



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103998474 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280064881. 2

C08F 2/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 20

审查员 韦腾

(30) 优先权数据

11195903. 7 2011. 12. 28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/076431 2012. 12. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/098197 EN 2013. 07. 04

(73) 专利权人 英尼奥斯欧洲股份公司

地址 瑞士沃州

(72) 发明人 A. D. 贝尔 P-M. 卡尼亚 F. 贝东

D. 艾斯洛普 K. P. 拉姆齐

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周李军 权陆军

(51) Int. Cl.

C08F 10/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

聚合方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚合方法,特别提供在聚合系统中单体聚合的方法,所述聚合系统具有与其连接的至少一个组件,所述组件用进入聚合系统的冲洗介质冲洗,其中所述组件初始用第一冲洗介质冲洗,随后所述组件用第二冲洗介质冲洗。

1. 一种在聚合系统中单体聚合的方法,所述聚合系统具有与其连接的至少一个组件,所述组件用进入所述聚合系统的冲洗介质冲洗,其中所述组件初始用第一冲洗介质冲洗,随后所述组件用第二冲洗介质冲洗,所述第二冲洗介质在组成上不同于所述第一冲洗介质,其中,当聚合物生产速率高于10吨/小时时,使用包含单体的冲洗气体。

2. 权利要求1的方法,其中所述至少一个组件选自密封件、减压阀、抽取管线、引入管线和仪器接件。

3. 权利要求1的方法,其中有连接到所述聚合系统并且用进入所述聚合系统的冲洗介质冲洗的多个组件。

4. 权利要求1的方法,其中所述至少一个组件连接到聚合反应器上,并选自减压阀、抽取管线、引入管线和仪器接件。

5. 权利要求1的方法,其中所述聚合系统为气相聚合系统。

6. 权利要求1-5中任一项的方法,其中所述第一和第二冲洗介质之一包括惰性介质,另一个包括一种或多种非惰性成分。

7. 权利要求1-5中任一项的方法,其中所述第一和第二冲洗介质为第一和第二冲洗气体。

8. 权利要求7的方法,其中所述第一和第二冲洗气体之一包括惰性气体,另一个包括一种或多种非惰性气体。

9. 权利要求8的方法,其中所述一种或多种非惰性气体包括单体、共聚单体和氢气。

10. 权利要求7的方法,其中所述第一冲洗气体包括惰性气体。

11. 权利要求10的方法,其中所述第二冲洗气体包括正在聚合的单体。

12. 权利要求7的方法,其中所述第一冲洗气体包括单体,所述第二冲洗气体包括惰性气体。

13. 权利要求11的方法,其中所述包含单体的冲洗气体包含至少90%重量单体。

14. 权利要求11的方法,其中所述包含单体的冲洗气体为包含单体、共聚单体和氮气的工艺流。

15. 权利要求12的方法,其中所述包含单体的冲洗气体包含至少90%重量单体。

16. 权利要求12的方法,其中所述包含单体的冲洗气体为包含单体、共聚单体和氮气的工艺流。

17. 权利要求10的方法,其中包含惰性气体的所述冲洗气体包含至少90%重量氮气。

18. 权利要求12的方法,其中包含惰性气体的所述冲洗气体包含至少90%重量氮气。

19. 权利要求5的方法,其中所述聚合系统为流化床气相聚合系统。

20. 权利要求10的方法,其中所述第一冲洗气体包含氮气。

21. 权利要求13的方法,其中所述包含单体的冲洗气体包含至少99%重量单体。

22. 权利要求15的方法,其中所述包含单体的冲洗气体包含至少99%重量单体。

