

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815133. X

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289540C

[22] 申请日 2002.7.15 [21] 申请号 02815133. X

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 31 [33] GB [31] 0118609. 7

[86] 国际申请 PCT/GB2002/003240 2002. 7. 15

[87] 国际公布 WO2003/011920 英 2003. 2. 13

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 2

[73] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 A·D·贝尔 D·A·发尔吉

D·E·诺布勒 M·B·鲍尔

I·D·罗斯

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

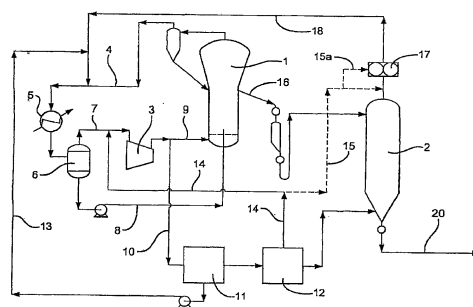
[54] 发明名称

脱气方法

[57] 摘要

用于选自(a) 乙烯、(b) 丙烯、(c) 乙烯和丙烯的混合物和(d) (a)、(b) 或者(c) 与一种或多种 α -烯烃的混合物的烯烃单体在流化床气相反应器中聚合的改进方法, 所述方法包括: 在有效的聚合条件下将所述烯烃单体的气体混合物通过所述流化床, 以提供包含未反应的单体的聚合物产品和包括未反应的单体的气体排出物流, 将所述聚合物产品移送到脱气容器, 循环第一部分的所述气体排出物流到所述流化床, 和在所述脱气容器中通过第二部分的所述气体排出物流以与所述聚合物产品逆流接触, 以生产具有降低的未反应单体量的聚合物产品, 其特征在于对所述方法的改进包括: (i) 从所述第二部分的所述排出物流除去重质烃类并且将所述烃返回到所述第一部分的所述排出物流, 用于循环到所述流化床, (ii) 从所述第二部分的所述排出

物流除去基本上所有的所述单体和将所述单体返回到所述第一部分的所述排出物流, 用于循环到所述流化床, 和(iii) 在通过所述脱气容器之后将第二排出物流循环到所述气体排出物流。



1. 用于选自 (a) 乙烯、(b) 丙烯、(c) 乙烯和丙烯的混合物和 (d) (a)、(b) 或者 (c) 与一种或多种 α -烯烃的混合物的烯烃单体在流化床气相反应器中聚合的改进方法，所述方法包括：在有效的聚合条件下将所述烯烃单体的气体混合物通过所述流化床，以提供包含未反应的单体的聚合物产品和包括未反应的单体的气体排出物流，将所述聚合物产品移送到脱气容器，循环第一部分的所述气体排出物流到所述流化床，和在所述脱气容器中通过第二部分的所述气体排出物流以与所述聚合物产品逆流接触，以生产具有降低的未反应单体重量的聚合物产品，其特征在于对所述方法的改进包括：

(i) 从所述第二部分的所述排出物流除去具有5到8个碳原子的重质烃类并且将所述烃返回到所述第一部分的所述排出物流，用于循环到所述流化床，

(ii) 从所述第二部分的所述排出物流除去所有的所述单体并将所述单体返回到所述第一部分的所述排出物流，用于循环到所述流化床，和

(iii) 在通过所述脱气容器之后将第二排出物流循环到所述气体排出物流。

2. 权利要求1的方法，其中所述气体排出物流的第二部分为离开反应器的总气体排出物流的5-10%。

3. 前述权利要求任何一项的方法，其中所述重质烃类通过膜设备从所述排出物流中除去。

4. 前述权利要求任何一项的方法，其中所述未反应的单体通过膜设备从所述排出物流中除去。

5. 前述权利要求任何一项的方法，其中在通到所述脱气容器之前所述排出物流中的未反应单体的量为<10%。

6. 前述权利要求任何一项的方法，其中所述气体排出物流在主循环压缩机的下游被分成所述第一和所述第二部分。

7. 前述权利要求任何一项的方法，其中从所述物流的第二位置除去的未反应的单体在所述主循环压缩机的上游被返回到所述气体排出物流。

8. 前述权利要求任何一项的方法，其中在所述排出物流中的主要

的未反应单体是乙烯。

9. 前述权利要求任何一项的方法，其包括乙烯和一种或多种 α -烯烃的共聚合。

10. 权利要求9的方法，其中所述 α -烯烃是己-1-烯。

脱气方法

本发明涉及用于从聚合工艺中回收聚合物产品的改进方法，尤其是从用于烯烃聚合的气相流化床工艺中回收聚合物产品的改进方法。本发明最适用于从用于乙烯和 α -烯烃的聚合和共聚合的气相流化床工艺中回收聚合物产品。

