢,及用自洁式筛网,通过除去部分流体相来浓缩淤浆,提供浓缩淤浆。可具有平面或圆柱形结构的筛网的孔,在该筛网的流入表面最小而朝向流出表面方向增大。通过本发明,显著减少了保养和维护的需要。

1. 一种在浆相反应器中,在烃稀释剂或液体单体中连续制备烯烃聚合物的方法,所述方法包括:

-从浆相反应器中连续抽出含有聚合物和流体相的聚合物淤浆,所述流体相含有烃和任选氢,和

-用自洁式筛网,通过除去部分所述流体相来浓缩该淤浆,提供浓缩淤浆,该筛网具有流入表面和流出表面,将该筛网单元分成聚合物淤浆的第一隔室和基本上无聚合物颗粒流出液的第二隔室,所述筛网单元还具有聚合物淤浆入口,和与所述第一隔室连接的浓缩淤浆的第一出口,及与所述第二隔室连接的无聚合物颗粒流出液的第二出口,其中所述筛网的筛孔尺寸在所述筛网流入表面最小,而朝向流出表面的方向增大。

2. 一种连续制备烯烃聚合物的方法,所述方法包括:

-连续将至少一种烯烃、聚合反应催化剂及任选惰性稀释剂和任选氢引入到至少一个聚合反应器中;

-在所述反应器中,使所述至少一种烯烃连续聚合;

-从所述反应器中连续抽出包含流体和聚合物颗粒的聚合物淤浆流;

-将所述抽出的聚合物淤浆流通过涉及至少一个筛网的处理步骤,该筛网具有流入表面和流出表面,将该筛网单元分成聚合物淤浆的第一隔室和基本上无聚合物颗粒流出液的第二隔室,所述筛网单元还具有聚合物淤浆入口,和与所述第一隔室连接的浓缩淤浆的第一出口,及与所述第二隔室连接的无聚合物颗粒流出液的第二出口,由此将所述聚合物淤浆流分成两股流,其中第一股流包含浓缩淤浆,而第二股流主要包含流体,任选含有少量的聚合物;

-使至少部分所述第二股流返回到至少一个聚合反应器中;和

-任选将部分浓缩淤浆流再循环回所述反应器中。

3. 权利要求 2 的方法, 其中所述聚合反应器为淤浆反应器。
4. 权利要求 2 的方法, 其中所述聚合反应器是环流式反应器。
5. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中所述浓缩淤浆的固体含量为 30-55% 体积。
6. 权利要求 5 的方法, 其中所述浓缩淤浆的固体含量为 40-52% 体积。
7. 权利要求 2-4 中任一项的方法, 所述方法包括使用筛网, 其中筛孔的尺寸在所述筛网流入表面最小, 而朝向流出表面的方向增大。
8. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中所述筛网具有平面或圆柱形结构。
9. 权利要求 7 的方法, 其中所述筛孔的尺寸在 10-1000 μm 的范围内。
10. 权利要求 9 的方法, 其中所述筛孔的尺寸在 50-500 μm 的范围内。
11. 权利要求 10 的方法, 其中所述筛孔的尺寸在 100-300 μm 的范围内。
12. 权利要求 11 的方法, 其中所述筛孔的尺寸在 100-200 μm 的范围内。
13. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中所述筛网包含至少一个平筛板, 该平筛板安装在容器内。
14. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中所述筛网为圆柱形的筛网, 所述筛网以除去的稀释剂和任何细粉可直接与环流淤浆混合的方式, 置于所述淤浆反应器内。
15. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中平行使用两个或多个筛网单元。
16. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中在催化系统的存在下, 按连续操作的多级聚合序列制备烯烃聚合物, 所述方法包括一个或几个淤浆反应器与一个或几个气相反应器组合, 所述反应器形成级联。

17. 一种连续制备烯烃聚合物的设备, 所述设备包括组合应用的以下设备:

-使烯烃聚合的批量反应器, 该反应器具有至少一个反应烯烃入口和聚合物淤浆出口; 和

-具有自洁式筛网的筛网单元, 该筛网具有流入表面和流出表面, 将该筛网单元分成聚合物淤浆的第一隔室和基本上无聚合物颗粒流出液的第二隔室, 所述筛网单元还具有聚合物淤浆入口, 和与所述第一隔室连接的浓缩淤浆第一出口, 及与所述第二隔室连接的无聚合物颗粒流出液第二出口。