23. 权利要求17的方法,其中所述第一冲洗气体基本由氮气组成。

24. 权利要求18的方法,其中所述第二冲洗气体基本由氮气组成。

聚合方法

[0001] 本发明涉及一种聚合方法,特别涉及冲洗聚合反应系统上的连接件。

[0002] 以气相和浆料方法的单体聚合为熟知的,并广泛在工业上运用。在任一种情况下,单体和任选的共聚单体在聚合催化剂存在下聚合形成聚合物。

[0003] 聚合反应高度放热。因此,重要的是在整个反应区域保持足够冷却,并防止热点。这一般通过例如在流化床或浆料回路中保持反应物强力循环并努力避免滞点而实现。

[0004] 然而,用于供给和抽取物料和用于过程监控或控制的到反应器的很多连接件形成具有滞留反应介质的可能性的区域。具体地讲,大多数连接件包括阀和将阀与反应器连接的管线。在阀关闭时,阀和反应器之间的管线形成具有滞留反应介质的可能性的区域。在这些区域中的反应可生成聚合物,聚合物可污染或堵塞管线。这些连接件的一些可连到关键装置,例如压缩机密封件或安全阀,如果暴露于聚合物/聚合反应,它们就失去其效用。

[0005] 因此,已知冲洗这些区域既防止聚合物在区域中积累,也防止聚合混合物与密封件等接触。

[0006] 这通常用气体或液体进行,气体或液体对区域中的材料(例如,密封件)无害,并且也不过度不利于聚合反应。在聚合过程中适合物料的实例可包括惰性气体(例如,氮气)或惰性液体(例如,浆料反应稀释剂)。

[0007] 尽管氮气是有用的冲洗气体,因为它为惰性,并且通常容易得到,但问题是,虽然它不直接影响聚合,但由于为惰性,其可积累到相对高的水平,因此,需要被吹洗(purge)出系统。然而,由于分子量与乙烯类似,吹洗经常导致相当大量的有价值物料损失。

[0008] 我们已发现,一种改进的方法包括在不同的时间使用不同的冲洗介质。

[0009] 因此,本发明提供在聚合系统中单体聚合的方法,所述聚合系统具有与其连接的至少一个组件,所述组件用进入聚合系统的冲洗介质冲洗,其中所述组件初始用第一冲洗介质冲洗,随后所述组件用第二冲洗介质冲洗。

[0010] 本文所用“聚合系统”不仅包括聚合反应器,而且包括其中可存在冲洗点的总体设备的其它部分。因此,术语“聚合系统”也包括下游处理步骤,例如脱气步骤和再循环管线。脱气步骤可例如具有压缩机,压缩机具有可冲洗的密封件或滤器。

[0011] 再循环管线可以并且一般包括泵,泵具有可冲洗的密封件。

[0012] 聚合系统可以为浆料相聚合系统,例如,用于烯烃单体在一个或多个浆料回路反应器中的聚合。

[0013] 优选聚合系统为气相聚合系统,最优选为流化床气相聚合系统。流化床气相聚合系统一般包括:流化床气相反应器;再循环系统,用于使离开反应器的流化气体冷却并再循环回到反应器,优选在至少一些所述流冷凝后;聚合物抽取管线;下游处理步骤,包括对被抽取的聚合物的至少一个脱气步骤;和至少一个再循环管线,用于来自下游处理步骤的分离的蒸气。

[0014] 至少一个组件可以为连接到反应系统的可冲洗的任何组件。本文所用术语“组件”是指与它连接到的并且组成反应系统主要部分的管或容器比较相对小的组件。可冲洗的组件的一个实例是密封件,例如泵和压缩机密封件。

[0015] 组件的其它实例是减压阀、抽取管线、引入管线和仪器接件(instrument tapping)。“抽取管线”例如可以为聚合物抽取管线。“引入管线”例如可以为催化剂注入管线或反应物进料管线。“备用”或“未用”的抽取和引入管线一般用手工或控制阀保持管线关闭,并且期望冲洗反应器和阀之间的滞留区。

[0016] 仪器接件是指使仪器连接到反应系统的管线。实例包括用于流量测量、密度测量、组成分析和优选用于压力测量(“压力接件”)。

[0017] 本文所用术语“冲洗”是指用介质(冲洗介质)流保持聚合物和/或聚合物反应介质离开组件。

[0018] 因此,例如本文所用术语“组件”不包括容器,例如反应器和吹洗罐,并且本文所用术语“冲洗”不包括吹洗聚合物以去除吸收的烃。

[0019] 一般在聚合系统内有可冲洗的多个组件。虽然一些可自身具有相对小的冲洗流速,但冲洗介质进入反应系统的总流速可相当大。例如,在所有这些组件中用氮气作为冲洗介质时,可能需要的冲洗介质的总流量可以为约400-800kg/h。