乙烯的均聚物和乙烯和 α -烯烃的共聚物在工业上、在间歇和连续两种过程中、在溶液、浆液和气相反应器中已经被制备多年。

一种尤其重要的气相方法使用了流化床反应器用于气体单体和共聚单体的催化聚合，以生产固体颗粒聚合物和共聚物。流化床反应器可以通过向由颗粒聚合物材料组成的流化床中连续进料催化剂和包含可聚合单体和共聚单体的气体物流来操作。借助于包含单体和共聚单体的气体进料混合物的上升物流，聚合物床得以保持流化状态。未反应的单体和共聚单体以及可以使用的载体气体被带出反应器和循环并且返回到所述反应器的底部，在该处补充的原料气被引入。该混合的气体混合物通过所述流化床，以将其保持在流化状态并且维持聚合反应。聚合反应放出的热借助于将循环的气体物流在回到反应器底部之前通过换热设备来除去。聚合物产品可以方便地通过传统方法从反应器中除去。

从反应器中除去的聚合物产品可能包含未反应的单体、共聚单体和其他相伴的烃物质(氢、乙烷、甲烷、丙烷、戊烷、己烷、丁烷)，并且这些单体、共聚单体和其它烃应该从聚合物产品中除去，因为否则可能导致(a)在下游设备中烃含量上升到爆炸性的水平或者(b)超过环境限制。

有许多现有技术专利描述了用于去除这类单体的方法。例如US 4372758描述了一种脱气方法，其使用惰性气体例如氮气用于从聚合物产品中去除未反应的气体单体。固态聚合物借助于惰性气体系统被输送到净化容器的上部，惰性气体物流被引入净化容器的底部并且固态聚合物与惰性气体物流逆流接触，以从固态聚合物产品中除去未反应的气体单体。

然后未反应的单体可以与惰性气体物流混合，其通常通到用于处

理的燃烧装置或者排出到大气中。

EP 127253描述了用于从乙烯共聚物中去除残留单体的方法，其将共聚物经过足以脱附单体的减压区，用不含有惰性气体的反应器气体吹扫共聚物，并将包含脱附的单体的得到的气体循环到聚合区。

EP 683176描述了一种方法，借助该方法，将包含聚合物产品和未反应单体的气体混合物从反应器通到减压区，将混合物分离成固相和气相，然后该固相用惰性气体进行非减活冲洗，然后用氮气、水和氧的气体混合物进行减活冲洗。气相直接或者间接地送回到反应器。

EP 596434描述了用于从含有气体单体的固体烯烃聚合物除去未聚合的气体单体的方法，其在净化容器中将净化气体通过所述聚合物，该净化容器具有上部分和下部分和在所述部分之间的气体可透过的、固体不能透过的膜。

US 5376742描述了用于最小化未反应单体的放空或者燃烧的方法，其中排出的气体被用来从聚合物产品中净化未反应的单体。其中描述的方法还提供了用于将未反应的单体循环到反应器容器的方法，以及最小化或者降低用于输送聚合物产品和从聚合物产品净化或者脱气未反应单体两者的惰性气体的量的方法。在US 5376742描述的方法中，从反应器出来的小部分(1-5%)的循环物流被冷却和分离成气体和液体物流。包含大部分乙烯以及氢和氮气的气体物流被用于在脱气容器中从聚合物产品中净化未反应的单体。该气体物流与聚合物产品和未反应的单体逆流通过。在气体物流被用于清洗聚合物产品之前，一部分乙烯可以从该气体物流中除去，并且通到乙烯回收装置。气体物流与从聚合物产品净化出的未反应单体一起通到用于处理的燃烧装置或更通常通过循环压缩机并且回到聚合反应器。

使用包含较大比例乙烯的气体物流作为用于聚合物产品脱气的净化气体的一种担心是存在于脱气容器中的仍为活性的聚合物粉末具有进一步反应的可能性，如果允许其发生，其可能导致阻塞和粉末物理性能发生变化。同样存在的潜在的问题是，在乙烯和 α -烯烃、尤其是己-1-烯的共聚合期间，可能导致在脱气容器中形成附聚物。

