



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105377902 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201480027760. X

代理人 李连涛 李炳爱

(22) 申请日 2014. 03. 04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2809718 2013. 03. 15 CA

C08F 2/01(2006. 01)

C08F 2/06(2006. 01)

C08F 6/02(2006. 01)

C08F 6/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2014/000160 2014. 03. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/138854 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 诺瓦化学品(国际)股份有限公司

地址 瑞士弗莱博格

(72) 发明人 T. A. 普赖斯 F. 西布泰恩

E. 切卢盖特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

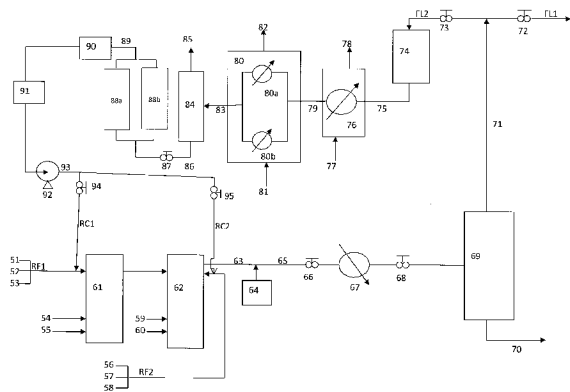
权利要求书3页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

溶液聚合设施中改进的能量利用

(57) 摘要

改进的溶液聚合方法,其中降低了能量消耗,所述方法包括:i)将乙烯、溶剂、催化剂、 α -烯烃和氢气注入至少一个反应器以在单个液相溶液中生产聚乙烯;ii)将单个液相溶液去活化;iii)将去活化溶液传送到气/液分离器,形成富聚乙烯溶剂的底部物流和气态顶部物流;iv)将不大于40%的气态顶部物流传送到蒸馏;v)冷凝剩余的气态顶部物流以形成再循环物流,同时产生低压蒸汽;vi)使再循环物流通过用于低聚物除去的装置;vii)使再循环物流通过轻质物分离器;viii)使再循环物流通过纯化步骤;ix)在再循环罐中收集再循环物流,使再循环物流通过泵并将高压再循环物流注入所述反应器。



1. 改进的连续溶液聚合方法,其中降低了能量消耗,所述方法包括:
 - i) 将乙烯、一种或多种脂族烃溶剂、催化剂、任选地一种或多种 α -烯烃和任选地氢气注入至少一个上游反应器,所述上游反应器在单个液相溶液中生产乙烯聚合物的温度和压力下操作;
 - ii) 在所述上游反应器的下游将催化剂去活化剂注入含有乙烯、溶剂、催化剂、乙烯聚合物、任选的 α -烯烃和任选的氢气的单个液相溶液,以形成去活化反应器溶液;
 - iii) 使所述去活化反应器溶液通过热交换器以提高温度,然后降低压力,然后在 V/L 分离器中产生富乙烯聚合物溶剂、去活化催化剂和任选的 α -烯烃的底部物流和乙烯、溶剂、低聚物、任选的 α -烯烃和任选的氢气的气态顶部物流;
 - iv) 将不大于 40% 的气态顶部物流传送至蒸馏塔;
 - v) 使剩余的气态顶部物流通过卤化物去除塔,然后通过降低温度来冷凝气态顶部物流以形成经冷凝的顶部物流;
 - vi) 使经冷凝的顶部物流通过用于低聚物去除的装置,产生冷再循环物流;
 - vii) 使冷再循环物流通过轻质物分离器来除去挥发性组分以产生经吹扫的再循环物流;
 - viii) 使经吹扫的再循环物流通过至少两个纯化容器,产生经纯化的再循环物流;
 - ix) 在再循环罐中收集经纯化的再循环物流,使经纯化的再循环物流通过泵并将高压再循环物流注入所述上游反应器。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述上游反应器在 100°C -300°C 的温度和 3 MPa-45 MPa 的压力下操作。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述上游反应器在 125°C -270°C 的温度下操作。
4. 根据权利要求 3 的方法,其中所述上游反应器在 6 MPa-20 MPa 的压力下操作。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述去活化反应器溶液在步骤 iii) 中所述热交换器出口处的温度为 150°C -300°C。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述去活化反应器溶液在步骤 iii) 中所述热交换器出口处的温度为 220°C -280°C。
7. 根据权利要求 6 的方法,其中所述 V/L 分离器的温度为 100°C -300°C。
8. 根据权利要求 7 的方法,其中所述 V/L 分离器的压力为 1 MPa-20 MPa。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中步骤 v) 中产生的经冷凝的顶部物流处于 145°C -180°C 的温度和 0.5 MPa-5 MPa 的压力下。
10. 根据权利要求 9 的方法,其中步骤 vi) 中产生的冷再循环物流处于 -25°C -60°C 的温度下。
11. 根据权利要求 10 的方法,其中步骤 ix) 中产生的所述高压再循环物流处于 3 MPa-45 MPa 的压力下。
12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述脂族烃溶剂是一种或多种 C₅-C₁₂ 烷烃;其中所述烷烃是线性或支化的。
13. 根据权利要求 12 的方法,其中所述任选的 α -烯烃是一种或多种 C₄-C₈ α -烯烃。
14. 根据权利要求 13 的方法,其中所述任选的 α -烯烃选自 1-己烯和 1-辛烯。
15. 根据权利要求 14 的方法,其中将 0%-100% 的步骤 ix) 中形成的高压再循环物流进

