



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346174 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200680048747.8

(22) 申请日 2006.11.27

(30) 优先权数据

05112964.1 2005.12.23 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.06.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/068935 2006.11.27

(87) PCT申请的公布数据

W02007/071527 EN 2007.06.28

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司
司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 G·彭佐 R·里纳尔迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

B01J 3/00 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

C08F 6/26 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0245043 A3, 1988.11.17, 全文.

CN 1165525 A, 1997.11.19,

审查员 刁航

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的气相方法和装置

(57) 摘要

一种用于在聚合催化剂存在下在流化床反应器中聚合一种或多种 α -烯烃的气相方法, 所述流化床反应器配备有排列在其底部的流化格栅, 和用于从所述反应器的顶部再循环和冷却未反应气体至所述流化格栅的外部构件, 该方法的特征在于: (i) 依靠将所述流化格栅连接至流化床反应器的上部区域的循环回路的聚合物的连续气动再循环; (ii) 从所具有的聚合物浓度高于流化聚合物床内部的聚合物浓度的所述循环回路的区域连续排放聚合物。

1. 一种用于在聚合催化剂存在下在流化床反应器中聚合一种或多种 α -烯烃的气相方法,所述流化床反应器配备有排列在其底部的流化格栅,和用于从所述反应器的顶部再循环和冷却未反应气体至所述流化格栅的外部构件,该方法的特征在于:

(i) 聚合物的连续气动再循环,其依靠将所述流化格栅连接至流化床反应器的上部区域的循环回路;

(ii) 从所具有的聚合物浓度高于流化聚合物床内部的聚合物浓度的所述循环回路的区域连续排放聚合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述循环回路包括基本垂直的立管和气动输送管。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中来自所述流化床的聚合物粉末进入所述立管,在那里形成固体浓缩区。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中排放阀被布置于与所述固体浓缩区相应处用于连续排放所述聚合物粉末的一部分。

5. 如权利要求 1 或 4 所述的方法,其中通过所述循环回路连续地再循环至反应器的聚合物的流量和通过所述排放阀连续排放的聚合物的流量之间的比率在 2 和 20 之间。

6. 如权利要求 4 所述的方法,其中聚合物的排放连续进行且调整所述排放阀的开放使得流化床反应器内的固体料面保持恒定。

7. 如权利要求 4 所述的方法,其中旁路通过所述排放阀的聚合物粉末进入所述气动输送管。

8. 如权利要求 2 所述的方法,其中推动气体在所述气动输送管的入口进料以使得聚合物能够连续气动再循环。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述推动气体取自用于从反应器的顶部再循环未反应气体至流化格栅的外部构件。

10. 如权利要求 2 所述的方法,其中该流化床反应器包括减速区,且聚合物粉末在所述气动输送管流动之后被再引入到流化床反应器的聚合物床之上和减速区之下的区域。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中液体单体和 / 或催化剂组分被送入所述循环回路。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述聚合催化剂选自齐格勒-纳塔催化剂、单活性位点催化剂、铬基催化剂和钒基催化剂。

13. 一种用于在聚合催化剂存在下在流化床反应器中聚合一种或多种 α -烯烃的气相方法,所述流化床反应器配备有排列在其底部的流化格栅,和用于从所述反应器的顶部再循环和冷却未反应气体至所述流化格栅的外部构件,该方法的特征在于:

(i) 聚合物的连续气动再循环,其依靠将所述流化格栅连接至流化床反应器的上部区域的循环回路;

(ii) 从所具有的聚合物浓度高于流化聚合物床内部的聚合物浓度的所述循环回路的区域连续排放聚合物;

(iii) 流化格栅下面的气体和液体的两相混合物的引入,所述两相混合物来自用于再循环和冷却未反应气体的所述外部构件。

14. 一种用于在流化床反应器中气相聚合烯烃的装置,所述流化床反应器配备有排列在其底部的流化格栅 (3),气体循环系统,和用于从反应器连续排放聚合物的设备,该装置的特征在于所述用于从反应器连续排放聚合物的设备包括:

- 包括基本垂直的立管 (10) 和气动输送管 (11) 的气动循环管 R, 所述立管 (10) 的入口连接至所述流化格栅 (3);

- 固体排放导管 (13), 其依靠用于调节从反应器排放的聚合物的质量流量的调节构件 (12) 连至所述立管 (10)。

15. 如权利要求 14 所述的装置, 其中所述分配格栅 (3) 具有围绕所述立管 (10) 的锥形, 所述立管 (10) 的入口被置于所述分配格栅 (3) 的中央。

16. 如权利要求 14 所述的装置, 其中所述循环回路 R 的平均直径为从 0.01 至 $0.15D_R$, 此处 D_R 为流化床反应器的直径。

17. 如权利要求 14 所述的装置, 其中所述调节构件 (12) 包括介于所述立管 (10) 和所述排放导管 (13) 之间的控制阀。

18. 如权利要求 14 所述的装置, 其中所述立管 (10) 在向下的方向上包括具有渐减直径的多个部分。

19. 如权利要求 14 或 18 所述的装置, 其中所述立管 (10) 包括在较高直径部分 (10a) 和较低直径部分 (10b) 之间的收缩, 且所述调节构件 (12) 位于所述立管 (10) 上相应于该收缩的位置。

20. 如权利要求 14 所述的装置, 其中所述排放导管 (13) 连接所述调节构件 (12) 至用于将所得到的聚合物从气体分离的分离罐 (16)。

21. 如权利要求 14 所述的装置, 包括一条或多条管线 (14), 用于在所述气动输送管 (11) 的入口处进料推动气体。

22. 如权利要求 21 所述的装置, 包括调节构件 (14b)、(15), 用于调节所述推动气体的流量。

23. 如权利要求 14 所述的装置, 包括用于将液体单体和 / 或催化剂组分进料至所述循环回路 R 中的构件 (20)。

用于烯烃聚合的气相方法和装置

[0001] 本发明涉及用于在聚合催化剂体系存在下实施的气相聚合 α -烯烃的方法和装置。特别是,本发明涉及在连续运转的拥有用于聚合物粉末连续出料装置的流化床反应器中的气相聚合。