我们现在已经发现，通过在被用于脱气容器之前从所述气体物流中去除基本上所有单体、例如乙烯可以减少上述问题，并且除去的单体可以有利地被返回到主循环回路。

现在参考用于烯烃单体和共聚单体聚合的气相流化床方法描述本发明的主要方面。

因此，根据本发明，提供了用于选自(a)乙烯、(b)丙烯、(c)乙烯和丙烯的混合物和(d) (a)、(b)或者(c)与一种或多种 α -烯烃的混合物的烯烃单体在流化床气相反应器中聚合的方法，所述方法包括：在有效的聚合条件下将所述烯烃单体的气体混合物通过所述流化床，以提供包含未反应的单体的聚合物产品和包括未反应的单体的气体排出物流，将所述聚合物产品移送到脱气容器，循环第一部分的所述气体排出物流到所述流化床，和在所述脱气容器中通过第二部分的所述气体排出物流以与所述聚合物产品逆流接触，以生产具有降低的未反应单体量的聚合物产品，其特征在于对所述方法的改进包括：

(i) 从所述第二部分的所述排出物流除去重质烃类并且将所述烃返回到所述第一部分的所述排出物流，用于循环到所述流化床，

(ii) 从所述第二部分的所述排出物流除去基本上所有的所述单体并将所述单体返回到所述第一部分的所述排出物流，用于循环到所述流化床，和

(iii) 在通过所述脱气容器之后将第二排出物流循环到所述气体排出物流。

在优选的流化床聚合方法中，来自反应器的气体排出物流通过热交换器被冷却，然后返回到流化床，以维持床的流态化和从床除去热。

所述气体排出物流的第二部分通常为离开反应器的总气体排出物流的5-10%之间和优选7-10%之间。

存在于所述气体排出物流中的重质烃类可以通常包括具有5到8个碳原子和通常被用于制造线性低密度聚乙烯的那些。这些可以使用例如膜、变压吸附(PSA)、制冷或者其他适合的分离方法从气体排出物流中除去。

如果重质烃类的去除是通过制冷进行的，则它们可以作为液体借助于泵返回到第一气体排出物流。该液体物流可以优选在热交换器的上游返回到所述第一气体排出物流。

在本发明的另一个实施方案中，所述重质烃类可以借助于适合的膜从气体排出物流中除去。在该实施方案中，除去的重质烃类可以作为气体物流返回到在主循环压缩机上游的所述第一气体排出物流。可

选择地，除去的重质烃类可以作为气体物流通到离开脱气容器的所述第二气体排出物流。

在本发明的另一个实施方案中，所述重质烃去除单元可以包括制冷和膜分离工艺两者，其中一部分重质烃类可以作为液体除去，一部分作为气体除去。

在一个实施方案中，未反应的单体通过膜设备从所述排出物流中除去。在另一个实施方案中，所述排出物流中主要的未反应单体是乙烯。

本发明尤其适用于乙烯的(共)聚合。因此，以下描述将参考其中主要的单体是乙烯的这类优选的方法。

乙烯可以借助于类似于用于重质烃类的分离技术从气体排出物流中除去，例如使用膜、PSA或者类似的技术。乙烯作为气体物流被除去，其优选通到在所述主循环压缩机上游的所述第一气体排出物流。可选择地，除去的乙烯可以通到通过脱气容器之后的所述第二排出物流。

回收的重质烃类(当为气体形式时)和回收的乙烯两者可以直接通到位于脱气容器下游的管道压缩机。

设想了在通过重质烃回收单元之后，在气体物流通到乙烯回收单元以前，基本上所有重质烃类将从该气体物流中被除去。

所述第二气体排出物流，在去除重质烃类和乙烯之后，被通到脱气容器，用于与包含未反应的单体的共聚物产品逆流接触。该聚合物产品借助于适合的取出手段、例如借助于重力粉末取出系统通到脱气容器。供本发明使用的适合的聚合物取出系统是描述于EP 188125、EP 728771、EP 728772和EP 830892中的那些。

气体排出物流被适合地通到脱气容器的较低区域和聚合物产品被通到该容器的较高区域。

在通过脱气容器之后，气体物流可以借助于压缩机返回到所述第一气体排出物流。在通到所述第一气体物流以前，离开脱气容器的物流可以与液体重质烃物流在其与所述第二部分的气体排出物流分离之后合并。