料至第一上游反应器,并将剩余的高压再循环物流进料至第二上游反应器。

16. 根据权利要求 15 的方法,其中用于聚合乙烯和任选的 α -烯烃的催化剂是非均相催化剂。

17. 根据权利要求 15 的方法,其中用于聚合乙烯和任选的 α -烯烃的催化剂是均相催化剂。

18. 根据权利要求 15 的方法,其中将所述均相催化剂进料至所述第一上游反应器并将所述非均相催化剂进料至所述第二上游反应器。

19. 改进的连续溶液聚合方法,其中降低了能量消耗,所述方法包括:

i) 将乙烯、一种或多种脂族烃溶剂、催化剂、任选地一种或多种 α -烯烃和任选地氢气注入至少一个上游反应器,所述上游反应器在单个液相溶液中生产乙烯聚合物的温度和压力下操作;

ii) 在所述上游反应器的下游将催化剂去活化剂注入含有乙烯、溶剂、催化剂、乙烯聚合物、任选的 α -烯烃和任选的氢气的单个液相溶液,以形成去活化反应器溶液;

iii) 使所述去活化反应器溶液通过热交换器以提高温度,然后降低压力,然后在 V/L 分离器中产生富乙烯聚合物溶剂、去活化催化剂和任选的 α -烯烃的底部物流和乙烯、溶剂、低聚物、任选的 α -烯烃和任选的氢气的气态顶部物流;

iv) 将不大于 40% 的气态顶部物流传送至蒸馏塔;

v) 使剩余的气态顶部物流通过卤化物去除塔,然后当同时产生低压蒸汽物流时,通过降低温度冷凝气态顶部物流以形成经冷凝的顶部物流;

vi) 使经冷凝的顶部物流通过用于低聚物去除的装置,产生冷再循环物流;

vii) 使冷再循环物流通过轻质物分离器来除去挥发性组分以产生经吹扫的再循环物流;

viii) 使经吹扫的再循环物流通过至少两个纯化容器,产生经纯化的再循环物流;

ix) 在再循环罐中收集经纯化的再循环物流,使经纯化的再循环物流通过泵并将高压再循环物流注入所述上游反应器。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中所述上游反应器在 100°C -300°C 的温度和 3 MPa-45 MPa 的压力下操作。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中所述上游反应器在 125°C -270°C 的温度下操作。

22. 根据权利要求 21 的方法,其中所述上游反应器在 6 MPa-20 MPa 的压力下操作。

23. 根据权利要求 22 的方法,其中所述去活化反应器溶液在步骤 iii) 中所述热交换器出口处的温度为 150°C -300°C。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中所述去活化反应器溶液在步骤 iii) 中所述热交换器出口处的温度为 220°C -280°C。

25. 根据权利要求 24 的方法,其中所述 V/L 分离器的温度为 100°C -300°C。

26. 根据权利要求 25 的方法,其中所述 V/L 分离器的压力为 1 MPa-20 MPa。

27. 根据权利要求 26 的方法,其中步骤 v) 中产生的经冷凝的顶部物流处于 145°C -180°C 的温度和 0.5 MPa-5 MPa 的压力下。

28. 根据权利要求 27 的方法,其中步骤 vi) 中产生的冷再循环物流处于 -25°C -60°C 的温度下。

29. 根据权利要求 28 的方法, 其中步骤 ix) 中产生的所述高压再循环物流处于 3 MPa-45 MPa 的压力下。

30. 根据权利要求 29 的方法, 其中将步骤 v) 中形成的所述低压蒸汽物流从所述连续溶液聚合方法输出并通过能量回收装置。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中所述脂族烃溶剂是一种或多种 C_5-C_{12} 烷烃; 其中所述烷烃是线性或支化的。

32. 根据权利要求 31 的方法, 其中所述任选的 α -烯烃是一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃。

33. 根据权利要求 32 的方法, 其中所述任选的 α -烯烃选自 1-己烯和 1-辛烯。

34. 根据权利要求 33 的方法, 其中将 0%-100% 的步骤 ix) 中形成的高压再循环物流进料至第一上游反应器, 并将剩余的高压再循环物流进料至第二上游反应器。

35. 根据权利要求 34 的方法, 其中用于聚合乙烯和任选的 α -烯烃的催化剂是非均相催化剂。

36. 根据权利要求 34 的方法, 其中用于聚合乙烯和任选的 α -烯烃的催化剂是均相催化剂。

37. 根据权利要求 34 的方法, 其中将所述均相催化剂进料至所述第一上游反应器并将所述非均相催化剂进料至所述第二上游反应器。

溶液聚合设施中改进的能量利用

技术领域

[0001] 本发明涉及改进的溶液聚合方法,其中降低了能量消耗。由于本发明性溶液聚合设施生产聚乙烯,在以下公用工程 (utilities) 中实现节能:降低的低压蒸汽使用、降低的高压蒸汽使用和降低的功率消耗。更具体地,由于将工艺溶剂的气态顶部物流(主要地)再循环,冷凝步骤期间产生低压蒸汽;因此,溶液聚合设施成为低压蒸汽或能量的净输出方。该输出的能量可用于联合工厂 (integrated complex) 内的其它石油化工操作。

技术背景

[0002] 连续溶液聚合方法是公知的。Y. V. Kissin在The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology中,在标题为“Polyethylene, Linear Low Density”的文章中简要描述了商业溶液聚合方法(2005年4月15日在线出版)。在溶液方法中,将溶剂、单体(一种或多种)和催化剂连续进料至反应器。反应器可以在相对宽范围的温度和压力内操作;目标是生产包含所需聚合物的单个液相。反应器下游,将单个液相相分离以从聚合物回收溶剂、未反应的乙烯和 α -烯烃(如果存在)。在相分离步骤中,在较低压力(相对于反应器(一个或多个))下操作的气/液(下文中为V/L)分离器产生:溶剂、单体、氢气(如果存在)、轻馏分杂质和可能地一些低分子量低聚物(“脂(grease)”)的气态顶部物流,和富聚合物溶液的底部物流。通常处理气态顶部物流以分离组分,并且已经建议各种方法以实现该分离,例如蒸馏法。然而,蒸馏是能量密集的并因此昂贵。因此,期望以节能方式将大部分气态顶部物流再循环至上游反应器(一个或多个)。

