



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102947351 A

(43) 申请公布日 2013.02.27

(21) 申请号 201180026135.X (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2011.05.12 C08F 10/00(2006.01)
(30) 优先权数据 C08F 2/34(2006.01)
10075226.0 2010.05.27 EP C08F 10/08(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 C08F 10/14(2006.01)
2012.11.27
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2011/002386 2011.05.12
(87) PCT申请的公布数据
W02011/147539 EN 2011.12.01
(71) 申请人 沙特基础工业公司
地址 沙特阿拉伯利雅德
(72) 发明人 Y·巴纳特 F·阿尔-奥拜戴
A·K·马利克
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 汪宇伟

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称
烯烃气相聚合

(57) 摘要

本发明涉及用于在流化床反应器中以干燥模式或以(超)冷凝模式利用含惰性气体的气体物流使一种或多种烯烃单体气相聚合的方法,其特征在于该惰性气体包含以下惰性组分的混合物:(1)氮气;(2)气体热容增长剂;(3)吸附促进剂;和(4)聚合物膨胀剂。该惰性气体可包含(1)5mol-60mol%氮气;(2)10mol-90mol%乙烷;(3)1mol-50mol%正丁烷和;(4)0.1mol-10mol%正戊烷或异戊烷。

1. 一种用于在流化床反应器中以干燥模式或以(超)冷凝模式利用含惰性气体的气体物流使一种或多种烯烃单体气相聚合的方法,特征在于所述惰性气体包含以下惰性组分的混合物:

(1) 氮气

(2) 气体热容增长剂,其调节露点和同时改进蒸气物流热容

(3) 吸附促进剂,其担当乙烯和 α -烯烃在生长的聚合物微-颗粒位置处的局部浓度的促进剂,其中根据在催化剂活性位周围的微-环境,这样的组分到聚乙烯的吸附增加乙烯和/或 α -烯烃的局部浓度,和

(4) 聚合物膨胀剂,其担当聚合物物理和黏弹性能改性剂,通过使在生长期间形成的聚合物膨胀和增塑从而在聚合物生长期间即时展开,和所述膨胀剂影响结晶相的特征。

2. 权利要求1的用于一种或多种烯烃单体在流化床反应器中的气相聚合的方法,其中所述反应器包括受限于底部的气体分布板和上部的虚拟端面的反应区,其中将流化床维持在下部和上部之间,并且将其中从反应器顶部取出的至少部分气体物流冷却和其中将所得到的两相物流的至少部分循环到反应器,和其中气体物流包含含有以下惰性组分混合物的惰性气体:

(1) 氮气

(2) 气体热容增长剂

(3) 吸附促进剂,和

(4) 聚合物膨胀剂。

3. 权利要求1-2任一项的方法,特征在于所述气体热容增长剂是饱和的(C₂-C₄)烃。

4. 权利要求1-3任一项的方法,特征在于所述吸附促进剂是饱和的(C₄-C₇)烃。

5. 权利要求1-4任一项的方法,特征在于所述聚合物膨胀剂是饱和的(C₅-C₂₀)烃。

6. 权利要求1-5任一项的方法,特征在于所述惰性气体包含:

(1) 5mol-60mol% 氮气

(2) 10mol-90mol% 气体热容增长剂

(3) 1mol-50mol% 吸附促进剂,和

(4) 0.1mol-10mol% 聚合物膨胀剂

其中惰性组分(1)、(2)、(3)和(4)的总量是100%。

7. 权利要求1-6任一项的方法,特征在于所述烯烃单体是乙烯单体,其中进料物流中乙烯的量是烯烃单体总量的50wt%-95wt%。

8. 权利要求1-7任一项的方法,特征在于所述气体热容增长剂是乙烷。

9. 权利要求1-8任一项的方法,特征在于所述吸附促进剂是正丁烷。

10. 权利要求1-9任一项的方法,特征在于所述聚合物膨胀剂是正戊烷或异戊烷。

11. 权利要求1-10任一项的方法,特征在于所述惰性气体包含:

(1) 5mol-60mol% 氮气

(2) 10mol-90mol% 乙烷

(3) 1mol-50mol% 正丁烷和

(4) 0.1mol-10mol% 正戊烷或异戊烷

其中惰性组分(1)、(2)、(3)和(4)的总量是100%。

烯烃气相聚合

技术领域

[0001] 本发明涉及在流化床反应器内于气相聚合过程中使烯烃单体,优选乙烯单体聚合的方法。

背景技术

[0002] 烯烃聚合是强放热反应。需将热连续地移出以便保持反应器中的温度在所需水平。这样的移出可通过以比供给到该反应器的温度高的温度离开该反应器的气相物流实施。在气相聚合反应中,从生长的聚合物床移出热往往是限速步骤。