18. 权利要求 17 的设备, 所述设备包含连接所述批量反应器出口与所述筛网单元进口的第一导管, 及连接所述筛网单元第二出口与所述批量反应器进口的第二导管。

制备聚乙烯的方法

发明背景

发明领域

本发明涉及烯烃的聚合反应。更具体地说，本发明涉及在聚合反应催化剂的存在下，在浆相中，使烯烃，例如乙烯和/或丙烯，任选与C₄-C₁₂ α-烯烃一起连续聚合的方法。本发明也涉及从反应器中连续抽出聚合物淤浆及浓缩该淤浆的方法。

相关技术描述

自从1950年代齐格勒催化剂发展以来，使烯烃聚合的淤浆法便已熟知。在同一时期发展了菲利普颗粒形成方法，其中乙烯在铬催化剂的存在下，在环流(loop)式反应器中，在高压和高温下聚合。

浓缩正从或已从反应器中抽出的淤浆是常见的。早先，这通过由沉降支架(setting legs)抽出淤浆完成。这些沉降支架是允许淤浆在其中沉降的垂直管。当与沉降支架下端连接的阀门打开时，沉降的淤浆从反应器中抽出。然后关闭阀门并让新的淤浆部分沉降。该沉降支架的缺点是它们间歇操作，并导致脉动式产物流。

也已知水力旋流器可用于浓缩从反应器中抽出的淤浆。此类方法例如在US 3,816,383、US 4,395,523和EP 1 118 624中公开。水力旋流器特别的优点是它们可以完全连续的方式使用。虽然水力旋流器在机械上相对简单，所应用的高压及淤浆的反应性使得器械操作和水力旋流器周围的管道有点复杂，这增加了投资成本。

因此，对使得以简单及经济的方式，浓缩从反应器中抽出的聚合物淤浆成为可能的方法，仍存在需求。

发明概述

本发明的目的是提供通过使用具有低投资和操作成本的加工设备，浓缩从聚合反应器中抽出的淤浆流的方法。此外，本发明的目的是提供允许可靠及无问题的聚合加工操作的方法。本发明的目的也是提供在聚合反应催化剂的存在下，在浆相中，使烯烃，例如乙烯和/或丙烯，任选与 C₄-C₁₂ α-烯烃一起聚合的装置，该装置允许连续从反应器中抽出聚合物淤浆并浓缩该淤浆。

根据以下说明书可知，相对于已知方法和装置，这些和其他目的以及它们的优点将是显而易见的，这些和其他目的通过下文中描述及要求保护的本发明实现。

本发明基于使用筛网作为含有聚合物颗粒的聚合物淤浆的浓缩装置的想法，所述聚合物颗粒分散在烃稀释剂中。因此，根据本发明，从批量反应器中抽出的聚合物淤浆以至少部分流体通过该筛网的方式通过筛网，其中至少聚合物颗粒的主要部分保留在筛网上。流体相被返回到聚合反应器中。它可含有少量具有小粒度的聚合物颗粒。流体的残留部分，与聚合物的主要部分一起，作为产物流从该反应器中抽出。

因此，根据本发明操作的设备包括组合应用的以下设备：

-使烯烃聚合的批量反应器，该反应器具有至少一个反应烯烃入口和聚合物淤浆出口；和

-具有自洁式筛网的筛网单元，该筛网具有流入表面和流出表面，将该筛网单元分成聚合物淤浆的第一隔室和基本上无聚合物颗粒流出液的第二隔室，所述筛网单元还具有聚合物淤浆入口，和与所述第一隔室连接的浓缩淤浆的第一出口，及与所述第二隔室连接的无聚合物颗粒流出液的第二出口。

该设备可包含独立的导管，即第一导管，该导管将批量反应器的出口与所述筛网单元入口连接；及第二导管，该导管将筛网单元的第

二出口与批量反应器入口连接，虽然，它同样可能将筛网单元嵌入到淤浆反应器中。

更具体地说，根据本发明的方法主要特征在于权利要求 1 中特征部分所描述的。

根据本发明的设备特征在于权利要求 11 中特征部分所描述的。

由本发明可获得相当多的优势。因此，筛网的使用显著简化了设备的构造和操作。该筛网单元可在环流式反应器的附近或者甚至在其内部安装，以提供紧凑的结构。通过使用自洁式筛网，减少了对保养和维护工作的需求；当选择槽孔以使最小的颗粒与稀释剂一起部分再循环回环流式反应器中时，筛网流入表面压力侧上的高速度防止了筛网槽的堵塞。筛网卸料侧上更大的槽截面积使颗粒粘附于孔的危险最小。