[0003] 通常,溶液聚合方法是能量密集型方法。例如,相对于气相聚合反应器,溶液聚合反应器(一个或多个)更热并在更高压力下运行,消耗更多能量,即公用工程例如蒸汽和功率。存在改进连续溶液聚合方法的能量效率的需要。本发明描述了相对于基础工况溶液聚合设施,消耗较少能量的连续溶液聚合方法的实施方案。因为消耗较少的能量,降低了生产可变成本并且对环境有益,例如降低温室气体排放。

[0004] 发明的公开内容

本发明提供改进的连续溶液聚合方法,其中降低了能量消耗,其包括以下步骤:

i) 将乙烯、一种或多种脂族烃溶剂、催化剂、任选地一种或多种 α -烯烃和任选地氢气注入至少一个上游反应器,所述上游反应器在单个液相溶液中生产乙烯聚合物的温度和压力下操作;

ii) 在所述上游反应器的下游将催化剂去活化剂注入含有乙烯、溶剂、催化剂、乙烯聚合物、任选的 α -烯烃和任选的氢气的单个液相溶液,以形成去活化反应器溶液;

iii) 使所述去活化反应器溶液通过热交换器以提高温度,然后降低压力,然后在V/L分离器中产生富乙烯聚合物溶剂、去活化催化剂和任选的 α -烯烃的底部物流和乙烯、溶剂、低聚物、任选的 α -烯烃和任选的氢气的气态顶部物流;

iv) 将不大于40%的气态顶部物流传送至蒸馏塔;

v) 使剩余的气态顶部物流通过卤化物去除塔,然后通过降低温度来冷凝气态顶部物

流以形成经冷凝的顶部物流；

vi) 使经冷凝的顶部物流通过用于低聚物去除的装置，产生冷再循环物流；

vii) 使冷再循环物流通过轻质物 (lights) 分离器来除去挥发性组分以产生经吹扫的再循环物流；

viii) 使经吹扫的再循环物流通过至少两个纯化容器，产生经纯化的再循环物流；

ix) 在再循环槽中收集经纯化的再循环物流，使经纯化的再循环物流通过泵并将高压再循环物流注入所述上游反应器。

[0005] 本发明还提供一种方法，其中在冷凝步骤 v) 期间回收的热量用于产生低压蒸汽。

[0006] 本发明还提供一种方法，其中将产生的低压蒸汽从连续溶液聚合方法输出并用于联合设施内的石油化工操作。

[0007] 本发明还提供一种方法，其中上游反应器在 100°C -300°C 的温度下操作。

[0008] 本发明还提供一种方法，其中上游反应器在 3 MPa-45 MPa 的压力下操作。

[0009] 本发明还提供一种方法，其中连续溶液聚合方法中使用的溶剂是一种或多种 C₅₋₁₂ 烷烃。

[0010] 本发明还提供一种方法，其中任选的共聚单体选自 1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯和 1- 辛烯。

[0011] 本发明还提供一种方法，其中用于聚合乙烯和任选的共聚单体的催化剂是非均相催化剂。

[0012] 本发明还提供一种方法，其中用于聚合乙烯和任选的共聚单体的催化剂是均相催化剂。

[0013] 本发明还提供一种方法，其中使用单个或多个溶液反应器，并且每个反应器中使用的催化剂可以相同或不同；合适的催化剂的非限制性实例包括非均相和均相催化剂。

[0014] 术语的定义

除非另有说明，说明书和权利要求书中使用的关于工艺条件（温度、压力等）、成分的量等的所有数字在所有情况下理解为由术语“约”修饰。因此，除非相反地指出，在以下说明书和所附权利要求书中阐明的数值参数是可以根据使用的原材料或本发明需要生产的所需产品改变的近似值。至少，并且不意图将等同原则的应用限制于权利要求书的范围，每个数值参数应该至少根据报告的有效数字的数并通过应用一般的舍入技术来进行解释。

[0015] 应该理解的是在此列举的任何数值范围意在包括归入其中的所有子范围。例如，“1-10”的范围意在包括之间的所有子范围并包括列举的最小值 1 和列举的最大值 10；即具有等于或大于 1 的最小值和等于或小于 10 的最大值。因为公开的数值范围是连续的，它们包括最小值和最大值之间的每个值。除非另有明确说明，本申请中指定的各种数值范围是近似值。

[0016] 为了形成本发明的更完整的理解，定义以下术语并应该与附图、各种实施方案的详细说明和权利要求书一起使用。

[0017] 如在此所用的术语“单体”表示可以与它本身或其它单体化学反应并成为与其化学键合以形成聚合物的小分子。单体的非限制性实例包括乙烯 (ethene)、丙烯 (propene) 和 C₄-C₁₂ α- 烯烃。

[0018] 如在此所用的术语“聚合物”表示由通过共价化学键连接在一起的一个或多个单

体组成的大分子。术语聚合物意在包括而不仅限于均聚物（包含一种类型的单体）、共聚物（包含两种单体类型）、三元共聚物（包含三种单体类型）和四元共聚物（包含四种单体类型）等。

[0019] 如在此所用的术语“乙烯聚合物”表示由乙烯单体和任选地一种或多种额外单体生产的聚合物。术语乙烯聚合物意在包括使用任何催化剂的连续溶液聚合方法生产的乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯三元共聚物和乙烯四元共聚物等。其它通常使用的描述乙烯聚合物的术语包括但不限于高密度聚乙烯 (HDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE)、塑性体和弹性体。