[0002] 具有高活性和高选择性的齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型和更近的茂金属型催化剂的发展导致了烯烃在固体催化剂存在下于气体介质中进行的聚合方法获得了广泛的工业规模的应用。所述气相聚合方法的例子包括使用流化床反应器,其中聚合物颗粒的床通过流化气体的上升流保持流化态。

[0003] 在聚合过程中,通过单体的催化聚合生成新的聚合物,并将生成的聚合物从反应器排出以使聚合物床保持恒定的体积。流化床包含成长的聚合物颗粒和催化剂颗粒的床,通过流化气体连续的向上流动使其保持在流化态,该流化气体包括再循环气体流和补充的单体。工业方法采用分配板来分配通往聚合物床的流化气体,当气体供给切断时,该分配板同样用作床的支撑。流化气体进入反应器的底部并通过分配板输送至流化聚合物床。

[0004] 烯烃的聚合为放热反应,因此必要采取措施冷却床以移走聚合反应的热量。如果不将该床冷却,将使温度升高直至,例如导致催化剂失活或聚合物颗粒部分熔化。当在流化床反应器中聚合时,优选的用于移走聚合热的方法为往反应器中输入温度低于所需聚合温度的循环气流。这种循环流在通过流化床时,使得聚合热能够传走。循环气流从流化床反应器的上部区域抽出,通过外置的换热器进行冷却,然后循环回反应器。循环气流的温度可在换热器中进行调节以使流化床保持在所需的聚合温度。循环气流通常除了包含气态单体外,还包含惰性气体和稀释气体,如丙烷或更高的饱和烃和 / 或氮气,和最终气体链转移剂,如氢气。通常通过往循环气流中加入补充气体来取代由聚合反应所消耗的单体和链转移剂。

[0005] 众所周知的是从流化床反应器排出聚合物粉末可以间歇地或连续地来完成。针对气相聚合中采用的高压,传统的排出固体的间歇式体系通常包括至少一个中间储槽,该储槽的上游依靠管道连接至反应器和而其下游连至保存储槽,其中的每一个都装有阀。这些阀依次操作,使得排放体系象锁一样操作。一部分形成的聚合物与反应气体一起首先排放到中间储槽中,然后进入保存储槽。中间储槽的正常运转通常需要使用使中间储槽能够与反应器上部相连通的压力平衡系统。这种类型的排放系统在专利 GB1375741 中进行了描述。

[0006] 不同型式或改进的锁闭 (lock) 原理在某些欧洲专利中被描述或提及。例如,EP-88655 和 EP-202076 披露了流化床的高速排空系统,例如当改变反应器中所生产的聚合物的类型时,其包括垂直的排空管,其在中心连接至流化格栅,所述垂直的排空管拥有高速开 / 关阀。这些排放系统被描述为基于位于流化格栅上部的支线管的传统排放系统的补充的辅助系统。

[0007] 欧洲专利申请 EP250169 描述了包括两个旋塞阀的系统,该系统以这样的方式被驱动:它们从不两个同时打开。为了降低作为从反应器间歇排放聚合物粉末的结果引起的流化床反应器内部的压力波动,减压槽被连至流化床反应器且介于所述的两个旋塞阀之

间。

[0008] 所有这些排放系统间歇地操作并需要使用依次打开的阀。当一批生产的聚合物从反应器排出时,这种间歇法操作经常引起压力和 / 或流速的波动,或者反应器内部流化床高度的波动。这些波动影响单体浓度以及其它参数,如链转移剂和共聚单体的浓度,所有这些参数加在一起对聚合物产品的质量具有强有力的影响。此外,由上述波动所引起的破坏对位于聚合反应器下游的设备的操作具有负面影响,例如引起排出阀出口处压力的大范围变化,因此为了减少任何压力振动,排出阀的下游需要大的容积。间歇式排放系统作为投资同样是相当贵的,且维护成本也是难以承受的。这些缺点使上述的间歇式系统对于烯烃聚合不是用于现代工业方法的最佳选择。

[0009] 流化床反应器仅当聚合物粉末的排放以连续方式操作和调整,才能以稳定和可靠的方式更好地工作。事实上,即使对于操作条件(温度、压力、单体浓度)的最小限度的波动也能够显著增加或降低聚合物的产率。

[0010] 目前所采用的解决方法是以通过位于聚合物流化床的底部附近的排放阀连续排放聚合物为代表的。尤其是,所生产的处于粉末形式的聚合物通常通过至少一沿流化格栅之上的反应器的垂直壁布置的侧向排料导管从反应器排出,然后经历减压和脱气阶段。扇形球阀或偏心回转阀通常被用作从流化床聚合反应器的出口处的控制阀。这类排放系统具有不造成滞留区并因此在接近反应器的出口的流化床区域不造成局部过热点的优点。通过在排放阀的下游保持足够的低压,由于单体的低分压使得聚合反应几乎停止,因而避免了在下游接受装置中聚合的危险。

[0011] 依照 EP1159305 所披露的自由流动的聚合物粉末通过排放管道连续地从流化床反应器抽出,而同时监测气相反应器内的流化床的液面高度。通过排放管道的聚合材料的流动得到控制,使得反应器内的料位保持基本不变。为了达到这个目的,反应器拥有配备了用于聚合物排放的连续操作控制阀的出口喷嘴。EP1159305 的排放系统包括来自流化聚合物床的出口喷嘴,用于将气体从固体原料分离的与所述的出口喷嘴相连通的收集器,控制阀和料位指示器。球阀、V-球阀和水带阀作为连续操作控制阀被提及。排料管线和控制阀都用冲洗气流间歇地反冲以防止它们的堵塞。

[0012] 然而,与这类连续排放系统相关的主要缺点是相关的过量气态单体和惰性化合物与聚合物粉末一起连续从流化床排出。实际上,由于聚合物从固体浓度很低的反应区排出,伴随聚合物的反应混合物的量是很高的。所述数量可观的反应单体不能被浪费,必须通过使用大型设备对聚合物减压和脱气以进行必要的回收,且同样需要适当的和昂贵的设备用于将所述的反应气体混合物的一部分再压缩和再循环至聚合反应器内。将要回收并再循环至反应器的反应气体混合物的量越高,相关的操作费用就越高。