从以下详细的描述可以发现本发明进一步的特征和优点。

附图简述

图 1 以图解方式说明了自洁式筛网的操作；

图 2 也以图解方式显示筛网结构的构造，其中平筛板安装在容器的内部；

图 3 显示再一个优选的实施方案，其中筛网具有圆柱形结构，并安装在与环流泵排放侧连接的管道内；和

图 4 显示根据图 3 的实施方案的顶视图。

发明详述

基本上，在催化系统的存在下制备聚烯烃的本发明方法包括步骤：

-在浆相反应器中，在烃稀释剂或液体单体中使烯烃单体连续聚合；

-从浆相反应器中连续抽出含有聚合物和流体相的聚合物淤浆，所述流体相含有烃和任选氢，和

-用自洁式筛网，通过除去部分所述流体相来浓缩该淤浆，提供浓缩淤浆。

根据具体的实施方案，本发明方法包括：

-连续将至少一种烯烃、聚合反应催化剂及任选惰性稀释剂和氢引入到至少一个聚合反应器中，优选淤浆反应器，特别是环流式反应器；

-在所述反应器中，使所述至少一种烯烃连续聚合；

-从所述反应器中连续抽出包含流体和聚合物颗粒的聚合物淤浆流；

-将所述抽出的聚合物淤浆流经过涉及至少一个筛网的处理步骤，由此将所述聚合物淤浆流分成两股流，其中第一股流包含浓缩淤浆，而第二股流主要包含流体，任选含有少量的聚合物；

-使至少部分所述第二股流返回到至少一个聚合反应器中；和

-任选将部分浓缩流再循环回所述反应器中。

淤浆聚合反应可在惰性稀释剂的存在下进行，但是也可在液体单体中进行。当乙烯主要与另一种 α -烯烃聚合或共聚时，优选使用惰性稀释剂。该惰性稀释剂可为在聚合反应条件下不反应的任何烃。优选该稀释剂为 C_1 - C_{10} 烃或此类烃的混合物。特别是，该稀释剂为 C_3 - C_{10} 烃或其混合物。尤其是，该稀释剂为丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷或己烷。值得提及的是除了主要组分外，该稀释剂可含有少量其他组分。因此，丙烷稀释剂可含有正丁烷、异丁烷、丁烷、丙烯、乙烷、甲烷、乙烯等。然而，此类其他组分的总量通常不超过10%重量。

在反应器中淤浆的温度可在20-110℃的范围内，优选在50-100℃，并更优选在70-100℃的范围内。压力可在5-100巴的范围内，优选在20-90巴，并更优选在30-80巴的范围内。

有时，最好是在超过反应混合物的临界温度和压力的温度和压力下，进行淤浆聚合反应。那么，该聚合反应就被称为在超临界条件下

进行。在该条件下，操作温度通常超过 90℃，优选 93℃，取决于反应混合物的组成。

可向反应器中引入氢，以控制聚合物的分子量。氢的量取决于所使用的催化剂和所期望的分子量，或聚合物的熔体流动速率 MFR。也可向反应器中引入一种或多种共聚单体，以改变聚合物的机械性质、密度和柔韧性。

在淤浆反应器中使用的聚合催化剂可为本领域已知的任何聚合催化剂。因此，催化剂可为例如在 EP 279890 或 EP 307907 中公开的铬催化剂。也可例如在 EP 688794、EP 949274、WO 99/58584 或 WO 01/55230 中公开的齐格勒-纳塔催化剂。另外，催化剂可为例如在 WO 97/28170 或 WO 00/34341 中公开的金属茂催化剂。

聚合物淤浆通过出口从反应器中连续抽出。虽然出口的位置可自由选择，但是最优选位于环流循环泵的排放侧。在此情况下，可在不施加另外压力的情况下，将贫流体流从筛网再循环回聚合反应器中。