通过从所述第二气体排出物流在其通到所述脱气容器以前除去基本上所有乙烯，存在于脱气容器中的仍然具有活性的聚合物进一步反应和导致阻塞的可能性可以实质上被降低。

在通到脱气容器之前保持在气体物流中的乙烯的量优选<10%和最优选<5%。如有必要,设想可以在脱气容器之前使用进一步的乙烯回收单元以进一步降低乙烯的量。

本发明的另一个优点是,在聚合物粉末通过脱气容器之后可以不要进行更进一步的脱气过程,从而大大地降低了成本。

通过回收基本上所有重质烃类,用于该系统的氮气吹洗可以适合地位于乙烯回收单元和脱气容器之间。在该情况下,净化有利地是富氮的和贫乙烯的,因此该系统的总烃损失可以大大地降低。

包含未反应的乙烯和未反应的 α -烯烃单体(如果存在)的气体排出物流优选在主循环压缩机的下游分成第一和第二气体排出物流。这样,主循环压缩机为在脱气容器中作为汽提气的第二气体排出物流提供循环的驱动力。因此不需要为了将该第二气体排出物流循环到脱气容器设置的压缩机。

供本发明使用的尤其适合的流化床聚合方法描述于W0 94/28032,其在此引入作为参考。在其中描述的方法中,包含未反应的乙烯和未反应的 α -烯烃单体的气体排出物流被冷却以冷凝至少某些液态烃。该冷凝的液态烃,其可以是单体或者惰性的液体,从气体排出物流中分离并且直接进料到流化床,以便借助于蒸发潜热冷却该床。分离之后的气体排出物流被单独地返回到流化床以便使床维持在流化状态。因此,这类方法需要在系统中存在热交换器和分离器两者,以便冷却和分离气体排出物流。

流化床方法在30到130℃、通常80到105℃范围内的温度下和0.5到6Mpa范围内的压力下操作。

当应用于W0 94/28032中描述的方法时,本发明优选包括这样的方法,其中从气体排出物流除去的乙烯优选通到在分离器的下游和主循环压缩机上游的第一气体排出物流。因此除去的乙烯被通到离开分离器的气体物流。

本发明可以适用于需要使用脱气系统以便从聚合物产品中除去未反应的单体的任何气相方法,无论流化态的或者非流化态的。

本发明可以适合用于任何聚合方法,其中聚合物产品进行脱气工艺以去除未反应的单体。

本发明的方法可以用来制备各种聚合物产品。其尤其可用于制备

基于乙烯和 α -烯烃共聚物的线性低密度聚乙烯(LLDPE),该 α -烯烃例如是丁烯、4-甲基-1-戊烯或者己-1-烯,以及高密度聚乙烯(HDPE),其可以例如是乙烯与小部分的高级 α -烯烃例如丁烯、戊-1-烯、己-1-烯或者4-甲基-1-戊烯的共聚物。

本发明的方法适用于通过众所周知的聚合催化剂体系例如Ziegler-Natta、铬、金属茂或者后过渡金属催化剂催化的聚合方法。

聚合物产品可以通过任何合适的方法从反应器中取出。然而尤其适合的方法描述于EP 830892,其有关的部分在此引入作为参考。

为了更完全地描述本发明,图1和2出示了说明当应用于乙烯和 α -烯烃共聚合的气相流化床方法时本发明的主要特征的图。图1显示流化床反应器(1)、脱气容器(2)和主循环压缩机(3)。包括未反应的乙烯和未反应的 α -烯烃单体的气体排出物流(4)从反应器(1)的上部通到热交换器(5),然后到达分离器(6),以提供气体物流(7)和液体物流(8)。气体物流(7)在返回到反应器(1)的底部以前通到压缩机(3),以便将床维持在流化状态。液体物流(8)单独地通到该反应器。上述方法是描述于WO 94/28032中的那些的代表。

对于本发明的方法的操作,气体物流(7)在压缩机(3)的下游被分成第一物流(9)和第二物流(10)。第一气体物流(9)被返回到反应器的底部以便使床维持在流化状态。

第二物流(10)通到重质烃回收单元(11),然后通到乙烯回收单元(12)。重质烃回收单元(11)包括制冷/冷却装置并且回收的重质烃类作为液体通过管道(13)被返回到气体物流。回收的乙烯,其可能包含没有在步骤(11)中除去的轻质烃类(例如乙烷、丁烷),通过管道(14)在压缩机(3)的上游的点通到气体物流(7)。可选择地,乙烯可以通过管道(15)通到在脱气容器(2)下游的位置。乙烯可以可选择地直接通过管道(15a)通到压缩机。