[0003] 常规地,气相聚合方法典型地连续运行,因此通过将流化床离开的气体循环至反应器外部的冷凝器/热交换器和将冷却的气体物流再循环回到反应器中来连续地移出聚合反应的热从而控制流化床反应器的温度至基本上等温的水平。当引入的或循环进入流化床聚合反应器的再循环物流的温度在露点温度之上时,基本上没有液体存在。这种方法已知为“干燥模式”方法。使热移出的能力最大化的一种方法是在整个操作中使进入到反应器中的气体进料物流的温度降低到最低的可能值。

[0004] 根据“冷凝模式”方法,将两相混合物作为流化介质引导进入流化床中,当其中的液相部分暴露于反应器的热时其蒸发。通过将循环物流冷却至露点温度以下形成液体,因此转化一部分气体成为液体,并将冷却的循环物流引入到流化床聚合反应器中。目标是利用由蒸发带来的冷却效应,即:通过使流化床的温度降至其中避免聚合物和催化剂的降解和防止聚合物结块和组块的点。液相由一部分循环气体提供,其包含单体和对聚合和缩合所需的反应条件为惰性的低沸液体烃。在例如 US4543399 和 US4588790 中公开了冷凝模式流化床反应器聚合方法。这些公布描述将惰性液体引入至循环物流以增加该循环物流的露点温度和允许该方法在按重量计高达 17.4% 的液体水平操作,基于冷却的循环物流的总重量。冷凝模式方法是有利的,因为其移出由聚合反应产生的较大量的热的能力增加了流化床聚合反应器的聚合物生产能力。通常使用的液体烃是异戊烷,其在约 27°C 沸腾,并且因此由于在循环气体中存在的热而变为循环管线中的蒸气。循环气体离开反应器,冷却,和然后冷凝至形成气相和液相的程度。循环的气体/液体混合物的速度应足以支持流化床,但是应足够慢以避免精细物的过多夹带。在空间/时间/收率方面,冷却能力应足以改进生产率。

[0005] “超冷凝模式”流化床反应器聚合方法利用在冷却的循环物流中按重量计大于 17.4% 的液体操作,如例如在 US5352749 中所述。在有限范围的操作条件内在某些更具体和限制性的条件下必须将这些限定以避免扰动流化床从而因此中断该过程。

[0006] 由于包括仅对进入床的液体数量的估计进行控制/监控的数种因素,冷凝和超冷凝模式方法已经被限制。缺点在于由将热从反应器移出的最大速率影响的生产率,即空间/时间/收率上所设置的限制;烃(虽然认为是惰性的)而不是单体的引入可影响聚合物形态和静态、组块和结片,其对许多聚合反应运行造成麻烦;由于过多液体在反应器底部的溢流和起泡;和需要另外的冷却和冷凝设备用于将循环物流转化为气体/液体混合物。

[0007] Fraser 等人在“Manufacturing efficiencies from metallocene catalysis in gas phase polyethylene production”(1997, Univation Technologies) 中公开烯烃气相方法的一般概念。通常在烯烃的气相聚合中, 进料物流经过生长的聚合物颗粒的流化床或搅拌床。该生长的聚合物颗粒被单体、共聚单体、氢、氮和惰性冷凝气体流化。循环气体流提供用于聚合的单体和共聚单体、搅动床和也移出聚合反应的热。循环气体离开反应器的顶部和然后通过压缩机压缩并且在进料到流化床的底部之前通过热交换器冷却。循环物流用另外的进料物流进行补充并且返回到生长的聚合物床。进料物流中的单体与生长的聚合物颗粒中的催化剂接触并且聚合。

[0008] 应用于该气相聚合的优选反应器系统是竖直延长的反应器, 其中在含待聚合的气体单体的上升的气体进料物流的辅助下将聚合物颗粒床维持在流化条件下。反应器包括受限于底部的气体分布板和上部的虚拟端面的反应区, 其中将流化床维持在下部和上部之间, 并且将其中从反应器顶部取出的至少部分气体物流冷却至其中该物流部分地冷凝为液体的点, 和其中将所得到的两相物流的至少部分通过入口循环到反应器, 该入口在反应器中在气体分布板以下终止。

[0009] 上升的气体物流可包含惰性气体和例如氢作为链长度调节剂。加入惰性气体以控制气体混合物的露点。适宜的惰性气体包括例如氮气和惰性烃例如(异)丁烷, (异)戊烷和(异)己烷。可将惰性气体以气体或以冷凝形式作为液体加入到气体物流。气体物流通过反应器顶部排出, 在某些处理操作后, 将新单体加入其中以补充在聚合反应中消耗的单体, 和然后将气体物流作为(部分)上升的气体物流再供给到反应器以维持床。将催化剂也加入到床中。