[0020] 术语“非均相支化乙烯聚合物”或“非均相乙烯聚合物”表示使用 Ziegler-Natta 催化剂或铬催化剂生产的乙烯聚合物组的子集。

[0021] 术语“均相支化乙烯聚合物”或“均相乙烯聚合物”表示使用单位点 (single site) 催化剂或茂金属催化剂生产的乙烯聚合物组的子集。本领域技术人员公知的是均相乙烯聚合物组通常还细分为“线性均相乙烯聚合物”和“基本线性均相乙烯聚合物”。这两个亚组不同在于长链分支的量。更具体地,线性均相乙烯聚合物具有不可检测的量的长链分支;而基本线性乙烯聚合物具有小量的长链分支,通常为 0.01 个长链分支 /1000 个碳至 3 个长链分支 /1000 个碳。长链分支定义为具有性质上是大分子的链长的分支,即长链分支的长度可以与它连接至的聚合物主链的长度相似。在本发明中,术语均相乙烯聚合物包括线性均相乙烯聚合物和基本线性均相乙烯聚合物二者。

[0022] 如在此所用的术语“低聚物”表示具有低分子量的乙烯聚合物,例如具有约 2000-3000 道尔顿的重均分子量 (M_w) 的乙烯聚合物。其它通常使用的低聚物的术语包括“蜡”或“脂”。在溶液聚合方法中,工艺溶剂中低聚物的存在可以是有问题的,例如低聚物可以沉积并积垢在传热表面上。

[0023] 如在此所用的术语“轻馏分杂质”表示可以存在于连续溶液聚合设施内的各种容器和工艺物流中的具有相对低沸点的化学化合物;非限制性实例包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、氮气、 CO_2 、氯乙烷、HCl 等。

[0024] 附图简述

图 1 是非发明性基础工况的连续溶液聚合方法的示意图,其中包含溶剂、乙烯、低聚物、任选的 α -烯烃、任选的氢气和轻馏分杂质的气态顶部物流 31 流至蒸馏组列 (train)。

[0025] 图 2 是本发明性连续溶液聚合方法的一个实施方案的示意图,其中将部分气态顶部物流 51 再循环至至少一个上游聚合反应器。

[0026] 图 3 是本发明性连续溶液聚合方法的一个实施方案的示意图,其中将部分气态顶部物流 71 再循环至至少一个上游反应器并且产生低压蒸汽 78。

[0027] 进行本发明的最佳模式

将结合图 2 和 3 描述本发明的两个实施方案。比较或基础工况的连续溶液聚合方法示于图 1。

[0028] 在图 1 中,将溶剂 11、乙烯 12 和任选的 α -烯烃 13 组合以产生反应器进料 RF1,将其注入反应器 21。多种溶剂适合于溶液聚合方法。非限制性实例包括线性或支化 C_5 - C_{12} 烷烃。 α -烯烃的非限制性实例包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。通过管线 14 将催化剂注入反应器 21。使用的催化剂对本发明的成功不特别重要,下文描述合适的催化剂

的非限制性实例。任选地,可以将氢气 15 注入反应器 21;通常,添加氢气以终止聚合物链增长,即作为控制生产的乙烯聚合物的分子量的试剂。

[0029] 图 1 中连续溶液聚合方法显示两个反应器,反应器 21 和反应器 22。反应器(一个或多个)的形状、设计或数目对本发明的成功不特别重要。例如,可以使用未搅拌或搅拌的球形、圆柱形或槽状(tank-like)容器,以及再循环回路反应器或管式反应器。如图 1 中所示,也将新鲜进料注入反应器 22。将溶剂 16、乙烯 17 和任选的 α -烯烃 18 组合以产生反应器进料 RF2,将其注入反应器 22。通过管线 19 将催化剂注入反应器 22。任选地,可以将氢气 20 注入反应器 22。

[0030] 取决于使用的催化剂和生产的乙烯聚合物,反应器 21 和 22 的操作温度可以在宽范围内改变。例如,反应器温度的上限可以是 300°C,在一些情况下是 280°C,并且在其它情况下是 260°C;并且反应器温度的下限可以是 80°C,在一些情况下是 100°C,并且在其它情况下是 125°C。通常,反应器 22(第二反应器)在比反应器 21 稍微更高的温度下操作;例如反应器 22 通常比反应器 21 热 5°C-25°C。反应器停留时间通常小于 15 分钟并且在一些情况下小于 10 分钟。反应器 21 和 22 的操作压力可以在宽范围内改变。例如,反应器压力的上限可以是 45 MPa,在一些情况下是 30 MPa,并且在其它情况下是 20 MPa;并且反应器压力的下限可以是 3 MPa,在一些情况下是 5 MPa,并且在其它情况下是 7 MPa。

[0031] 图 1 中显示的连续溶液聚合反应器 21 和 22 产物流 23,其在单个液相溶液(或两个液相)中包含乙烯聚合物。物流 23 还可以包含未反应的乙烯、活性催化剂、去活化催化剂、任选的未反应的 α -烯烃、任选的未反应的氢气和轻馏分杂质(如果存在)。槽 24 包含在溶剂中溶解或成浆状(slurry)的催化剂去活化剂;合适的溶剂的非限制性实例包括线性或支化 C_5 - C_{12} 烷烃。催化剂去活化剂主要通过将活性催化剂变成非活性形式来停止聚合反应。合适的去活化剂在本领域内是公知的,非限制性实例包括胺(例如 Zboril 等的美国专利 4,803,259);羧酸的碱或碱土金属盐(例如 Machan 等的美国专利 4,105,609);水(例如 Bernier 等的美国专利 4,731,438);水滑石、醇和羧酸(例如 Miyata 的美国专利 4,379,882)或其组合(例如 Sibtain 的美国专利 6,180,730)。通常,催化剂去活化剂以需要基本使催化剂去活化和猝灭聚合反应的最小量添加。最小量的催化剂去活化剂使成本最小化和使工艺物流中存在的未反应的催化剂去活化剂的量最小化。