[0013] 因此,认为很大程度上需要克服所提到的与常规的现有技术的排放系统相关的缺点,提供一种用于从气相聚合反应器连续排放聚合物粉末并能同时降低伴生气体的量的新工艺。

[0014] 现在已经建立了能够显著地尽量降低与聚合物一起从聚合装置抽出的气体的量的用于烯烃气相聚合的方法和装置。

[0015] 因此,本发明的第一目标是用于在聚合催化剂存在下在流化床反应器中聚合一种或多种 α -烯烃的气相方法,所述流化床反应器配备有布置在其底部的流化格栅(grid),

和用于从所述反应器的顶部再循环和冷却未反应气体至所述流化格栅的外部装置,该方法其特征在于:

[0016] (i) 依靠将所述流化格栅连接至流化床反应器的上部区域的循环回路的聚合物的连续气动 (pneumatic) 再循环;

[0017] (ii) 从所具有的聚合物浓度高于流化聚合物床内部的聚合物浓度的所述循环回路的区域连续排放聚合物。

[0018] 本发明的气相聚合方法包括聚合物颗粒的连续气动再循环,该循环从位于流化床的底部部分的区域至位于流化床反应器的上部部分的区域。本发明的技术特征 (i) 依靠在流化床反应器外部运转的循环回路来完成,所述循环回路包括基本垂直的立管和气动输送管。

[0019] 基本垂直的立管从分布格栅向下突出,使得来自流化床的聚合物粉末因重力下落至所述立管。由于聚合物被重力强迫流至有限的容积内,从而在该立管内形成固体浓缩 (thickening) 区;这使得本发明的技术特征 (ii) 的实施成为可能,因为所述固体浓缩区的特征在于其固体的浓度高于流化床反应器内部存在的固体的浓度。

[0020] 聚合物粉末依靠重力流入所述固体浓缩区且该连续流阻止了循环回路的立管中“热斑”的形成。排放阀可以被方便地布置在相应的所述浓缩区以连续地将部分聚合物粉末排放流入循环回路中。结果,与现有技术中从聚合物的流化床直接排放聚合物相比,随聚合物排放的气体的量明显减少;事实上,与所述浓缩区相对应,气体的量的值与处于填料床条件下的聚合物颗粒周围的粒间气体的那些值接近。

[0021] 本发明的技术特征 (ii) 的执行使得将要回收的未反应的气体在体积上大幅降低,随之排放阀下游的操作成本显著降低,特别是在聚合物的减压和脱气阶段,及将反应气体混合物再压缩和再循环至聚合装置阶段。

[0022] 如上所述,聚合物排放阀被方便地相应于所述固体浓缩区布置,连续地调整所述阀的打开使得反应器内部流化聚合物床的料面 (level) 保持恒定。依照本发明,通过循环回路连续地再循环至反应器的聚合物的流量和通过所述排放阀连续排放的聚合物的流量之间的比在 2 和 20 之间,优选在 4 和 15 之间。

[0023] 在垂直立管的下游,本发明的循环回路包括气动输送管,其作用是将排放阀旁路的聚合物粉末再引入到流化床反应器中:“推动 (thrust)”气体在所述的气动输送管的入口处被加入,以形成循环至所述流化床反应器的上部区域的聚合物的连续气动再循环。该推动气体通常取自用于将未反应的单体从流化床反应器的顶部再循环至流化格栅之下的气体再循环系统。

[0024] 在气动输送管的末端,聚合物粉末被再引入到流化床反应器中,优选再引入到聚合物床之上且速度下降区之下的区域,如果流化床反应器中存在该区域的话。

[0025] 在常规的流化床反应器中,宽的粒度分布可能引起伴随较大颗粒在聚合物床的较低区域更加集中的淘析 (elutriation) 和离析 (segregation) 效应,以至在流化床的不同高度可以发现不同的粒度分布。

[0026] 固体从流化床反应器的底部至顶部区域的连续循环使聚合物床更进一步地具有改善其均一性的优点。聚合物床的粒度分布获得了最佳的均匀性,因为固体部分具有更大的平均直径,这将使其趋于从床离析并在气体分布格栅上累积,这有利于向立管的下游输

送,并在那里排放到反应器外面或再循环至流化床的顶部。

[0027] 本发明的其它优点和特性在下面的详细说明中参照附图进行了说明,这只是示范性的并不构成对本发明范围的限制。

[0028] 图 1 为依照本发明的方法具有聚合物排放系统的流化床反应器。

[0029] 参照图 1,表示用于以气相连续聚合 α -烯烃的流化床反应器 1。反应器 1 包括聚合物的流化床 2、流化格栅 3 和减速区 4。减速区 4 通常具有比反应器的流化床部分加大的直径。聚合物床通过穿过流化格栅 3 进料的上流气体保持流化态,流化格栅位于反应器 1 的底部部分。

[0030] 离开减速区 4 顶部的气流包括,除未反应的单体外,还有惰性可冷凝气体,如烷烃,还包括惰性不凝性气体,如氮气。所述气流被压缩、冷却并再循环至流化床反应器的底部:气流从减速区 4 的顶部经再循环线 5 转移到压缩机 6,然后送至热交换器 7。经过热交换器 7,气流被冷却以散失反应热,然后气流经管线 8 被转移到流化床反应器的底部(气体分配格栅之下)。补充单体、分子量调节剂和任选的惰性气体经管线 M 被加入反应器 1。在图 1 中管线 M 被布置的位置位于压缩机 6 的上游,这仅仅是作为一个实例,这并不限制本发明的范围。

[0031] 通常,通过管线 9 往反应器 1 中加入各种催化剂组分,管线 9 优选位于流化床 2 的下部。

[0032] 本发明的流化床反应器 1 依靠循环回路具有对聚合物的连续气动再循环,该循环回路以标记 R 表示,将所述流化格栅 3 连接至流化床反应器 1 的上部区域。