[0010] 提高进入超冷凝方案所需的循环物流中的冷凝水平需要如此数量的不挥发组分使得可能对反应器的稳定操作造成损害是已知方法的缺点。因为维持稳定的操作也是关键的, 为达到较高的生产率, 则不足以达到较高的热移出能力。在不能如此保持稳定操作的情况下, 热移出能力不再是生产率的限制因素, 同时失去了在冷凝和超冷凝模式操作的优点。在 US5352749 和 US5436304 中讨论了在超冷凝模式中保持过程稳定性的困难以及与这些缺点相关的方法。

[0011] 在气相聚合方法的另一变化中, 由于与适宜的热移出和反应器床的稳定性相关的问题, 将其中较长链和因此较低挥发性的共聚单体例如 1-戊烯, 1-己烯或 1-辛烯以相对高的数量应用在与主要单体的共聚; 工艺条件和这样的单体特征的组合可导致所述共聚单体的部分冷凝和之后不可能在高生产率下操作该过程。

[0012] EP1196238 公开一种用于一种或多种烯烃单体在流化床反应器中气相聚合的方法, 其中该反应器包括受限于底部的气体分布板的和上部的虚拟端面的反应区, 其中将流化床维持在下部和上部之间, 并且将其中从反应器顶部取出的至少部分气体物流冷却和其中将所得到的两相物流的至少部分循环到反应器和其中气相物流包含惰性气体。

[0013] 总体上, 在气相烯烃聚合反应中使用的常规流化床反应器可具有圆柱型的流化床部分和扩大的锥形夹带分离部分。在聚合过程期间, 新鲜聚合物颗粒由烯烃例如乙烯的催化聚合产生。将这样的聚合物颗粒通过流动气体向上射出进入分离部分, 并且当它们的速度在分离部分下降时, 这些颗粒的大多数通过重力返回到流化床。然而, 一些精细颗粒“精细物”从射出的颗粒中淘析出来并且不通过重力返回到流化床。这样的精细物或通过反应

器出口与流动气体离开或聚集在分离部分。因此,反应器中的高水平精细物可引起或在反应器本身内,或在由管道系统、热交换器、压缩机和反应器入口气体分布栅板所代表的反应器外部的显著的操作困难。在流化床部分内,认为精细物是形成壁结片的主要原因。

发明内容

[0014] 本发明的目的是提供用于一种或多种烯烃单体在流化床反应器内在气相聚合过程中聚合的方法,该方法将运行流化床反应器和足以改进干燥模式和(超)冷凝模式流化床反应器聚合方法的生产率的冷却能力合并。

[0015] 此外,应获得所需的聚合物性能例如,高的聚合物颗粒密度,高的聚合物堆密度,高的催化剂生产率和改进的聚合物形态。

[0016] 通过用于在流化床反应器中以干燥模式或以(超)冷凝模式利用含惰性气体的气体物流使一种或多种烯烃单体气相聚合的方法达到该目的,特征在于该惰性气体包含以下惰性组分的混合物:

[0017] (1) 氮气

[0018] (2) 气体热容增长剂,其调节露点和同时改进蒸气物流热容

[0019] (3) 吸附促进剂,其担当乙烯和 α -烯烃在生长的聚合物微-颗粒位置(level)处的局部浓度的促进剂,其中根据在催化剂活性位周围的微-条件,这样的组分到聚乙烯的吸附增加乙烯和/或 α -烯烃的局部浓度,和

[0020] (4) 聚合物膨胀剂,其担当聚合物物理和黏弹性能改性剂,通过使在生长期间形成的聚合物膨胀和增塑从而在聚合物生长期间即时展开,和所述膨胀剂影响结晶相。

[0021] 根据本发明的优选实施方案,该过程发生在包括受限于底部的气体分布板和上部的虚拟端面的反应区的反应器中,其中将流化床维持在下部和上部之间,并且将其中从反应器顶部取出的至少部分气体物流冷却和其中将所得到的两相物流的至少部分循环到反应器,和其中气体物流包含含有以下惰性组分混合物的惰性气体:

[0022] (1) 氮气

[0023] (2) 气体热容增长剂

[0024] (3) 吸附促进剂,和

[0025] (4) 聚合物膨胀剂。

[0026] 循环物流用另外的进料物流进行补充并且返回到生长的聚合物床。循环物流中的进料物流包含烯烃单体和惰性组分的混合物。

[0027] 根据优选的实施方案,烯烃是乙烯。在烯烃是乙烯的情况下,进料物流中乙烯的量是烯烃单体总量的50wt%-95wt%。适宜的共聚单体包括例如1-丁烯,1-己烯和丙烯。