根据本发明，聚合物淤浆被导入筛网单元，其中该聚合物固体的主要部分中无流体(聚合反应稀释剂)。

如将在下面结合附图更详细讨论的那样，通常，本发明这类筛网单元包括容器，其中筛网：-为基本上平板的形式或为圆柱形管的形式，-形成分隔，将流入的浓缩聚合物淤浆与稀释或基本上无聚合物颗粒的流出液分开。因此，该筛容器包括例如(至少)两个由该筛网分隔的隔室：聚合物淤浆的第一隔室和基本上无聚合物颗粒流出液的第二隔室。第一隔室具有允许聚合物淤浆任选通过与淤浆反应器出口独立的导管进料的进口或喷嘴，并具有抽出浓缩聚合物淤浆的出口。第二隔室具有出口或喷嘴，稀释或甚至无聚合物颗粒流出液通过该出口或喷嘴被抽出，并任选通过独立的导管再循环回淤浆反应器中。

然而，也可将筛网置于淤浆(环流)反应器内。由此，所除去的稀释剂及细粉可直接与淤浆混合。进料取自环流泵排放，并可将插入筛网置于泵的吸入侧。筛网管下部分与连续操作的产物排出阀连接。筛

网的较低部分优选具有环流孔，以允许如果排出阀不使用时筛网的内部冲洗。

不考虑其为板或圆柱形的结构，用于本发明中的筛网应具有尺寸在 10-1000 μm 范围内，优选在 50-500 μm 范围内，更优选在 100-300 μm 并特别是在 100-200 μm 范围内的孔。如果期望无小尺寸的聚合物颗粒与流体流一起返回到聚合反应器中，那么优选小的孔尺寸。如果淤浆含有大量具有小粒度的聚合物，也是同样；如果平均粒度较小或粒度分布非常宽，也是这种情况。

然而，通常期望使部分最小的聚合物颗粒再循环到反应器中，在此类情况中，推荐大于 100 μm 的孔尺寸。在另一方面，孔尺寸不应过分大，以避免大颗粒通过筛网。

根据本发明，筛网特别为自洁式。对本发明的目的而言，“自洁”指孔的尺寸在接触点最小(在筛网的“流入表面”)，并朝向另一端方向增大(即向“流出表面”方向)。因此，任何通过筛网 2 的孔 1 的颗粒不会在该孔中被截获，而是自由地通过该筛网。此类筛网可在市场上获得，并由例如 Johnson ScreensTM 供应。图 1 显示其原理。

在上下文的自洁式筛网中，表达“孔尺寸”，如下文中所使用，表示槽孔的最小尺寸。

优选 5-25%，更优选 10-20% 的筛面积被孔覆盖。

淤浆的流速优选为 3-15 m/s，更优选 5-10 m/s。流动方向优选与筛网中槽孔的方向平行。

在特别优选的实施方案中，筛网以管状形式排列。待浓缩淤浆流入管中，而流体从孔流出。结果，淤浆通过管后变得更浓。在此排列中，管状形式的筛网置于第二管内，收集通过该筛网的流体。然后，可用第二管收集或使流体再循环。

筛网可以不同的安装使用。图 2 显示一种安装，其中平筛板 12 安装在容器 13 内。从反应器进入的淤浆被引入到该容器中。部分流体可从该筛网的孔通过，并再循环回反应器中。浓缩淤浆保留在筛网上

并被抽出。它可被引入到另一个聚合反应步骤，或者可使其进一步经过脱气、干燥、稳定和挤出步骤。如果必要，再循环的流体流可例如用泵加压，将其再循环进入聚合反应器。例如在一系列纯化和分离步骤之后，也可间接地将再循环的流体流返回到聚合反应器中。

图3显示另一种安装。淤浆从环流泵(未在图中显示)的排放侧抽出。出口管21通过环流式反应器20伸出。面向环流式反应器中流动方向的出口管逆流壁22是坚固的。与流动方向相反的顺流壁23上具有孔24，其允许流体通过。顺流壁优选制成内部轴向金属丝构造。在出口管不使用的情況下，出口管21优选在环流式反应器底部的流动空间中具有孔25。该孔位于出口管顺流侧，如图3所示。在逆流侧，出口管壁与环流式反应器壁紧密地安装在一起。