[0020] 优选本发明在聚合反应器自身上包括至少一个组件。通常存在于反应器自身上并因此优选的组件一般包括减压阀、抽取管线、引入管线和仪器接件。

[0021] 第一和第二冲洗介质可以为组成不同的任何介质。通常一个包括惰性介质。然而并且只要成分对催化剂不是毒物,另一个就可包括一种或多种非惰性成分。

[0022] 本文所用的“非惰性成分”是指在聚合系统中反应的成分。具体地讲,我们已发现,可使用反应性介质,并且不论反应性环境,被冲洗区域的污染都不发生,即,由于使用反应性介质,冲洗作用排除另外反应的可能性。

[0023] 这令人意外,因为可预料到,在可能污染部位反应性介质的浓度越高,尤其是单体(或共聚单体)浓度,则聚合的风险越高,从而发生污染和/或阻塞。

[0024] 优选第一和第二冲洗介质为第一和第二冲洗气体。在这种情况下,通常一个包括惰性气体,另一个包括一种或多种非惰性气体。具体地讲,一种或多种非惰性气体可以为正常存在于聚合系统的一种或多种气体。此类气体的优选实例为在反应回路中消耗的气体,例如单体(对应于正在聚合的单体)、共聚单体(当存在并且在反应条件下为气态时)和氢气。由于它们消耗,此类成分在聚合系统中的积累不是问题。

[0025] 在第一或第二冲洗气体包含惰性气体时,其优选包含至少90%重量惰性气体,尤其至少95%重量惰性气体,例如,基本由一种或多种惰性气体组成。优选的惰性气体为氮气。因此,第一冲洗气体优选包含至少90%重量氮气,尤其至少95%重量氮气,最优选第一冲洗气体基本由氮气组成。

[0026] 在第一或第二冲洗气体包含单体时,其可包含相对纯的单体,这是指至少90%重量单体,尤其至少99%重量单体。具体地讲,可使用新鲜单体流。然而,也可使用包含较低含量单体的工艺流。这些工艺流容易得到,例如作为再循环流,并且可包含单体、共聚单体和氮气。

[0027] 从用第一冲洗介质冲洗切换到用第二冲洗介质冲洗可作为从一种冲洗介质到另一种介质的单一步骤进行。或者,通过用第二冲洗介质逐渐代替第一冲洗介质,可采用多于一个步骤或甚至连续地作出改变。

[0028] 优选以单一步骤进行切换。

[0029] 第一和第二冲洗介质一般可在任何适合压力下引入,但一般高于在其中使用它们的组件的压力,以保证有效冲洗。

[0030] 本发明可有利地在过程启动、关闭或过程失常期间应用。

[0031] 在最优选的实施方案,聚合系统为气相聚合系统,第一和第二冲洗介质为第一和第二冲洗气体。现在关于此系统描述本发明,但显而易见的是,很多优点可等价应用于其它聚合过程和/或利用液体冲洗介质。在第一实施方案中,第一冲洗气体包括惰性气体,优选氮气。

[0032] 在第一实施方案中,第二冲洗气体优选包括单体,特别是正在聚合的单体。

[0033] 本发明的第一实施方案可有利地在来自计划或未计划的关闭或失常的过程启动期间应用。

[0034] 例如,在流化床气相过程启动期间,聚合物颗粒床通常在引入催化剂并且反应温度升高前流化。在引入催化剂前,一般期望没有太多单体存在。一旦催化剂注入,反应就以受控且相对低的水平启动,然后单体进料速率就可增加,以提高反应速率。

[0035] 因此,可在催化剂注入前使用包含惰性气体的冲洗,以使单体不积累到太高水平。然而,已发现,一旦反应已开始,可优先使用包含单体的冲洗气体。含单体的冲洗的优点是在发生反应时在过程中期望单体。通过使氮气引入最大限度地减少,吹洗所需的量也最大限度地减小,因此在吹洗中损失的单体(和其它有价值组分)的量也最大限度地减小。