[0028] 根据本发明的方法导致特别是在空间/时间/收率方面,并且同时使得流化床反应器聚合方法的操作条件的范围能够较宽的改进的方法。

[0029] 根据本发明的优选实施方案,气相聚合反应通过(超)冷凝模式方法发生。

[0030] 根据本发明的优选实施方案,惰性气体包含

[0031] (1) 5mol-60mol% 氮气

[0032] (2) 10mol-90mol% 气体热容增长剂

[0033] (3) 1mol-50mol% 吸附促进剂,和

- [0034] (4) 0.1mol-10mol% 聚合物膨胀剂
- [0035] 其中惰性组分 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的总量是 100%。
- [0036] 优选地, 惰性组分是饱和的化合物。
- [0037] 至气相反应器的进料物流中的气体热容增长剂调节露点和同时改进蒸气物流热容。
- [0038] 优选地, 气体热容增长剂是饱和的 (C₂-C₄) 烃或至少两种不同的饱和 (C₂-C₄) 烃的混合物。
- [0039] 更优选地, 气体热容增长剂是饱和的 (C₂-C₃) 烃或这些烃的混合物。
- [0040] 最优选地, 气体热容增长剂是乙烷。
- [0041] 吸附促进剂担当乙烯和 α-烯烃在生长的聚合物微-颗粒位置处的局部浓度的促进剂, 其中根据在催化剂活性位周围的微-条件, 这样的组分到聚乙烯的吸附增加乙烯和/或 α-烯烃的局部浓度。这种物理现象称为共增溶性。
- [0042] 优选地, 吸附促进剂是饱和的 (C₄-C₇) 烃或至少两种不同的饱和 (C₄-C₇) 烃的混合物。
- [0043] 更优选地, 吸附促进剂是 (C₄) 烃正丁烷。
- [0044] 本发明的优点是烃到生长的聚合物颗粒的吸附允许提高催化剂活性。
- [0045] 聚合物膨胀剂担当聚合物物理和黏弹性能改性剂, 通过使在生长期形成的聚合物膨胀和增塑从而在聚合物生长期即时展开。此外, 聚合物膨胀剂影响结晶相特征, 例如晶粒的结晶性、片晶厚度和界面结构。另外, 聚合物膨胀剂对于在聚合物生长期间的结晶动力学起到延缓剂的作用。因此, 膨胀剂在聚合反应期间减少精细物的产生和另外膨胀剂通过控制催化剂的分裂而增加颗粒密度。通常地, 应用的膨胀剂具有高于 40°C 的标准沸点。
- [0046] 优选地, 聚合物膨胀剂是饱和的 (C₅-C₂₀) 烃或至少两种不同的饱和 (C₅-C₂₀) 烃的混合物。
- [0047] 更优选地, 聚合物膨胀剂是正戊烷或异戊烷。
- [0048] 也可应用例如异戊烷作为吸附促进剂和也作为膨胀促进剂。在这种情况下, 异戊烷可以例如 1.1mol-60mol% 的量存在。
- [0049] 根据本发明的又一优选实施方案, 该混合物包含
- [0050] (1) 10mol-50mol% 氮气
- [0051] (2) 25mol-80mol% (C₂-C₄) 烃
- [0052] (3) 1mol-45mol% (C₄-C₇) 烃和
- [0053] (4) 0.2mol-7mol% (C₅-C₂₀) 烃
- [0054] 其中惰性组分 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的总量是 100%。
- [0055] 根据本发明的另一优选实施方案, 该混合物包含
- [0056] (1) 10mol-50mol% 氮气
- [0057] (2) 25mol-80mol% (C₂-C₃) 烃
- [0058] (3) 1mol-45mol% (C₄) 烃和
- [0059] (4) 0.2mol-7mol% (C₅-C₂₀) 烃
- [0060] 其中惰性组分 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的总量是 100%。
- [0061] 根据本发明的又一优选实施方案, 该混合物包含

[0062] (1) 氮气

[0063] (2) 乙烷

[0064] (3) 正丁烷和

[0065] (4) 正戊烷或异戊烷

[0066] 其中惰性组分 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的总量是 100%。

[0067] 优选地, 该混合物包含

[0068] (1) 5mol-60mol% 氮气

[0069] (2) 10mol-90mol% 乙烷

[0070] (3) 1mol-50mol% 正丁烷和

[0071] (4) 0.1mol-10mol% 正戊烷或异戊烷

[0072] 其中惰性组分 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的总量是 100%。

[0073] 更优选地, 该混合物包含

[0074] (1) 10mol-50mol% 氮气

[0075] (2) 25mol-80mol% 乙烷

[0076] (3) 5mol-45mol% 正丁烷和

[0077] (4) 0.1mol-45mol% 正戊烷或异戊烷

[0078] 其中惰性组分 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的总量是 100%。

[0079] 根据本发明的聚合方法将运行流化床反应器和足以改进在空间 / 时间 / 收率方面的生产率的能力合并, 并且同时使得干燥和冷凝模式流化床反应器聚合方法的操作条件的范围能够较宽而不管使用的催化剂类型和改进聚合物性能而具有高的聚合物颗粒密度、聚合物堆密度, 提高的催化剂生产率和改进的聚合物形态的方法用于流化床聚乙烯方法中的粉末精细物的减少。