优选排出阀装备有RAM阀26，使其可以关闭该出口。

根据图3的安装，具有以下优点：进入环流式反应器中的流体不需要独立的循环排列。

在上述情况中，浓缩淤浆可引入到任何期望的后续加工步骤，例如脱气、聚合、干燥、稳定和挤出，或这些步骤的组合。

图4显示根据图3排列的顶视图。

从反应器中抽出淤浆的固体含量通常在10-40%体积范围内，优选在20-30%体积范围内。浓缩淤浆的固体含量通常为至少20%，优选至少50%，特别是至少100%以上，即30-55%体积，优选35-50%体积，特别优选40-52%体积。通过筛网的流体流通常含有少于10%，优选少于5%体积的固体。

将两个或多个筛网单元组合平行使用是可以的。如果筛网被堵塞，这更有利，因为然后可转到另一单元，而不停止该过程。

在优选的情况中，用筛网浓缩从一个反应器中抽出的淤浆，所浓缩淤浆被引入到另一个反应器中。在该情况下，通常优选除去快速单元中剩余的烃。这样防止了反应物被带到后续的反应步骤中。

根据本发明操作的淤浆反应器可包括在包含一个或几个淤浆反应器的多级聚合序列中，所述一个或几个淤浆反应器与一个或几个气

相聚合反应器形成级联, 如我们的共同待审专利申请 EP 02396161.8 中所公开的那样, 其内容通过引用结合到本文中。

在本文中, 简要地说明了可在约 60℃ 至约 115℃, 优选 70-110℃ 的温度下操作气相反应器。操作压力为 10-30 巴, 优选 15-25 巴。在气相反应器中, 烯烃与一种或多种 C₂ - C₁₀ α-烯烃共聚单体共聚, 或烯烃如乙烯进行均聚反应。优选, 烯烃如乙烯在气相反应器中与少量氢共聚, 以产生高分子量的聚乙烯共聚物。反应混合物通常含有 5-25%(摩尔)的乙烯、0.1-10%(摩尔)的 α-烯烃共聚单体和 0.01-3%(摩尔)的氢。如果单一位点催化剂用于乙烯聚合反应, 那么氢的含量可为 0.001-1%(摩尔)。余量由惰性组分, 如氮气或丙烷组成。

以下非限定性实施例举例说明本发明:

实施例:

在 95℃、60 巴压力及丙烷稀释剂存在下, 操作 10 m³ 环流式反应器。通过以稀释剂含 5.9%(摩尔)的乙烯和 2.6%(摩尔)的氢的量, 引入乙烯、稀释剂、氢和聚合反应催化剂, 来制备乙烯均聚物。余量为丙烷及少量(各自少于 1%(摩尔))甲烷、乙烷、异丁烷和正丁烷。催化剂根据 EP 688794 中实施例 3 制备, 不同之处在于使用具有 20 μm 平均粒度的载体材料二氧化硅。

聚合物产量为 1.4 吨/小时; 聚合物的熔体指数为 450 g/10 min 及密度为 973 kg/m³。该淤浆的固体含量为 25%体积。

聚合物淤浆通过环流泵排放侧上的出口喷嘴, 从反应器中连续抽出, 并转移到筛网单元中。筛网由具有 200 微米槽孔、垂直的一英寸圆柱形内部分, 和 1.5 英寸(3.81 cm)尺寸的外管组成。槽孔面积占圆柱形筛网总面积的 15%。将聚合物淤浆加料到该筛网内部圆柱体的顶部。浓缩淤浆以相应于反应器中聚合物产量的量, 从内部圆柱体底部抽出。通过筛孔的稀释剂流量用控制阀调节, 并从 1.5 英寸(3.81 cm)外管底部再循环回环流式反应泵的吸入侧。

淤浆从反应器中流出的流量为 2.7 吨/小时，含有 25%体积的固体。浓缩淤浆从筛网中流出的流量为 1.9 吨/小时，并具有 42%体积的固体含量。再循环回环流式反应器中的分开的稀释剂流量为 0.8 吨/小时，并具有 1%体积的固体含量。