[0032] 将催化剂去活化剂注入所述方法产生去活化反应器溶液,物流 25。将物流 25 通过压力降低装置 26、热交换器 27、压力降低装置 28 并进入 V/L 分离器 29;V/L 表示“气/液”。在进入 V/L 分离器之前,去活化反应器溶液可以具有 300°C,在一些情况下是 290°C,并且在其它情况下是 280°C 的最高温度;而在进入 V/L 分离器之前,去活化反应器溶液的最低温度可以是 150°C,在一些情况下是 200°C,并且在其它情况下是 220°C。在进入 V/L 分离器之前,去活化反应器溶液可以具有 40 MPa,在一些情况下是 25 MPa,并且在其它情况下是 15 MPa 的最高压力;而最低压力可以是 1.5 MPa,在一些情况下是 5 MPa,并且在其它情况下是 6 MPa。

[0033] 在 V/L 分离器中形成两个物流:底部物流 30,其由富乙烯聚合物溶剂、去活化催化剂和任选的 α -烯烃组成;和气态顶部物流 31,其由乙烯、溶剂、低聚物、任选的 α -烯烃、任选的氢气和轻馏分杂质(如果存在)组成。V/L 分离器可以在相对宽范围的温度和压力内操作。例如,V/L 分离器的最高操作温度可以是 300°C,在一些情况下是 285°C,并且在其

它情况下是 270℃；而 V/L 分离器的最低操作温度可以是 100℃，在一些情况下是 140℃，并且在其它情况下是 170℃。V/L 分离器的最高操作压力可以是 20 MPa，在一些情况下是 10 MPa，并且在其它情况下是 5 MPa；而 V/L 分离器的最低操作压力可以是 1 MPa，在一些情况下是 2 MPa，并且在其它情况下是 3 MPa。在图 1 中，通过管线 FL1 将 100% 的气态顶部物流 31 送至蒸馏组列，而将富乙烯聚合物溶剂 30 送至聚合物回收。

[0034] 本发明的一个实施方案示于图 2 中。在图 2 中，通过物流 FL1 将不大于 40% 的气态顶部物流 51 送至蒸馏。

[0035] 在图 2 中，将溶剂 31、乙烯 32 和任选的 α -烯烃 33 组合以产生反应器进料 RF1，将其注入反应器 41。通过管线 34 将催化剂注入反应器 41。任选地，可以将氢气 35 注入反应器 41。

[0036] 图 2 中连续溶液聚合方法显示两个反应器，反应器 41 和反应器 42 的非限制性实例。反应器（一个或多个）的形状、设计或数目对本发明的成功不特别重要。例如，可以使用未搅拌或搅拌的球形、圆柱形或槽状容器，以及再循环回路反应器或管式反应器。在另一实施方案中，图 2 中显示的第二反应器，反应器 42 之后，可以添加一个或多个管式反应器，如 2012 年 1 月 24 日颁布给的 Van Asseldonk 等的转让给 NOVA Chemicals (International) S. A 的美国专利 8, 101, 693 所述。

[0037] 如图 2 中所示，也将新鲜进料注入反应器 42。将溶剂 36、乙烯 37 和任选的 α -烯烃 38 组合以产生反应器进料 RF2，将其注入反应器 42。通过管线 39 将催化剂注入反应器 42。任选地，可以将氢气 40 注入反应器 42。

[0038] 图 2 中显示的连续溶液聚合反应器 41 和 42 可以在宽范围的温度和压力内操作。例如，反应器温度的上限可以是 300℃，在一些情况下是 280℃，并且在其它情况下是 260℃；并且反应器温度的下限可以是 80℃，在一些情况下是 100℃，并且在其它情况下是 125℃。通常，反应器 42（第二反应器）在比反应器 41 稍微更高的温度下操作；例如反应器 42 通常比反应器 41 热 5℃ -25℃。反应器停留时间通常小于 15 分钟并且在一些情况下小于 10 分钟。反应器 41 和 42 的操作压力可以在宽范围内改变。例如，反应器压力的上限可以是 45 MPa，在一些情况下是 30 MPa，并且在其它情况下是 20 MPa；并且反应器压力的下限可以是 3 MPa，在一些情况下是 5 MPa，并且在其它情况下是 7 MPa。

[0039] 图 2 中显示的连续溶液聚合反应器 41 和 42 产生物流 43，其在单个液相溶液（或两个液相）中包含乙烯聚合物。物流 43 还可以包含未反应的乙烯、活性催化剂、去活化催化剂、任选的未反应的 α -烯烃、任选的未反应的氢气和轻馏分杂质（如果存在）。槽 44 包含在溶剂中溶解或成浆状的催化剂去活化剂；合适的溶剂的非限制性实例包括线性或支化 C_5 - C_{12} 烷烃。催化剂去活化剂在本领域内是公知的，非限制性实例包括胺；羧酸的碱或碱土金属盐；水；水滑石；醇和羧酸。通常，催化剂去活化剂以需要基本使催化剂去活化和猝灭聚合反应的最小量添加。最小量的催化剂去活化剂使成本最小化和使工艺物流中存在的未反应的催化剂去活化剂的量最小化。

[0040] 将催化剂去活化剂注入所述方法产生去活化反应器溶液，物流 45。将物流 45 通过压力降低装置 46、热交换器 47、压力降低装置 48 并进入 V/L 分离器 49。在进入 V/L 分离器之前，去活化反应器溶液可以具有 300℃，在一些情况下是 290℃，并且在其它情况下是 280℃ 的最高温度；而在进入 V/L 分离器之前，去活化反应器溶液的最低温度可以是 150℃，

在一些情况下是 200℃,并且在其它情况下是 220℃。在进入 V/L 分离器之前,去活化反应器溶液可以具有 40 MPa,在一些情况下是 25 MPa,并且在其它情况下是 15 MPa 的最高压力;而最低压力可以是 1.5 MPa,在一些情况下是 5 MPa,并且在其它情况下是 6 MPa。