在乙烯回收单元之后的气体物流被通到脱气容器(2)的较低部分。

包含未反应的单体的乙烯/ α -烯烃共聚物产品从反应器(1)通过管道(16)除去,并且随后通到脱气容器(2)的较高区域,然后与所述气体物流逆流接触。

然后离开脱气容器(2)的气体物流通过管道压缩机(17)和管道(18)

返回到离开反应器(1)的包括未反应的乙烯和未反应的 α -烯烃单体的气体排出物流(4)。

包含降低量的未反应单体的聚合物产品通过管道(20)从脱气容器(2)中除去。

图2显示本发明的另一个实施方案,其中重质烃回收单元(11)包括膜分离器。回收的重质烃类通过管道(19)和(14)在压缩机(3)的上游的点通到气体物流(7)。可选择地,回收的重质烃类可以通过管道(21)通到脱气容器的下游的位置。在重质烃回收单元包括制冷和膜分离两者时,回收的液体物流可以同样通过管道(13)。

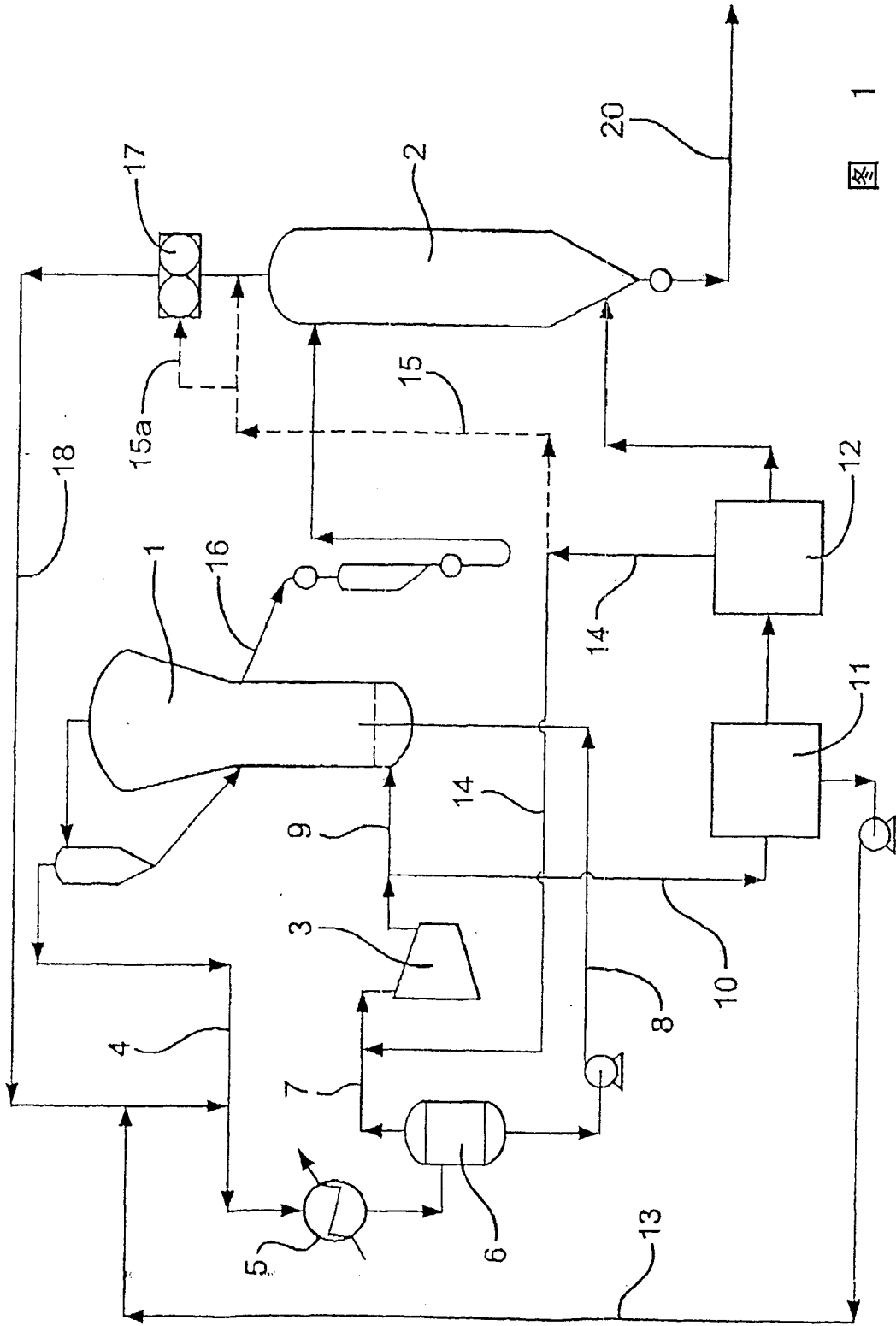


图 1

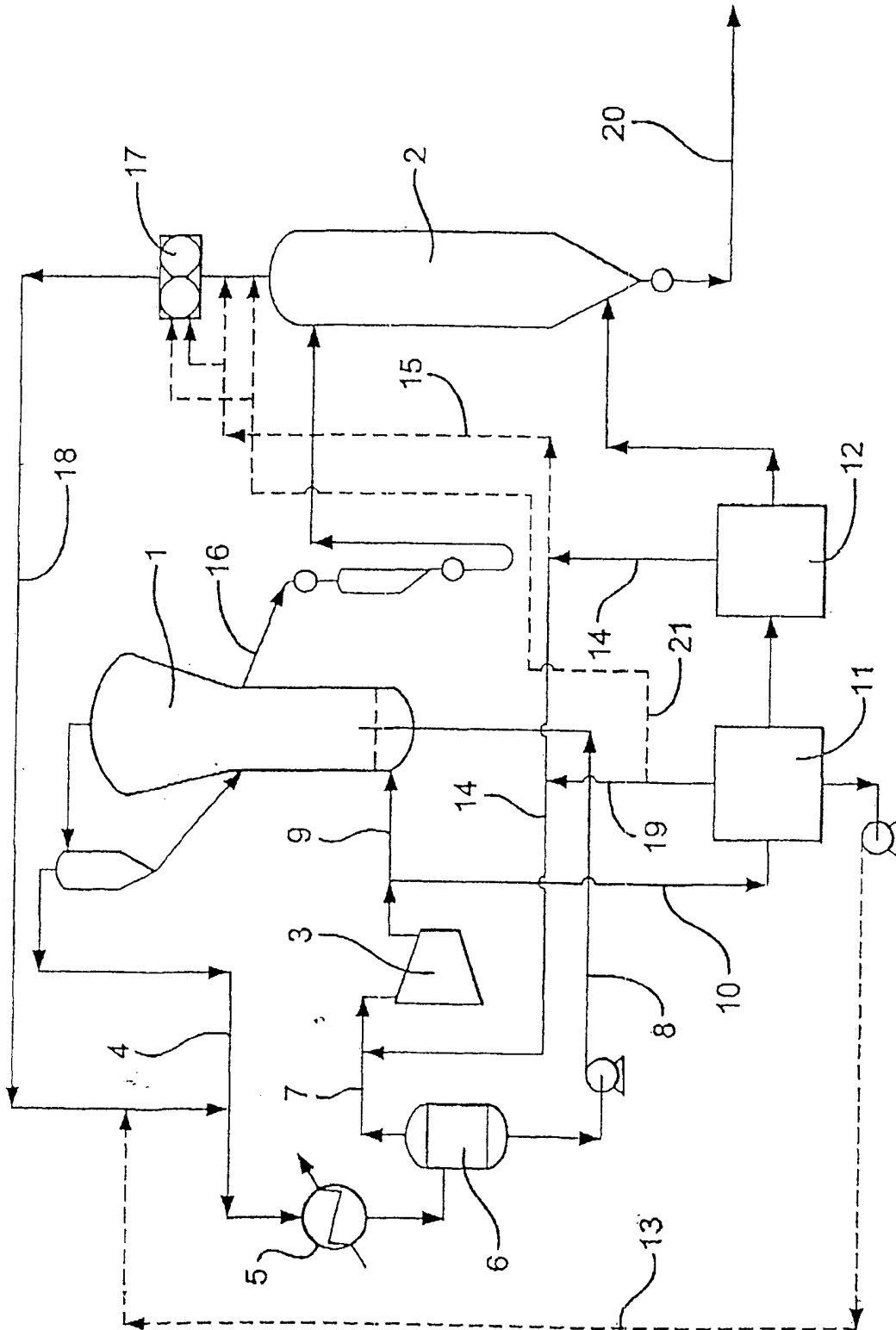


图 2