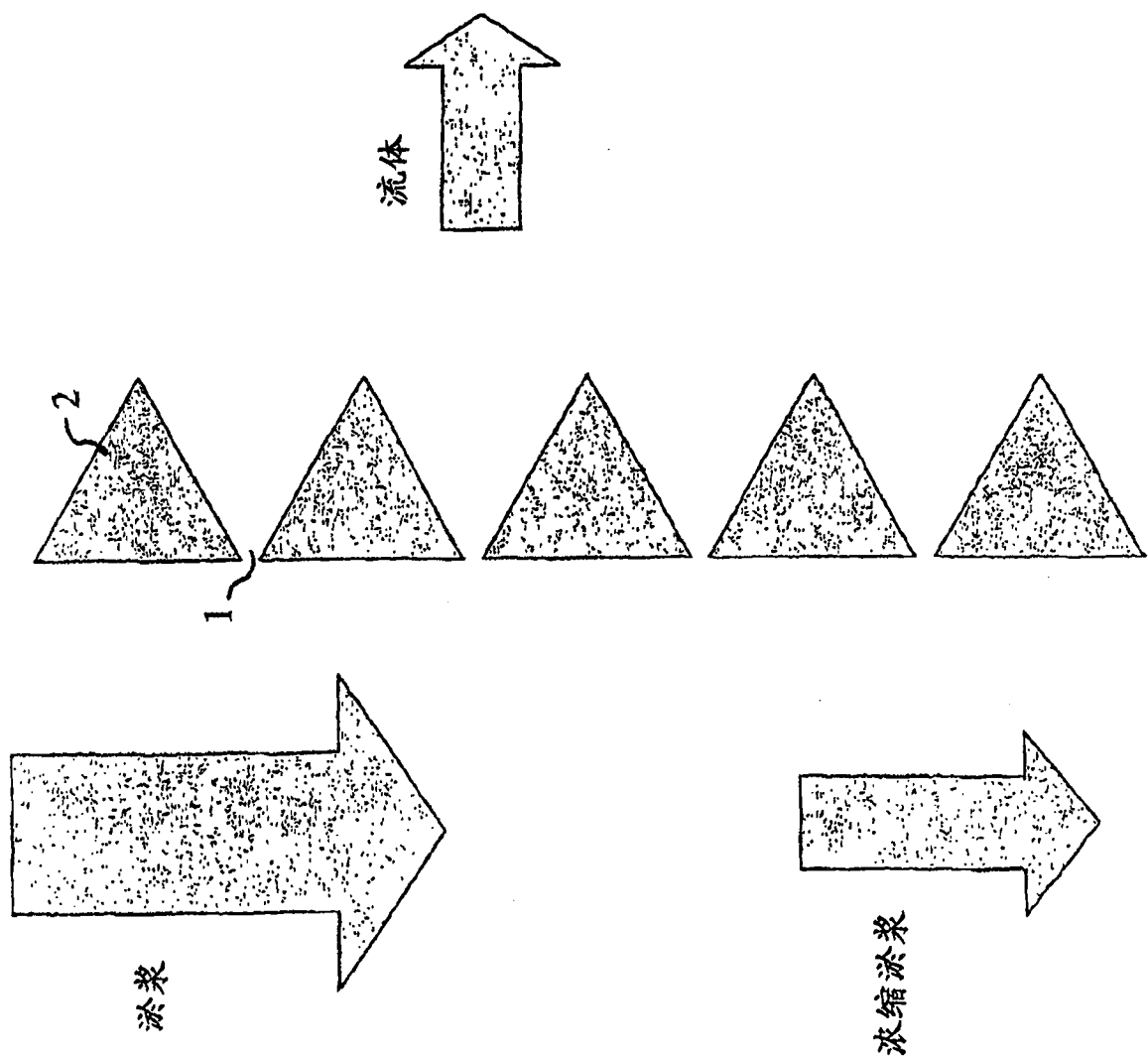


图1