[0080] 另一优点是根据本发明的方法导致精细物在例如通过在生长的聚合物微 - 颗粒位置引入乙烯和 α - 烯烃的局部浓度促进剂和同时通过即时黏弹局部性能改进剂的引入剂的流化床反应器的聚乙烯生产过程中降低至低水平而此外同时可靠维持在反应器床中没有稳定性问题或没有聚合物颗粒夹带的条件下的操作。

[0081] 根据本发明的方法包括在聚合反应条件下、在气相反应器中、以冷凝或非冷凝模式使气体烯烃单体进料 (共) 聚合, 其中循环物流的具体摩尔分数 (specific mole fraction) 由以具体数量混合的惰性组分组成, 所述组合物使热传递性能同时微观地 (在颗粒水平) 和宏观地 (在反应器水平) 最大化。宏观意指反应器的总体积而微观指其中聚合反应发生的催化部位周围的临近区域。当冷却改进时, 催化剂生产率和聚合物性能将改进。同时, 由于减少热点、结片和组块, 反应器的操作性能变得较稳健。

[0082] 除了通过所有组分的较好的热移出外, 膨胀剂的使用导致改进的黏弹性能和因此, 根据本发明的方法导致精细物的量的降低。

[0083] 根据本发明的方法适合于通过一种或多种烯烃单体的聚合在气相中的聚烯烃的生产。聚合物可以是乙烯和 / 或丙烯的均聚物和共聚物或乙烯或丙烯与一种或多种 C_2-C_8 α - 烯烃例如乙烯、丙烯、丁烯 -1、戊烯 -1、己烯 -1、4- 甲基戊烯 -1 和辛烯 -1 的共聚物。也可应用较高烯烃例如癸烯 -1 或二烯例如 1, 4- 丁二烯、1, 6- 己二烯、二环戊二烯、亚乙基降冰片烯和乙烯基降冰片烯。

[0084] 优选地,本方法是乙烯均聚或乙烯- α -烯烃共聚方法。

[0085] 优选地,聚合方法的压力范围在 0.5-10MPa 和温度范围在 30°C -130°C。

[0086] 催化剂也加入到床中。在该过程中,在存在的催化剂的影响下,连续地形成新鲜聚合物和同时从床中取出已经形成的聚合物,保持床体积和质量基本上不变。

[0087] 本发明的另一优点是不管应用的催化剂类型而达到目的。

[0088] 聚合反应可在用于气相聚合反应的任何已知适宜的催化剂体系的存在下进行,例如 Ziegler-Natta 类型、铬基催化剂体系和金属茂基催化剂体系。

[0089] 催化剂也可是在上述催化剂体系的辅助下在预聚合阶段中制备的预聚合物粉末形态。预聚合可以通过任何已知的方法进行,例如,使用间歇方法,半连续方法或连续方法在液体烃稀释物或在气相中的聚合。

[0090] US2005/182207 公开了用于从单体制备聚合物的连续的气体流化床聚和方法,该方法包括:在反应条件下在催化剂存在下,使含单体的气体物流连续地通过流化床反应器;取出聚合物产物和含未反应的单体气体的物流;使含未反应的单体气体的所述物流冷却以形成含气相和液相的混合物,和将所述混合物和足够的另外的单体再引入到所述反应器以取代聚合的和作为产物取出的单体,其中将所述液相蒸发,和其中物流包含选自烷烃和环烷烃的至少两种惰性冷凝剂。US2005/0182207 应用标准沸点小于 40°C 的至少两种惰性冷凝剂。技术上来讲,这意味着惰性组分在分布板下面的入口环境处冷凝。因此,不使用乙烷因为在缺少其它诱导冷凝剂时它本身不会冷凝。乙烷不是诱导冷凝剂。另外,作为乙烯原料杂质或在反应器中产生(由于乙烯加氢或甚至作为反应器中的金属烷基与微量水反应的副产物)的低浓度(0mol%-4mol%)的乙烷将存在于任何气相乙烯聚合过程。此外,与 US2005/0182207 相反,在本专利申请中应用通常标准沸点大于 40°C 的膨胀剂。