[0033] 循环回路 R 包括基本垂直的立管 10,其可以被制成均一直径的,或优选包括具有在向下方向上直径渐减的多个区域。立管 10 的入口连接至流化格栅 3 而其下部连接至气动输送管 11,该气动输送管 11 具有将聚合物粉末再引入到流化床反应器 1 中的功能。所述气动输送管 11 的出口优选位于聚合物床 2 之上和减速区 4 之下。

[0034] 气体分配格栅 3 可以是平的,但优选以这样一种方式被赋予锥形:其向下朝立管 10 倾斜便于聚合物粉末因重力进入立管 10 中。聚合物粉末进入立管 10 而没有加入任何气体,并引起具有正压差的固体浓缩区的形成。立管 10 的入口优选位于相对于流化格栅 3 的中央位置,如图 1 所示。

[0035] 在立管 10 中,聚合物在重力作用下向下流动使得在那里的固体的密度(kg/m^3)高于在流化床 2 中的密度,所述的在立管 10 中的密度接近聚合物的堆密度。

[0036] 控制阀 12 被安装在接近立管 10 的位置用于调整聚合物从反应器 1 排放到排放管 13 的流量。优选地,当立管 10 以渐减的直径形成时,控制阀 12 位于在较高直径部分 10a 和较低直径部分 10b 之间的收缩(restriction)的相应位置,如图 1 所示。开-关安全阀 10c 位于所述的收缩上,关闭所述的阀 10c 导致沿循环回路 R 的固体再循环中断。

[0037] 扇形球阀或偏心回转型阀可被用作控制阀 12。聚合物的排放连续地进行,调整所述控制阀 12 的开放使得流化床反应器 1 内的固体料位保持不变。没有通过排放导管 13 排放的固体通过循环回路 R 再循环至流化床反应器 1 的上部区域。

[0038] “推动气体”通常经管线 14 在气动输送管 11 的入口处被加入,所述推动气体为沿输送管 11 夹带固体颗粒的载体。通过循环回路 R 再循环的固体的质量流量的调整可依靠控制阀 14b 和 15 调整进入输送管 11 的“推动气体”的流量来完成。所述推动气体可以方

便地从气体循环线上压缩机 6 的下游和热交换器 7 的上游的点引出,从而利用了存在于热交换器 7、分配格栅 3 和聚合物床 2 之间的压差。

[0039] 反应器 1 中的操作压力保持在常规值,通常在 10 和 30bar 之间,温度为 40 和 130°C 之间。

[0040] 控制阀 12 下游的压力优选在 0.5 和 3bar 之间的范围内,足够低以阻止聚合反应并引起溶于固体中的大部分气体脱挥发。明显地,排放阀 12 下游的操作条件引起溶于聚合物粉末中的烃的蒸发(闪蒸)。通过控制阀 12 排放的聚合物经排放导管 13 被向上转移到分离罐 16。

[0041] 伴随通过排放阀 12 排放的聚合物的气体以及已经通过减压释放的气体在分离罐 16 中从聚合物分离。经分离的气体可依靠压缩机 19 经管线 17 再循环至反应器 1。另一引入点,即管线 18,可沿管线 17 布置以提供单体、链调节剂和任选的惰性气体。

[0042] 聚合物从分离罐 16 的底部被回收并可以经管线 21 被输送至汽提溶于聚合物的烃、使催化剂残余失活的后续步骤,或可选择地,输送至后续的聚合步骤。

[0043] 从本发明的方法所获得的另一优点与聚合物粉末连续气动再循环至反应器相关,这视将液体单体和/或催化剂组分(例如烷基金属)直接输送至循环回路 R 的可能性而定。这可以通过,例如,依靠管线 20 方便地布置于输送管 11 的上部相应位置来完成。在进料液体单体的情况下,后者在固体颗粒上的有效分散和其即刻气化得以完成,并伴随改善从聚合反应器移走聚合热的优势。

[0044] 此外,相对于补充单体沿气体再循环线 17 的传统点的常规进料,如果补充单体和/或反应活化剂经管线 20 加入输送管 11,则由静电荷的存在引起的结垢问题不再出现。这应归于由于固体的高动量及其对回路 R 的壁的清洁作用,循环回路 R 内部静电力几乎没有影响的事实。

[0045] 根据本发明的第二实施方式,上述烯烃聚合的方法和装置同样可以以所谓的“冷凝模式”来操作。该技术通常被用来增加在连续流化床反应器中产生的空时。循环气流被有意冷却至其露点以下以产生两相混合物,其产生条件是应使所述混合物的液相仍残留夹带在所述混合物的气相中。所述两相混合物在反应器的下部区域、最优选在反应器的底部的一个点被引入反应器中,以保证向上通过流化床的流体流的均匀性。液相的蒸发在聚合床的内部发生,这确保了更有效地移走聚合热。

[0046] 通过以“冷凝模式”操作,循环流的冷却能力通过夹带的冷凝液体的蒸发以及鉴于再循环流与反应器之间存在的较高的温度梯度得以提高。

[0047] 因此,本发明的第二目标是用于在聚合催化剂存在下,在流化床反应器中聚合一种或多种 α -烯烃的气相方法,所述流化床反应器配备有排列在其底部的流化格栅,和用于从所述反应器的顶部再循环及将未反应气体冷却至所述流化格栅的外部构件,该方法其特征在于:

[0048] (i) 依靠将所述流化格栅连接至流化床反应器的上部区域的循环回路的聚合物的连续气动再循环;

[0049] (ii) 从所具有的聚合物浓度高于流化聚合物床内部的聚合物浓度的所述循环回路的区域连续排放聚合物;

[0050] (iii) 流化格栅下面的气体和液体的两相混合物的引入,所述两相混合物来自用

于再循环和冷凝未反应气体的所述外部构件。

[0051] 参照图 1, 依照特征 (iii) 引入到流化床 2 的流化格栅 3 下面的两相混合物包括一种或多种式为 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的单体, 此处 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烷基, 并任选一种或多种 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 的链烷烃或环烷烃作为惰性可冷凝气体。

[0052] 凝聚的液体通过分配格栅 3 向上运行, 使得其蒸发对改善流化床 2 的底部区域的冷却具有贡献, 由此聚合物进入本发明的循环管 R。当在循环回路内部循环时, 这具有对聚合物粉末提供部分冷却的有益效果。