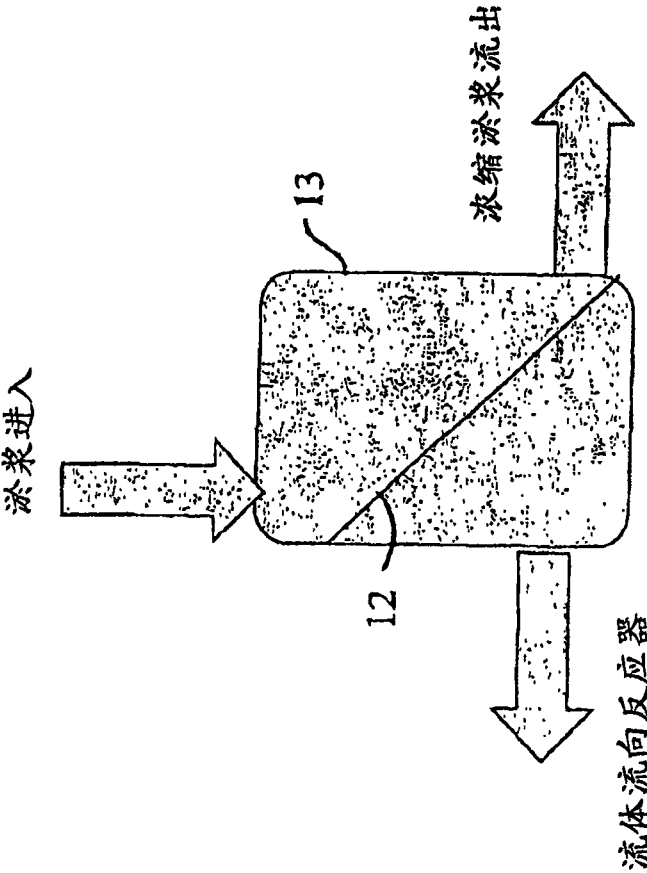
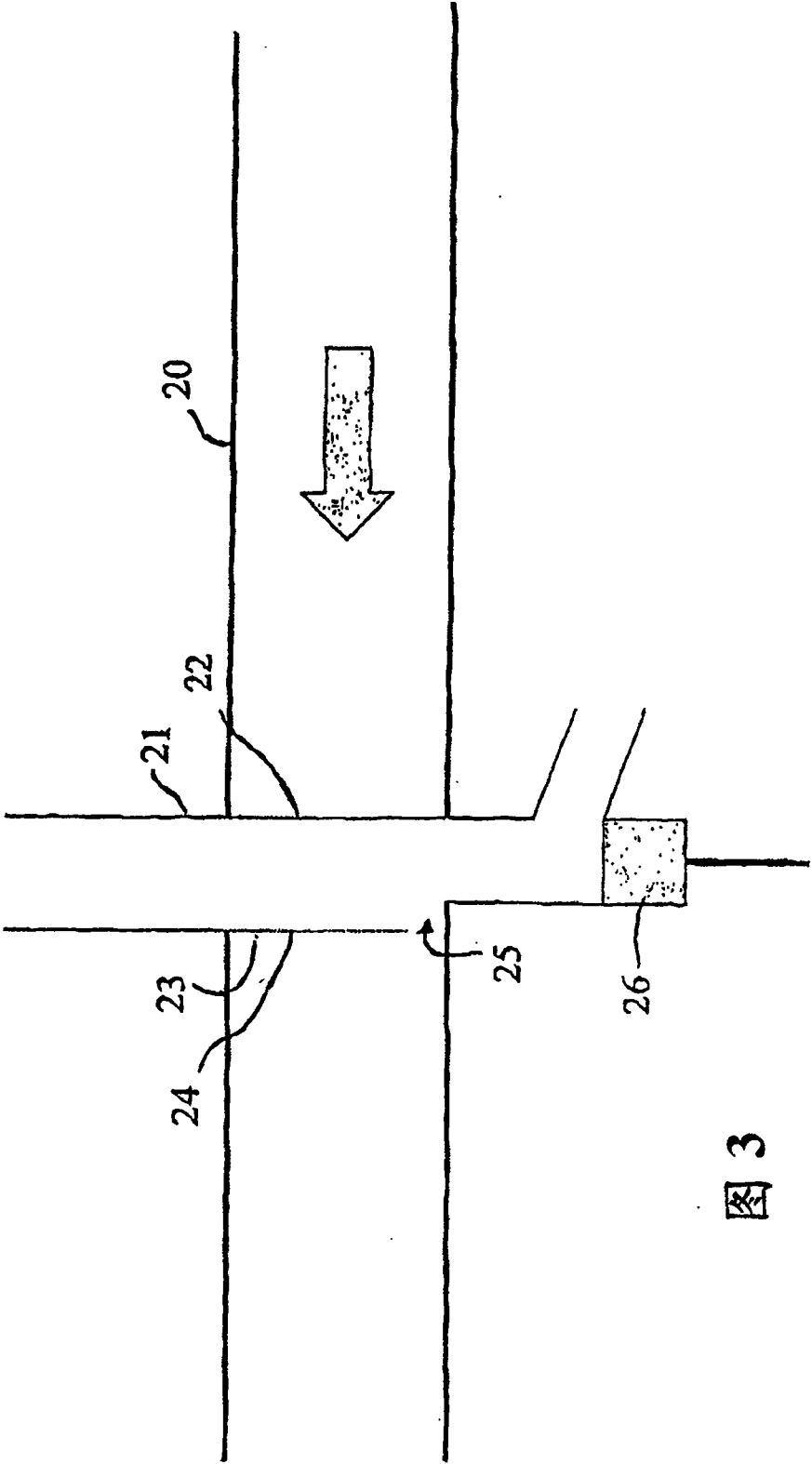