[0036] 包含单体的冲洗的另一个优点是,由于在发生反应时在过程中期望单体,也可以增加冲洗速率而不用顾虑需要增加吹洗速率(利用惰性气体将会是该情况)。因此,本发明允许利用惰性冲洗任选以相对较低的冲洗速率启动,并随着生产速率提高选以相对较高的冲洗速率切换到单体。在本发明的第一实施方案的方法可应用时的另一个实例是在过程失常后重新启动时。在其中反应必须快速停止的失常情况下,例如失去冷却,通常排出反应器内容物。在此阶段,为了防止另外的烃排放,也为了防止可能可燃的混合物在反应系统中再次积累,已发现有利的是将需要冲洗的组分切换到用惰性气体冲洗。在过程重新启动时,则可根据本发明的第一实施方案将冲洗切换回到单体。

[0037] 在第二实施方案中,第一冲洗气体可包括单体,第二冲洗可包括惰性气体。可注意到,这与第一实施方案相反。在此过程可应用时的实例是在聚合过程关闭期间,或者如第一实施方案所述在过程失常期间。

[0038] 如上提到,本发明可有利地在过程启动、关闭或过程失常期间应用。

[0039] 例如,在聚合物生产速率低于5吨/小时时使用包含惰性气体的冲洗气体。

[0040] 优选在聚合物生产速率高于10吨/小时时使用包含单体的冲洗气体。

[0041] 同样如上提到,一般在聚合系统内有冲洗的多个组件。

[0042] 虽然不是必要,但在用第一冲洗介质冲洗的所有组件随后切换到用第二冲洗介质冲洗时,得到本发明的最大益处。(然而,是否将它们同时或连续切换一般不重要)。

[0043] 不这样做时,最大益处明显来自切换具有最高冲洗速率的组件。这些通常为在泵和压缩机上的密封件(其本身具有相对高的冲洗速率)以及仪器接件吹洗(其虽然单独具有相对低的冲洗速率,但全体可能需要相当大的冲洗速率)。

[0044] 单体在聚合系统中聚合的方法可另外如本领域已知。例如,要聚合的单体并不关键,本发明可应用于任何适合单体的聚合。要聚合的单体优选为烯烃单体,最优选乙烯或丙

烯。单体可与共聚单体聚合,共聚单体一般可以为除所述单体以外的并且具有2至8个碳原子的烯烃。因此,在乙烯为单体时,适合的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯,在丙烯为单体时,适合的共聚单体包括乙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

[0045] 同样,用于聚合的催化剂并不关键,可使用任何适合的聚合催化剂。聚合催化剂的实例包括基于铬的催化剂、齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂和金属茂催化剂。

实施例

[0046] 流化床聚合反应以约50吨/小时的生产速率操作,以生产乙烯/1-己烯共聚物。反应系统包括:流化床气相反应器;再循环系统,用于使离开反应器的流化气体冷却、部分冷凝,然后再循环回到反应器,包括两个压缩机;具有下游脱气步骤的聚合物抽取管线;和再循环管线,用于来自脱气步骤的分离蒸气,也包括压缩机。

[0047] 反应器本身具有16个冲洗的压力接件和冲洗的催化剂注入系统。

[0048] 在比较性实施例中,所有冲洗均使用氮气。将约600kg/h氮气通过主回路再循环压缩机、脱气步骤、脱气再循环压缩机、压力接件和催化剂注入系统引入反应系统。

[0049] 此氮气需要被吹洗出系统,并随之带走超过450kg/小时的乙烯。

[0050] 在本发明的一个实例中,在启动期间使用氮气,直至生产速率为5吨/小时,在此点将对压缩机和压力接件的吹洗切换到乙烯。

[0051] 这使氮气吹洗需求减少约75%,相当于过程损失的氮气量。

[0052] 另外,减少随氮气吹洗的组分(例如,乙烯和其它烃)的去除。这导致这些组分的损失直接减少(例如,在它们骤燃时)或从氮气回收这些组分的设备尺寸的减小(例如,在用膜回收乙烯时)。

[0053] 减小的吹洗速率的另一个通用优点是乙烷可在反应器中积累到较高浓度,较高含量乙烷一般是有利的。