[0091] US6759489 公开了用于制备聚合物的连续的气体流化床方法,特征在于循环物流中的冷凝剂和也用于在制备聚合物的气体流化床方法中监控和提供连续性的方法,特征在于循环物流中的冷凝剂。

[0092] US5436304 涉及在气相反应器中以显著高于由此 (herefore) 预想的生产率用于聚合 α -烯烃的方法。该发明涉及在具有流化床和流化介质的气相反应器中用于聚合 α -烯烃的方法,其中基于流化介质的总重量在流化介质中的液体水平大于 15wt%。此外,US5436304 涉及通过确认对确定流化床稳定性有用的性能和控制流化介质或循环物流的组成以建立用于维持稳定操作条件的该性能的值的范围从而确定气相流化床聚合反应器的稳定操作条件的方法。

[0093] US5352749 公开在具有流化床和流化介质的气相反应器中用于聚合 α -烯烃的方法,其中流化介质用于控制所述反应器的冷却能力,改进包括利用进入反应器的流化介质中的液体水平(基于流化介质的总重量,该液体水平在 17.4-50wt%)和维持流化的堆密度与沉降的堆密度的比值大于 0.59。

[0094] US2005/182207, US6759489, US5436304 和 US5352749 没有描述使用含氮气、气体热容增长剂、吸附促进剂和聚合物膨胀剂的惰性组分的混合物。

[0095] US2005/182207, US6759489, US5436304 和 US5352749 没有描述含 5mol-60mol% 氮气、10mol-90mol% 气体热容增长剂、1mol-50mol% 吸附促进剂,和 0.1mol-10mol% 聚合物膨胀剂的特定混合物。

[0096] US2005/182207, US6759489, US5436304 和 US5352749 没有描述含 5mol-60mol% 氮气、10mol-90mol% 乙烷、1mol-50mol% 正丁烷和 0.1mol-10mol% 正戊烷或异戊烷的特定混合物。

[0097] 通过以下的非限制性实施例说明本发明。

具体实施方式

[0098] 实施例 I-II 和对比实施例 A

[0099] 根据在 US4588790 的实施例 9 中所公开的条件以非冷凝干燥模式使用流化床中的聚合方法来进行乙烯和 1-己烯的聚合。

[0100] 在实施例 I 中,用正戊烷部分地(约 25%)取代异戊烷。正戊烷在聚乙烯中的溶解度比异戊烷高约 12%,并且正戊烷的传热能力比比异戊烷高约 4%。

[0101] 在实施例 II 中,用正丁烷和正戊烷的混合物取代异戊烷。正戊烷在聚乙烯中的溶解度比异戊烷高约 12%,和正丁烷的溶解度低约 40%。此外,正戊烷的传热能力比比异戊烷高约 4%,与异戊烷 27.8°C 的沸点相比,正丁烷具有低的多的沸点 -0.6°C 和与异戊烷大约相似的传热能力。

[0102] 比较实施例 I 和对比实施例 A,通过用乙烷取代大于 70% 的氮气和用正戊烷和异戊烷,获得约 24% 的生产率的增加。

[0103] 比较对比实施例 A 和实施例 II,通过用乙烷和正丁烷取代大于 70% 的氮气以同时使微观地在颗粒水平和宏观地在反应器水平的传热性能最大化获得约 28% 的生产率的改进。

[0104] 表 1

实施例	A	I	II
内反应器直径(m)	3.5	3.5	3.5
循环气体表观速度(m/s)	0.673	0.673	0.673
循环气体组合物(摩尔分数):			
乙烯	0.393	0.393	0.393
1-己烯(共聚单体)	0.047	0.047	0.047
氢	0.062	0.062	0.062
氮	0.358	0.1	0.085
乙烷(气体热容增长剂)	0.126	0.384	0.38
[0105] 异戊烷(吸附促进剂和聚合物膨胀促进剂)	0.014	0.010	0
正丁烷(吸附促进剂)	-	-	0.03
正戊烷(聚合物膨胀剂)	-	0.004	0.003
循环气体密度(kg/m ³)	22.84	24.12	24.55
反应器温度(°C)	94.9	94.9	94.9
反应器入口温度(°C)	61.6	61.6	61.6
反应器压力(psig)	309.2	309.2	309.2
反应器入口压力(psig)	323.5	323.5	323.5
入口露点温度(°C)	59.0	59.9	60.0
操作模式	干燥	干燥	干燥
[0106] 循环物流中的冷凝液体(%重量)	-	-	-
生产率(吨/小时)	9.87	12.26	12.60

[0107] 实施例 III-IV 和对比实施例 B

[0108] 根据在 US4588790 中实施例 9 的公开内容进行流化床中的聚合方法。

[0109] 实施例表明用乙烷取代大于 40% 氮气 (实施例 III) 和用乙烷取代大于 90% 氮气 (实施例 IV), 在冷凝模式操作中分别获得约 8% 和 11% 的生产率增加。