[0053] 所有上述本发明的优点可通过使用气相聚合装置达到, 在这里结合图 1 进行描述。

[0054] 因此, 本发明的更进一步的目的是用于在流化床反应器中气相聚合烯烃的装置, 所述流化床反应器配备有排列在其底部的流化格栅, 气体循环系统, 和用于从反应器连续排放聚合物的设备, 其特征在于所述排放设备包括:

[0055] - 包括基本垂直的立管 10 和气动输送管 11 的气动循环管 (R), 所述立管 10 界定了固体浓缩区, 该固体浓缩区中固体的浓度高于聚合物床 2 中的固体浓度,

[0056] - 固体排放导管 13 依靠适合用于调节从反应器 1 排放的聚合物的质量流量的调节构件 12 连至所述立管 10。

[0057] 循环回路 R 将流化格栅 3 连接至流化床反应器的上部区域, 优选连至在聚合物床 2 之上且在减速区 4 之下的区域。气体分配格栅 3 优选具有围绕立管 10 的锥形, 所述立管 10 的入口被置于所述分配格栅 3 的中央。

[0058] 至于循环回路 R 的平均直径, 该参数通常所选的值小于 $0.15D_R$, 此处 D_R 为流化床反应器的直径。高于该上限, 需要过量的气体循环进回路 R 中, 以至在气体再循环管线中必须采用加大尺寸的压缩机 6。对于循环回路 R 的直径合适的范围为从 0.01 至 $0.15D_R$, 优选从 0.02 至 $0.08D_R$ 。

[0059] 用于调节排放聚合物的量的调节构件 12 包括控制阀, 介于立管 10 和排放管 13 之间。

[0060] 立管 10 可以由均一直径制成, 但优选在向下的方向上包括具有渐减直径的多个部分。控制阀 12 优选位于在较高直径部分 10a 和较低直径部分 10b 之间的收缩的相应位置, 如图 1 所示。

[0061] 排放导管 13 连接所述调节构件 12 至分离罐 16, 在那里所得到的聚合物被从气体中分离, 气体经管线 17 和再压缩构件 19 被再循环至反应器。

[0062] 本发明的聚合装置更进一步地包括:

[0063] - 一条或更多条管线, 如管线 14, 用于在所述气动输送管 11 的入口处送入推动气体;

[0064] - 调节构件, 如控制阀 14b 和 15, 用于调节所述推动气体的流量;

[0065] - 用于将液体单体和 / 或催化剂组分直接送入所述循环回路 R 的构件 20, 所述构件被置于所述输送管 11 的上部相应位置。

[0066] 本发明的聚合方法可以结合常规技术以浆料、以散料 (in bulk), 或以气相来实施连续的多阶段聚合过程。因此, 可以提供本发明装置的上升流或下降流, 在回路反应器中、或在常规的流化床反应器中、或在搅动床反应器中运行的一个或多个聚合阶段。特别是, 如

EP 782587 和 EP1012195 中所述的具有相互连通的聚合区的气相聚合反应器可以在本发明的装置的上升流或下降流方便地操作。

[0067] 本发明的气相聚合方法使得制备大量的具有最佳粒度分布的,细粉末含量低的烯烃粉末成为可能。具有式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃优选通过本发明的方法进行聚合,此处 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烃基。可制得的聚合物的例子为:

[0068] - 高密度聚乙烯(相对密度高于 0.940 的 HDPE),包括乙烯均聚物和乙烯与 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物;

[0069] - 线性低密度聚乙烯(相对密度低于 0.940 的 LLDPE)和密度非常低及超低密度聚乙烯(相对密度低于 0.920 低至 0.880 的 VLDPE 和 ULDPE),它们是由乙烯与一种或多种 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物组成;

[0070] - 乙烯和丙烯及少量二烯烃的弹性体三元共聚物,或其中衍生自乙烯的单元含量约 30-70 重量%的乙烯和丙烯的弹性体共聚物;

[0071] - 等规聚丙烯及丙烯和乙烯和/或其他 α -烯烃的结晶共聚物,其中衍生自丙烯的单元的含量大于 85 重量%;

[0072] - 丙烯与 α -烯烃,如 1-丁烯的等规共聚物,其中 α -烯烃的含量最高为 30 重量%;

[0073] - 抗冲丙烯聚合物,该聚合物是丙烯和丙烯与乙烯含量最高至 30 重量%的乙烯的混合物通过序列聚合得到的;

[0074] - 无规立构聚丙烯及丙烯和乙烯和/或其他 α -烯烃的非晶共聚物,其中衍生自丙烯的单元的含量大于 70 重量%。

[0075] 此处所述的气相聚合方法并不限于使用任何特定族的聚合催化剂。本发明可用于采用任何催化剂的任何放热聚合反应中,无论是负载型的或非负载型的,且不管其是否处于预聚合形态。

[0076] 聚合反应可在高活性催化剂体系,如齐格勒-纳塔催化剂,单活性位点催化剂,铬基催化剂,钒基催化剂的存在下实施。

[0077] 齐格勒-纳塔催化剂体系包括通过元素周期表(新符号表示法)的 4 至 10 族的过渡金属化合物与元素周期表的 1、2 或 13 族的有机金属化合物反应得到的催化剂。

[0078] 特别是,过渡金属化合物可选自 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 的化合物。优选的化合物为式 $\text{Ti}(\text{OR})_n \text{X}_{y-n}$ 的那些化合物,其中 n 为 0 至 y;y 为钛的化合价;X 为卤素且 R 为具有 1-10 个碳原子的烃基或 COR 基团。在它们当中,特别优选的是具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物如四卤化钛或钛的卤代醇化物。优选的具体钛化合物为 TiCl_3 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。

[0079] 优选的有机金属化合物为有机-Al 化合物,特别是 Al-烷基化合物。烷基-Al 化合物优选选自三烷基铝化合物例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物例如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 也是可能的,任选以与所述三烷基铝化合物的混合物形式使用。