[0041] 在 V/L 分离器中形成两个物流:底部物流 50,其由富乙烯聚合物溶剂、去活化催化剂和任选的 α -烯烃组成;和气态顶部物流 51,其由乙烯、溶剂、低聚物、任选的 α -烯烃、任选的氢气和轻馏分杂质(如果存在)组成。V/L 分离器 49 可以在相对宽范围的温度和压力内操作。例如,V/L 分离器的最高操作温度可以是 300℃,在一些情况下是 285℃,并且在其它情况下是 270℃;而 V/L 分离器的最低操作温度可以是 100℃,在一些情况下是 140℃,并且在其它情况下是 170℃。V/L 分离器的最高操作压力可以是 20 MPa,在一些情况下是 10 MPa,并且在其它情况下是 5 MPa;而 V/L 分离器的最低操作压力可以是 1 MPa,在一些情况下是 2 MPa,并且在其它情况下是 3 MPa。

[0042] 如图 2 中所示,分别使用流量控制器 52 和 53 将气态顶部物流 51 分成两个物流 FL1 和 FL2。通过物流 FL1 将不大于 40% 的气态顶部物流 51 送至蒸馏组列。剩余的气态顶部物流,物流 FL2 流过卤化物去除塔 54 以除去例如有机氯化物和 HCl 的化合物。除去这样的卤化物的吸附剂的非限制性实例包括 AZ-300 吸附剂、PCL-100 吸附剂或 CLR-300 吸附剂;这些吸附剂全部从 UOP LLD, A Honeywell Company, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, IL 可得。AZ-300 是改性的活性氧化铝和沸石分子筛吸收剂的均匀组合。PCL-100 和 CLR-300 是活性氧化铝吸收剂。包含 AZ-300、PCL-100 或 CLR-300 的卤化物去除塔可以或可以不是可再生的。经验丰富的技术人员将意识到气态顶部物流中卤化物的量取决于使用的催化剂体系(下文讨论合适的催化剂体系)。例如,在使用单位点催化剂体系的实施方案中,卤化物去除塔 54 可以是任选的,即不需要;在另一使用 Ziegler-Natta 催化剂体系的实施方案中,可以需要两个卤化物去除塔。在后者的情况下(Ziegler-Natta 催化剂),一个实施方案将是并联的卤化物去除塔 54a 和 54b(图 2 中未显示);例如卤化物去除塔 54a 可以是在线的(将物流 FL2 转化成物流 55),而卤化物去除塔 54b 离线用于再生或用于替换用尽的吸附介质(如果可再生)。另一卤化物去除实施方案将是具有旁路管线(图 2 中未显示)的单个氯化物除去塔 54。更具体地,在旁路模式中,物流 FL2 改变线路(reroute)通过旁路管线并直接流入物流 55,这允许卤化物去除塔 54 采用离线(off-line)以用于再生或替换用尽的吸附介质(如果不可再生);在正常操作模式中,如图 2 中所示,物流 FL2 流过卤化物去除塔 54。

[0043] 无卤化物物流 55 通过再循环冷凝器 56,产生经冷凝的顶部物流 57。取决于溶液聚合设施操作情况,可以将经冷凝的顶部物流部分冷凝(即物流 57 可以包含经冷凝的液体和未冷凝的气体的混合物)。经冷凝的顶部物流 57 可以具有 180℃,在一些情况下是 170℃,并且在其它情况下是 160℃ 的最高温度;而经冷凝的顶部物流的最低温度可以是 145℃,在一些情况下是 150℃,并且在其它情况下是 155℃。经冷凝的顶部物流的最高压力可以是 5 MPa,在一些情况下是 4 MPa,并且在其它情况下是 3 MPa;而经冷凝的顶部物流的最低压力可以是 0.5 MPa,在一些情况下是 1 MPa,并且在其它情况下是 1.2 MPa。

[0044] 然后经冷凝的顶部物流 57 通过用于低聚物去除的装置 58,产生冷再循环物流 61。取决于操作情况,冷再循环物流可以具有 60℃,在一些情况下是 50℃,并且在其它情况下是 30℃ 的最高温度;而冷再循环物流的最低温度可以是 -25℃,在一些情况下是 -10℃,并

且在其它情况下是 0°C。冷再循环物流的最高压力可以是 5 MPa, 在一些情况下是 4 MPa, 并且在其它情况下是 3 MPa; 而冷再循环物流的最低压力可以是 0.5 MPa, 在一些情况下是 1 MPa, 并且在其它情况下是 1.2 MPa。

[0045] 如图 2 中所示, 用于低聚物去除的装置的非限制性实例由两个并联的热交换器组成。并联配置允许热交换器的一个采用离线并用热工艺溶剂冲洗以除去已经沉积在传热表面上的低聚物。例如, 当热交换器 58a 在线 (将物流 57 转化成物流 61) 时, 热交换器 58b 可以采用离线并用热工艺溶剂 (物流 59) 冲洗。热冲洗溶解截留在热交换器 58b 中的低聚物, 并且低聚物通过物流 60 离开用于低聚物去除的装置 58。用于热冲洗的溶剂的温度可以在宽范围内改变; 例如最高溶剂温度可以是 300°C, 在一些情况下是 270°C, 并且在其它情况下是 240°C; 而最低溶剂温度可以是 60°C, 在一些情况下是 90°C, 并且在其它情况下是 120°C。由于工艺物流 57 被冷却, 低聚物在热交换器表面上沉积 (和积垢)。术语“低聚物”的同义词包括“蜡”或“脂”。这样的材料是非常低分子量的乙烯聚合物, 其在 V/L 分离器中与工艺溶剂一起闪蒸出, 并在气态顶部物流 51 中携带。