[0110] 表 2

[0111]

实施例	B	III	IV
内反应器直径(m)	3.5	3.5	3.5
循环气体表观速度(m/s)	0.64	0.64	0.64
循环气体组合物(摩尔分数):			
乙烯	0.474	0.474	0.393
1-己烯	0.056	0.056	0.047
氢	0.074	0.074	0.062
氮	0.27	0.164	0.085
乙烷(气体热容增长剂)	0.114	0.222	0.38
异戊烷(吸附促进剂和聚合物膨胀促进剂)	0.012	0.0075	0
正丁烷(吸附促进剂)	-	-	0.03
正戊烷(聚合物膨胀剂)	-	0.0025	0.003
循环气体密度(kg/m ³)	22.95	23.39	23.71
反应器温度(°C)	94.7	94.7	94.7
反应器入口温度(°C)	56.1	56.1	56.1
反应器压力(psig)	306.8	306.8	306.8
反应器入口压力(psig)	321.1	321.1	321.1
入口露点温度(°C)	62.6	62.7	62.8
操作模式	冷凝	冷凝	冷凝
循环物流中的冷凝液体(%重量)	4.0	4.1	4.1
生产率(吨/小时)	12.34	13.39	13.77

[0112]

[0113] 实施例 V-VIII 和对比实施例 C

[0114] 根据在 US4588790 的实施例 10 中所公开的条件进行流化床中以干燥模式的乙烯和 1-丁烯的聚合过程。

[0115] 比较对比实施例 C 和实施例 V, 在没有影响入口循环物流的露点的条件下用乙烷取代大于 60% 的氮气以干燥模式获得约 11% 的生产率的增加。

[0116] 比较对比实施例 C 和实施例 VI, 通过用乙烷取代约 50% 的氮气和使用约 25% 的异戊烷作为正戊烷, 获得约 26% 的生产率的增加。

[0117] 在实施例 VI 中, 使用约 68% 的异戊烷(与对比实施例 C 相比) 导致入口循环物流

的露点的显著降低,这能够降低循环物流入口温度从而有利于生产率的进一步提高。

[0118] 实施例 VII 表明通过用乙烷取代约 50%的氮气获得生产率的增加。

[0119] 实施例 VIII 表明过用乙烷取代大于 50%的氮气和使用约 39%的异戊烷(与对比实施例 C 相比)和约 25%的异戊烷作为正戊烷,获得约 70%的生产率的增加。

[0120] 表 3

[0121]

[0122]

实施例	C	V	VI	VII	VIII
内反应器直径(m)	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44
循环气体表观速度(m/s)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
循环气体组合物(摩尔分数):					
乙烯	0.4236	0.4236	0.427	0.427	0.427
1-丁烯	0.1558	0.1558	0.157	0.157	0.157
氢	0.0694	0.0694	0.070	0.07	0.07
氮	0.1915	0.0724	0.096	0.096	0.09
乙烷(气体热容增长剂)	0.0228	0.1419	0.137	0.147	0.183
异戊烷(吸附促进剂和聚合物膨胀促进剂)	0.1319	0.1319	0.090	0.075	0.052
正丁烷(吸附促进剂)	0.0020	0.0020	-	-	-
正戊烷(聚合物膨胀剂)	-	-	0.020	0.025	0.018
循环气体密度(kg/m ³)	26.50	27.32	26.26	25.88	24.77
反应器温度(°C)	85.1	85.1	85.1	85.1	85.1
反应器入口温度(°C)	68.6	67.1	63.5	61.5	53.8
反应器压力(psig)	269.4	269.4	269.4	269.4	269.4
反应器入口压力(psig)	284.5	284.5	284.5	284.5	284.5
入口露点温度(°C)	66.2	65.4	61.7	59.8	52.2
操作模式	干燥	干燥	干燥	干燥	干燥
循环物流中的冷凝液体(%重量)	-	-	-	-	-
生产率(吨/小时)	3.6	4.0	4.54	4.88	6.15

[0123] 实施例 IX-X 和对比实施例 D

[0124] 根据在 US4588790 中的实施例 10. a 中所公开内容使用流化床中的聚合方法使以冷凝模式的乙烯和 1-丁烯聚合。表 4 表明当对比实施例 D 与实施例 IX 和实施例 X 比较时，分别获得约 11% 和 37% 的生产率增加。