[0080] 特别合适的高收率 ZN 催化剂是其中钛化合物负载于以活性形式存在的卤化镁上,优选以活性形式存在的 MgCl_2 上的那些催化剂。特别是用于制备 CH_2CHR 烯烃的结晶聚合物,在这里 R 为 Cl、C10 烃基,内部给电子体化合物可以负载于 MgCl_2 上。典型地,它们可

选自酯、醚、胺和酮。特别优选的是,使用属于 1,3-二醚、环醚、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、醋酸酯和琥珀酸酯类的化合物。

[0081] 当希望得到高等规结晶聚丙烯时,除了使用存在于固体催化组分中的电子给体外,还使用加至烷基铝助催化剂组分或加至聚合反应器的外部电子给体 (ED) 是可取的。这些外部电子给体可选自醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷和醚。电子给体化合物 (ED) 可单独或以彼此的混合物形式使用。优选地 ED 化合物选自脂族醚、酯和烷氧基硅烷。优选的醚为 C2-C20 脂族醚类,特别是优选具有 3-5 个碳原子的环醚,例如四氢呋喃 (THF)、二噁烷。

[0082] 优选的酯是 C1-C20 脂族羧酸的烷基酯,特别是脂族单羧酸的 C1-C8 烷基酯例如乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯。

[0083] 优选的烷氧基硅烷为式 $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ 所示的,其中 a 和 b 为 0 至 2 的整数,c 为 1 至 3 的整数且 (a+b+c) 之和为 4; R^1 、 R^2 和 R^3 为具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是硅化合物,其中 a 为 1,b 为 1,c 为 2, R^1 和 R^2 中至少一个选自具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基, R^3 为 C_1 - C_{10} 烷基,特别是甲基。

[0084] 其它有用的催化剂为钒基催化剂,其包括钒化合物与铝化合物在任选地卤化有机化合物的存在下的反应产物。可选地,钒化合物可以负载于无机载体上,如二氧化硅、氧化铝、氯化镁。适合的钒化合物为 VCl_4 、 VCl_3 、 $VOCl_3$ 、乙酰丙酮酸钒。

[0085] 其它有用的催化剂为那些基于铬化合物的催化剂,如二氧化硅上的氧化铬,也被称为 Phillips 催化剂。

[0086] 其它有用的催化剂为单活性位点催化剂,例如金属茂基催化剂体系,其包括:

[0087] 至少一种含有至少一个 Π 键的过渡金属化合物;

[0088] 至少一种铝氧烷 (alumoxane) 或能够形成烷基金属茂阳离子的化合物;和

[0089] 任选的有机铝化合物。

[0090] 优选类型的含有至少一个 Π 键的金属化合物为属于下式 (I) 的金属茂化合物:

[0091] $Cp(L)_qAMX_p$ (I)

[0092] 其中 M 为属于元素周期表的 4、5 族或属于镧系或锕系的过渡金属,优选地 M 为锆、钛或钪;

[0093] 取代基 X,彼此相同或不同,为选自氢、卤素、 R^6 、 OR^6 、 $OCOR^6$ 、 SR^6 、 NR^6_2 和 PR^6_2 的单阴离子 σ 配体,其中 R^6 为含有 1 至 40 个碳原子的烃基;优选地,取代基 X 选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-Me$ 、 $-Et$ 、 $-n-Bu$ 、 $-sec-Bu$ 、 $-Ph$ 、 $-Bz$ 、 $-CH_2SiMe_3$ 、 $-OEt$ 、 $-OPr$ 、 $-OBu$ 、 $-OBz$ 和 $-NMe_2$;

[0094] p 为等于金属 M 的氧化态减去 2 的整数;

[0095] n 为 0 或 1;当 n 为 0 时,桥 L 不存在;

[0096] L 为含有 1 至 40 个碳原子的二价烃部分,任选含有多达 5 个硅原子、桥接 Cp 和 A,优选地 L 为二价基团 $(ZR^7_2)_n$;Z 为 C、Si,且 R^7 基团彼此相同或不同,为氢或含有 1 至 40 个碳原子的烃基;

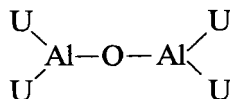
[0097] 更优选地 L 选自 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiPhMe$ 、 $SiMe(SiMe_3)$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 或 $C(CH_3)_2$;

[0098] Cp 为取代的或未取代的环戊二烯基,任选缩合为一个或多个取代的或未取代的、饱和的、不饱和的或芳族的环;

[0099] A 具有 Cp 相同的含义或者它是 NR^7 、-O、S 部分, 其中 R^7 为含有 1 至 40 个碳原子的烃基;

[0100] 用作组分 b) 的铝氧烷被认为是包含至少一个以下类型的基团的直链的、支链的或环状化合物:

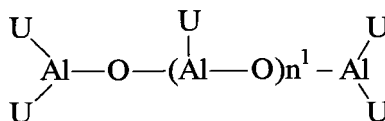
[0101]



[0102] 其中取代基 U 相同或不同, 如以上所定义。

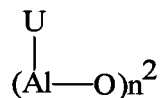
[0103] 特别是下式的铝氧烷可在直链化合物的情况中使用:

[0104]



[0105] 其中 n^1 为 0 或从 1 至 40 的整数, 其中 U 取代基相同或不同, 为氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基, 任选含有硅或锆原子, 条件是至少一个 U 不同于卤素, j 为 0 至 1, 也可以为非整数; 或者, 在环状化合物的情况下, 可使用下式的铝氧烷:

[0106]



[0107] 其中 n^2 为 2 至 40 的整数, 所述 U 取代基为如上所定义。

[0108] 催化剂可以适当地以预聚物粉末的形式被采用, 该预聚物粉末在预聚合阶段期间借助于如上所述的催化剂来预先制备。预聚合可以以任何适合的方法来进行, 例如, 在液态烃稀释剂中或在使用间歇过程、半连续过程或连续过程的气相中的聚合。

[0109] 本发明将参照以下实施例进行更详细的描述而不限制其范围。

[0110] 实施例

[0111] 反应器设置

[0112] 使用如附图 1 所示构造的流化床反应器来实施依照本发明方法的烯烃聚合。

[0113] 该流化床反应器的设计参数如下:

[0114] 反应器的直径 = 2.4m

[0115] 循环回路 R 的直径 = 0.2m

[0116] 具有底部尖端 (apex) 的圆锥形流化格栅。

[0117] 循环管 R 包括基本垂直的立管 10 和气动输送管 11, 所述立管 10 的进口位于相应的分配格栅 3 的中心。垂直立管 10 由直径 10a 和 10b 的两个渐减部分组成, 直径 10a 和 10b 分别为 0.35m 和 0.2m。10a 部分的高度为 0.6m, 而 10b 部分的高度为 2.0m。

[0118] 用于排放聚合物的控制阀 12 位于相应的 10a 和 10b 部分之间的收缩处, 如附图 1 所示。

[0119] 实施例 1

[0120] 制备固体催化剂组分

[0121] 聚合是在齐格勒-纳塔催化剂存在下完成的,该催化剂包括固体催化剂组分,以 EP541760 中第 7 页第 1-16 行所述的步骤制备。

[0122] 按照在 EP 541760 的实施例 1 第 25-29 行中给出的教导,三乙基铝 (TEAL) 作为助催化剂和甲基环己基二甲氧基硅烷作为电子给体与以上固体催化剂组分相接触。TEAL/Ti 的摩尔比为 100。

[0123] 聚合条件

[0124] 与丙烯预聚合的上述催化剂通过管线 9 进料至附图 1 的流化床反应器中,在那里用 H_2 作为分子量调节剂和作为惰性稀释剂的丙烷存在下使乙烯聚合。

[0125] 补充丙烷、乙烯和氢气通过管线 M 进料至气体再循环管线 17。

[0126] 聚合条件: $T = 80^\circ C$, $p = 24\text{bar}$

[0127] 在反应器内保持下列的气体组成:

[0128] 乙烯 50% mol

[0129] 氢气 15% mol

[0130] 丙烷 35% mol

[0131] 取自换热器 7 上游点的来自气体再循环管线的气体混合物以约 $600\text{m}^3/\text{h}$ 依靠管线 14 连续引入循环回路 R;该“推动气体”确保固体沿着循环回路 R 连续运送固体到流化床反应器的上部。此外,约 $15\text{m}^3/\text{h}$ 的“推动气体”被经控制阀 15 连续送入循环回路 R;再循环固体的流量为 $40\text{t}/\text{h}$ 。

[0132] 聚乙烯粉未经控制阀 12 被连续从流化床反应器排出,始终保持管线 22 上的控制阀 23 完全关闭。

[0133] 调整控制阀 12 的开放使得流化床反应器内的固体料面保持恒定。

[0134] 分离罐 16 的压力被保持在 0.5bar;排放阀 12 下游的压力为约 2bar,以致阻止聚合反应并同样引起溶于固体颗粒中的气体部分脱挥发。

[0135] 约 $5\text{t}/\text{h}$ 的聚乙烯被经控制阀 12 连续排放;再循环的聚合物(回路 R)和被排放的聚合物的重量比为 8。在分离罐 16 的顶部测量的随固体排放的气体的总量等于 $300\text{Nm}^3/\text{h}$ ($0^\circ C$, 1bar)。

[0136] 接着以常规的运行方式运行几天,能够生产用于商业用途的聚乙烯。得到具有平均直径为 1.6mm 的球形聚乙烯颗粒。

[0137] 实施例 2(对比例)

[0138] 乙烯在存在与实施例 1 相同的催化剂组分,并保持如实施例 1 中所述的相同操作条件下(单体浓度、温度、压力)在反应器内进行聚合。

[0139] 不同于实施例 1,聚合物颗粒依照现有技术使用位于聚合物流化床底部区域的排放阀从反应器中连续排放。因此,在聚合过程中运行控制阀 12 阀 10c 被保持完全关闭,以至阻止固体在回路 R 中的连续再循环以及从回路 R 排放聚合物。

[0140] 控制阀 23 保持打开,使得排放聚合物经管线 22 进入分离罐 16。调整控制阀 23 的开放使得流化床反应器内的固体料面保持恒定。

[0141] 分离罐 16 的压力被保持在 0.5bar;排放阀 23 下游的压力为约 2bar,以致阻止聚合反应并同样引起溶于固体颗粒中的气体部分脱挥发。

[0142] 得到具有平均直径为约 1.6mm 的球形聚乙烯颗粒。

[0143] 约 4.8t/h 的聚乙烯被经管线 22 连续排放进分离罐 16 中。在分离罐 16 的顶部测量的随固体排放的气体的总量等于 $387\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

[0144] 与实施例 1 的比较表明本发明的方法和聚合装置能够导致将要回收和再循环至反应器的未反应气体（单体和惰性组分）的体积显著降低。这意味着在减压和脱气聚合物，再压缩和再循环反应气体混合物至聚合装置阶段的操作费用显著降低。

[0145] 实施例 3

[0146] 制备固体催化剂组分

[0147] 聚合是在齐格勒-纳塔催化剂体系存在下进行的，该催化剂体系包括：

[0148] - 钛固体催化剂组分，以 EP395083 中实施例 3 所述的步骤制备，依照该实施例邻苯二甲酸二异丁酯被用作内给体化合物；

[0149] - 三乙基铝（TEAL）作为助催化剂；

[0150] - 二环戊基二甲氧基硅烷（DCPMS）作为外给体。

[0151] 上述组分在预接触容器中在 25°C 的温度下预接触 10 分钟，TEAL/sol. cat 的重量比为 5，TEAL/DCPMS 的重量比为 5。

[0152] 聚合条件

[0153] 与丙烯预聚合的上述催化剂通过管线 9 输送至附图 1 的流化床反应器中，在那里用 H_2 作为分子量调节剂和作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。

[0154] 补充丙烷、丙烯和氢气通过管线 M 输送至气体再循环管线 17。

[0155] 聚合条件： $T = 80^\circ\text{C}$ ， $p = 20\text{bar}$

[0156] 在反应器内保持下列的气体组成：

[0157] 丙烯 54.8% mol

[0158] 丙烷 45.0% mol

[0159] 氢气 0.2% mol

[0160] 取自换热器 7 上游点的来自气体再循环管线的气体混合物以约 $750\text{m}^3/\text{h}$ 依靠管线 14 连续引入循环回路 R；该“推动气体”确保固体沿着循环回路 R 连续运送到流化床反应器的上部。此外，约 $20\text{m}^3/\text{h}$ 的“推动气体”被经控制阀 15 连续送入循环回路 R；再循环固体的流量为 $70\text{t}/\text{h}$ 。