图 2



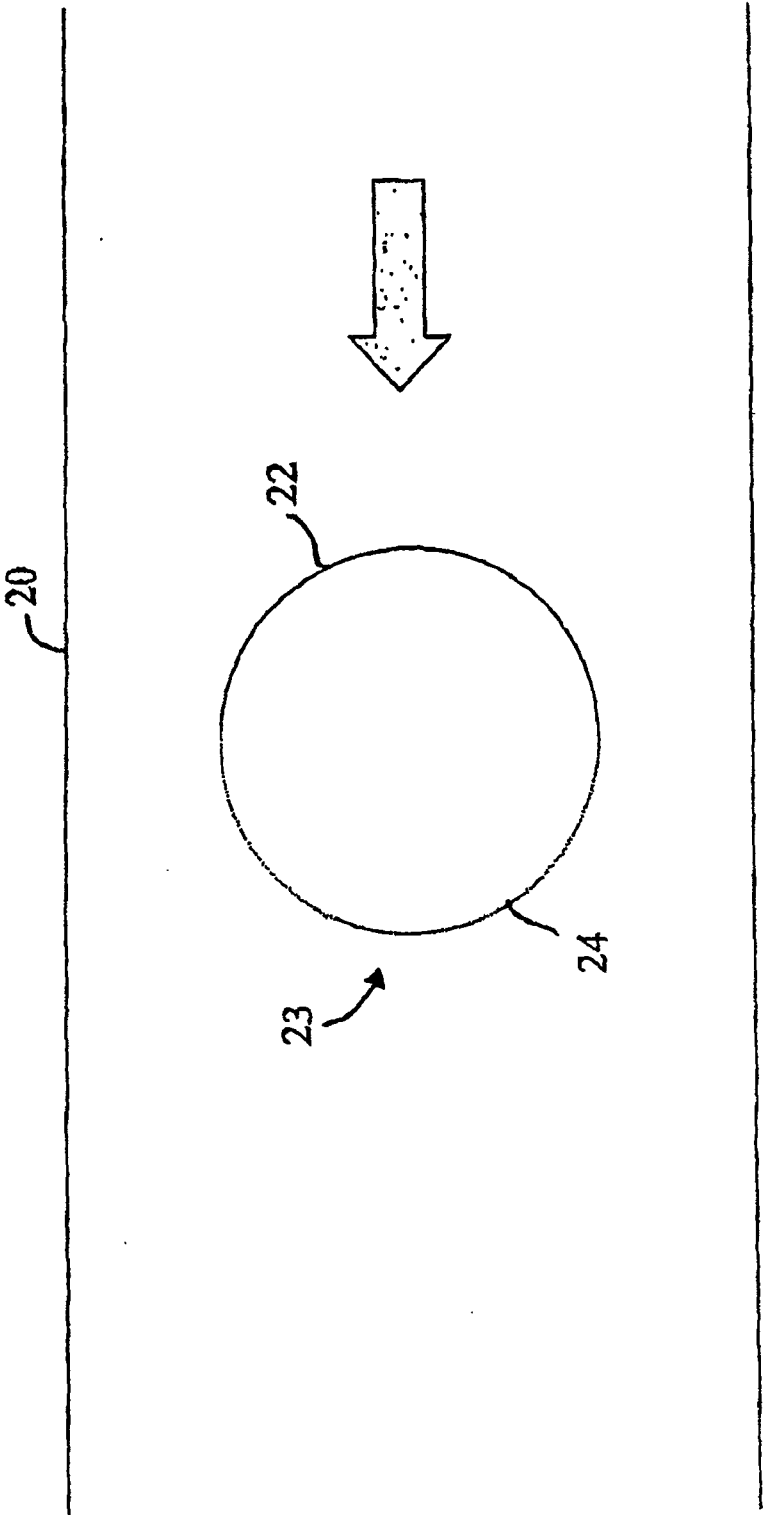


图 4