[0046] 低聚物去除装置的替代实施方案包括多于两个的并联热交换器; 其中使每个热交换器适应, 使得它可以以两个模式中的一个操作: 1) 在线 (将物流 57 转化成物流 61) 或 2) 离线用于冲洗。用于低聚物去除的装置的替代实施方案由至少两个并联的刮面式热交换器组成。并联配置允许刮面式热交换器的一个采用离线, 旋转地刮去并用工艺溶剂冲洗以从溶液聚合方法除去低聚物。低聚物去除装置的替代实施方案包括分离塔; 其中在塔底部移除低聚物或富低聚物物流 (重质物 (heavies)), 并且冷再循环物流 61 离开塔的顶部 (轻质物)。低聚物去除装置的替代实施方案包括分离槽。分离槽或罐状容器在分离槽的底部收集较重质、较小挥发性或较小溶解性的低聚物。可以从分离槽连续取出富低聚物物流, 或者可以以间歇式方式吹扫分离槽 (如果必须) 以除去低聚物。

[0047] 将冷再循环物流通过轻质物分离器 62, 其中通过物流 63 将具有低沸点的轻馏分杂质从所述方法除去, 并且形成经吹扫的再循环物流 64。轻馏分杂质的非限制性实例包括氢气、氮气、CO、CO₂、甲烷和乙烷。

[0048] 经吹扫的再循环物流流过液面控制器 65 并进入纯化步骤; 其中除去水、CO、CO₂ 和氧化 (例如脂肪酸、酮和醛) 杂质。这样的杂质是潜在的催化剂毒物。如图 2 中所示, 纯化步骤的非限制性实例包括至少两个纯化容器 66a 和 66b。并联配置允许纯化容器的一个保持在线 (将物流 64 转化成物流 67) 而另一纯化容器采用待再生的离线; 如果不可再生, 可以替换吸附介质。从烃物流除去这样的杂质的吸附材料和方法对经验丰富的技术人员是公知的。合适的吸附剂的非限制性实例包括 AZ-300, 其从 UOP LLD, A Honeywell Company, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, IL, USA 可得; Selexsorb CD, 其从 Almantis AC Inc, 109 Highway 131, Vidalia, LA, USA 可得; 或 Selexsorb CDX。AZ-300 (可再生吸附剂) 是改性的活性氧化铝吸附剂和沸石分子筛吸收剂的均匀组合。Selexsorb CD 和 CDX (二者都是可再生吸附剂) 是活性氧化铝。纯化物流 64 的替代的非限制性实例是至少两个纯化组列 (术语“组列”表示串联连接的多个纯化容器); 其中每个组列包括至少三个包含以下吸附剂的纯化容器: 吸附水的分子筛; 吸附 CO₂ 的活性氧化铝 (例如 CG-731, 从 UOP LLD 可得) 和氧化吸附材料 (例如 AZ-300 或 Selexsorb CD 或 Selexsorb CDX)。至少两个并联的蒸馏组列允许一个纯化组列保持在线 (将物流 64 转化成物流 67) 而将另一个纯化组列再生, 或

在离线组列中替换一种或多种吸附材料。如果在纯化步骤中除去催化剂去活化杂质,纯化容器的数目和使用的吸附剂对本发明的成功不特别重要。

[0049] 如图 2 中所示,通过纯化步骤(容器 66a 和 66b)后,形成经纯化的再循环物流 67。任选地,经纯化的再循环物流流过分析装置 68,在此测定物流 67 的化学组成。在再循环罐 69 中收集经纯化的再循环物流。取决于操作情况,再循环罐可以具有 60°C,在一些情况下是 50°C,并且在其它情况下是 30°C 的最高温度;而再循环罐的最低温度可以是 -25°C,在一些情况下是 -10°C,并且在其它情况下是 0°C。再循环罐的最高压力可以是 3 MPa,在一些情况下是 2 MPa,并且在其它情况下是 1 MPa;而再循环罐的最低压力可以是 0.1 MPa,在一些情况下是 0.2 MPa,并且在其它情况下是 0.3 MPa。

[0050] 如图 2 中所示,将再循环罐 69 中的经纯化的再循环物流通过泵 70,形成高压再循环物流 71。高压再循环物流可以具有 120°C,在一些情况下是 80°C,并且在其它情况下是 60°C 的最高温度;而高压再循环物流的最低温度可以是 -20°C,在一些情况下是 -10°C,并且在其它情况下是 0°C。高压再循环物流的最高压力可以是 45 MPa,在一些情况下是 35 MPa,并且在其它情况下是 25 MPa;而高压再循环物流的最低压力可以是 3 MPa,在一些情况下是 4 MPa,并且在其它情况下是 6 MPa。

[0051] 使用一个或多个流量控制器将高压再循环物流分配至一个或多个上游反应器。图 2 举例说明显示两个上游反应器,反应器 41 和反应器 42 的非限制性实例。在图 2 中,0-100% 的高压再循环物流 71 通过流量控制器 72,形成再循环物流 RC1,将其与反应器进料物流 RF1 组合并注入第一上游反应器 41;剩余的高压物流 71 通过流量控制器 73,形成再循环物流 RC2,将其与反应器进料物流 RF2 组合并注入第二上游反应器 42。任选地,可以流量控制再循环物流 RC1 和 RC2(如果需要),分别直接进入反应器 41 和 42。

[0052] 本发明的另一实施方案示于图 3 中。在图 3 中,由于气态顶部物流在冷凝器 76 中冷凝,产生低压蒸汽 78。

[0053] 在图 3 中,将溶剂 51、乙烯 52 和任选的 α -烯烃 53 组合以产生反应器进料 RF1,将其注入反应器 61。通过管线 54 将催化剂注入反应器 61。任选地,可以将氢气 55 注入反应器 61。图 3 显示两个反应器,反应器 61 和反应器 62 的非限制性实例。反应器(一个或多个)的形状、设计或数目对本发明的成功不特别重要。例如,可以使用未搅拌或搅拌的球形、圆柱形或槽状容器,以及再循环回路反应器或管式反应器。另一实施方案在反应器 62 后添加一个或多个管式反应器。