[0161] 聚丙烯粉末经控制阀 12 被连续从流化床反应器排出，始终保持管线 22 上的控制阀 23 完全关闭。

[0162] 调整控制阀 12 的开放使得流化床反应器内的固体料面保持恒定。

[0163] 分离罐 16 的压力被保持在 0.5bar；排放阀 12 下游的压力为约 2bar，以致阻止聚合反应并同样引起溶于固体颗粒中的气体部分脱挥发。

[0164] 约 6t/h 的聚丙烯被经控制阀 12 连续排放，再循环的聚合物（回路 R）和被排放的聚合物之间的重量比为 11.7。在分离罐 16 的顶部测量的随固体排放的气体的总量，为 $235\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

[0165] 接着以常规的运行方式运行几天，能够生产用于商业用途的聚丙烯。得到具有平均直径为 2.0mm 的球形聚丙烯颗粒。

[0166] 实施例 4（对比例）

[0167] 丙烯在存在与实施例 3 相同的催化剂组分，并保持如实施例 3 中所述的相同操作

条件下（单体浓度、温度、压力）在反应器内进行聚合。

[0168] 不同于实施例 3，聚合物颗粒依照现有技术使用位于聚合物流化床底部区域的排放阀从反应器中连续排放。因此，在聚合过程中运行控制阀 12 而阀 10c 被保持完全关闭，以至阻止固体在回路 R 中的连续再循环以及从回路 R 排放聚合物。

[0169] 控制阀 23 保持打开，使得排放聚合物经管线 22 进入分离罐 16。调整控制阀 23 的开放使得流化床反应器内的固体料面保持恒定。

[0170] 分离罐 16 的压力被保持在 0.5bar：排放阀 23 下游的压力为约 2bar，以致阻止聚合反应并同样引起溶于固体颗粒中的气体部分脱挥发。

[0171] 得到具有平均直径为约 2.0mm 的球形聚丙烯颗粒。约 5.7t/h 的聚丙烯被经管线 22 连续排放进分离罐 16 中。在分离罐 16 的顶部测量的随固体排放的气体的总量等于 420Nm³/h。

[0172] 与实施例 3 的比较表明本发明的方法和聚合装置能够导致将要回收和再循环至反应器的未反应气体（单体和惰性组分）的体积显著降低。

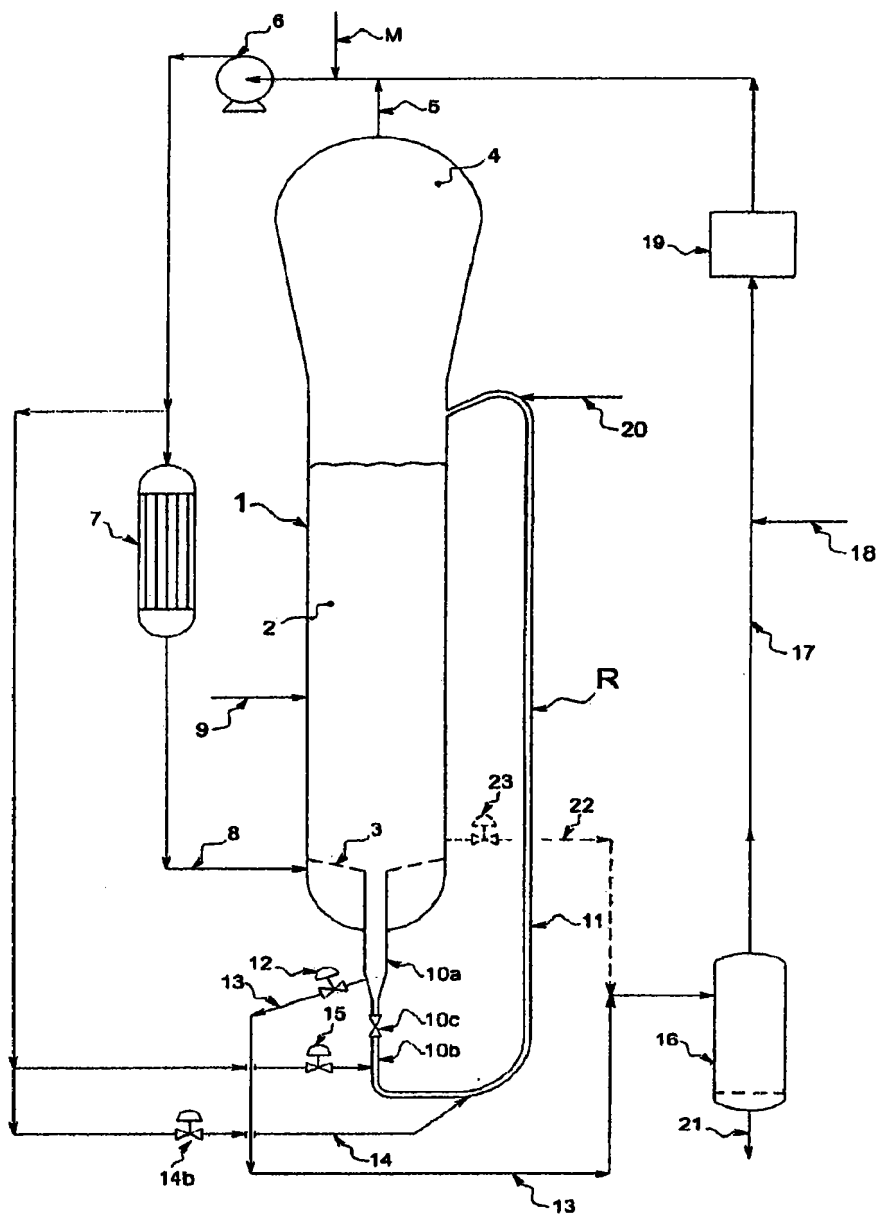


图 1