[0125] 表 4

实施例	D	IX	X
内反应器直径(m)	2.44	2.44	2.44
循环气体表观速度(m/s)	0.49	0.49	0.49
循环气体组合物(摩尔分数):			
[0126] 乙烯	0.4377	0.446	0.446
1-丁烯	0.1590	0.162	0.162
氢	0.0883	0.09	0.090
氮	0.1600	0.09	0.080
乙烷(气体热容增长剂)	0.0236	0.112	0.090
异戊烷(吸附促进剂和聚合物膨胀促进剂)	0.1266	0.1	-
正丁烷(吸附促进剂)	0.0020	-	0.120
正戊烷(聚合物膨胀剂)	-	-	0.012
循环气体密度(kg/m ³)	25.58	25.02	24.78
反应器温度(°C)	85.1	85.1	85.1
[0127] 反应器入口温度(°C)	53.5	48.0	41
反应器压力(psig)	264.9	264.9	264.9
反应器入口压力(psig)	276.2	276.2	276.2
入口露点温度(°C)	63.3	58.0	49.5
操作模式	冷凝	冷凝	冷凝
循环物流中的冷凝液体(%重量)	14.4	14.3	14.5
生产率(吨/小时)	5.83	6.50	7.40

[0128] 实施例 XI-XIII 和对比实施例 E

[0129] 根据 US6759489B1 的实施例 6. 2 的公开内容，使用流化床中的聚合方法进行以冷凝模式的乙烯和 1-丁烯的聚合。

[0130] 将对比实施例 E 与实施例 XI、XII 和 XIII 比较时，分别获得约 16%、21% 和 16%

的生产率增加。

[0131] 表 5

[0132]

[0133]

实施例	E	XI	XII	XIII
内反应器直径(m)	4.42	4.42	4.42	4.42
循环气体表观速度(m/s)	0.77	0.77	0.77	0.77
循环气体组合物(摩尔分数):				
乙烯	0.3292	0.3292	0.3269	0.3269
1-丁烯	0.1319	0.1319	0.1310	0.1310
氢	0.0687	0.0687	0.0682	0.0682
氮	0.3433	0.1822	0.0820	0.0850
乙烷(气体热容增长剂)	0.0343	0.1954	0.2599	0.3119
异戊烷(吸附促进剂和聚合物膨胀促进剂)	0.0925	0.0925		0.0770
正丁烷(吸附促进剂)	-	-	0.1200	-
正戊烷(聚合物膨胀剂)	-	-	0.0120	-
循环气体密度(kg/m ³)	26.85	27.88	28.61	27.93
反应器温度(°C)	88	88	88	88
反应器入口温度(°C)	39.0	39.0	39.0	39.0
反应器压力(psig)	305	305	305	305
反应器入口压力(psig)	320	320	320	320
入口露点温度(°C)	57.7	58.9	52.6	55.6
操作模式	冷凝	冷凝	冷凝	冷凝
循环物流中的冷凝液体(%重量)	21.0	22.0	21.2	20.1
生产率(吨/小时)	45.6	52.9	55.6	52.7

[0134] 实施例 XIV-XVI 和对比实施例 F

[0135] 根据 W099/06451 的实施例 3 中所公开的反应条件进行流化床中的聚合方法来以冷凝模式聚合乙烯和 1-己烯。

[0136] 将表 6 中的对比实施例 F 与实施例 XIV、XV 和 XVI 比较时表明分别获得约 22%、

32%和 43%的生产率增加。

[0137] 表 6

[0138]

[0139]

实施例	F	XIV	XV	XVI
内反应器直径 (m)	4.42	4.42	4.42	4.42
循环气体表观速度 (m/s)	0.77	0.77	0.77	0.77
循环气体组合物 (摩尔分数):				
乙烯	0.333	0.333	0.333	0.333
1-己烯	0.047	0.047	0.047	0.047
氢	0.06	0.06	0.06	0.06
氮	0.458	0.158	0.1	0.09
乙烷 (气体热容增长剂)	0	0.3	0.273	0.327
异戊烷 (吸附促进剂和聚合物膨胀促进剂)	0.093	0.093	-	-
正己烷	0.009	0.009	-	-
正丁烷 (吸附促进剂)	-	-	0.17	0.13
正戊烷 (聚合物膨胀剂)	-	-	0.017	0.013
循环气体密度 (kg/m ³)	25.33	27.07	28.55	27.33
反应器温度 (°C)	87.0	87.0	87.0	87.0
反应器入口温度 (°C)	51.0	51.0	51.0	43.0
反应器压力 (psig)	310	310	310	310
反应器入口压力 (psig)	325	325	325	325
入口露点温度 (°C)	77.6	78.1	74.4	70.5
操作模式	冷凝	冷凝	冷凝	冷凝
循环物流中的冷凝液体 (% 重量)	18.8	14.3	14.5	14.5

生产率 (吨 / 小时)	34.8	42.6	45.9	49.7
--------------	------	------	------	------