[0054] 如图 3 中所示,也将新鲜进料注入反应器 62。将溶剂 56、乙烯 57 和任选的 α -烯烃 58 组合以产生反应器进料 RF2,将其注入反应器 62。通过管线 59 将催化剂注入反应器 62。任选地,可以将氢气 60 注入反应器 62。

[0055] 图 3 中显示的连续溶液聚合反应器 61 和 62 可以在宽范围的温度和压力内操作。例如,反应器温度的上限可以是 300°C,在一些情况下是 280°C,并且在其它情况下是 260°C;并且反应器温度的下限可以是 80°C,在一些情况下是 100°C,并且在其它情况下是 125°C。通常,反应器 62(第二反应器)在比反应器 61 稍微更高的温度下操作;例如反应器 62 通常比反应器 61 热 5°C -25°C。反应器停留时间通常小于 15 分钟并且在一些情况下小于 10 分钟。反应器 61 和 62 的操作压力可以在宽范围内改变。例如,反应器压力的上限可以是 45 MPa,在一些情况下是 30 MPa,并且在其它情况下是 20 MPa;并且反应器压力的下限可以是

3 MPa, 在一些情况下是 5 MPa, 并且在其它情况下是 7 MPa。

[0056] 图 3 中显示的连续溶液聚合反应器 61 和 62 产生物流 63, 其在单个液相溶液 (或两个液相) 中包含乙烯聚合物。物流 63 还可以包含未反应的乙烯、活性催化剂、去活化催化剂、任选的未反应的 α -烯烃、任选的未反应的氢气和轻馏分杂质。槽 64 包含在溶剂中溶解或成浆状的催化剂去活化剂; 合适的溶剂的非限制性实例包括线性或支化 C_5 - C_{12} 烷烃。催化剂去活化剂在本领域内是公知的, 非限制性实例包括胺; 羧酸的碱或碱土金属盐; 水; 水滑石; 醇和羧酸。通常, 催化剂去活化剂以需要基本使催化剂去活化和猝灭聚合反应的最小量添加。最小量的催化剂去活化剂使成本最小化和使工艺物流中存在的未反应的催化剂去活化剂的量最小化。

[0057] 将催化剂去活化剂注入所述方法产生去活化反应器溶液, 物流 65。将物流 65 通过压力降低装置 66、热交换器 67、压力降低装置 68 并进入 V/L 分离器 69。在进入 V/L 分离器之前, 去活化反应器溶液可以具有 300°C, 在一些情况下是 290°C, 并且在其它情况下是 280°C 的最高温度; 而在进入 V/L 分离器之前, 去活化反应器溶液的最低温度可以是 150°C, 在一些情况下是 200°C, 并且在其它情况下是 220°C。在进入 V/L 分离器之前, 去活化反应器溶液可以具有 40 MPa, 在一些情况下是 25 MPa, 并且在其它情况下是 15 MPa 的最高压力; 而最低压力可以是 1.5 MPa, 在一些情况下是 5 MPa, 并且在其它情况下是 6 MPa。

[0058] 在 V/L 分离器中形成两个物流: 底部物流 70, 其由富乙烯聚合物溶剂、去活化催化剂和任选的 α -烯烃组成; 和气态顶部物流 71, 其由乙烯、溶剂、低聚物、任选的 α -烯烃、任选的氢气和轻馏分杂质组成。V/L 分离器 69 可以在相对宽范围的温度和压力内操作。例如, V/L 分离器的最高操作温度可以是 300°C, 在一些情况下是 285°C, 并且在其它情况下是 270°C; 而 V/L 分离器的最低操作温度可以是 100°C, 在一些情况下是 140°C, 并且在其它情况下是 170°C。V/L 分离器的最高操作压力可以是 20 MPa, 在一些情况下是 10 MPa, 并且在其它情况下是 5 MPa; 而 V/L 分离器的最低操作压力可以是 1 MPa, 在一些情况下是 2 MPa, 并且在其它情况下是 3 MPa。

[0059] 如图 3 中所示, 分别使用流量控制器 72 和 73 将气态顶部物流 71 分成两个物流 FL1 和 FL2。通过物流 FL1 将不大于 40% 的气态顶部物流 71 送至蒸馏组列。剩余的气态顶部物流, 物流 FL2 流过卤化物去除塔 74 以除去例如有机氯化物和 HCl 的化合物。除去这样的卤化物的吸附剂的非限制性实例包括 AZ-300 吸附剂、PCL-100 吸附剂或 CLR-300 吸附剂; 这些吸附剂全部从 UOP LLD, A Honeywell Company, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, IL 可得。AZ-300 是改性的活性氧化铝和沸石分子筛吸收剂的均匀组合。PCL-100 和 CLR-300 是活性氧化铝吸收剂。包含 AZ-300、PCL-100 或 CLR-300 的卤化物去除塔可以或可以不是可再生的。经验丰富的技术人员将意识到气态顶部物流中卤化物的量取决于使用的催化剂体系 (下文讨论合适的催化剂体系)。例如, 在使用单位点催化剂体系的实施方案中, 卤化物去除塔 74 可以是任选的, 即不需要; 在另一使用 Ziegler-Natta 催化剂体系的实施方案中, 可以需要两个卤化物去除塔。在后者的情况下 (Ziegler-Natta 催化剂), 一个实施方案将是并联的卤化物去除塔 74a 和 74b (图 2 中未显示); 例如卤化物去除塔 74a 可以是在线的 (将物流 FL2 转化成物流 75), 而卤化物去除塔 74b 离线用于床的再生或替换用尽的不可再生介质。另一卤化物去除实施方案将是具有旁路管线 (图 3 中未显示) 的单个氯化物去除塔 74。更具体地, 在旁路模式中, 物流 FL2 改变线路通过旁路管线并直接流入物流

75,这允许卤化物去除塔 74 采用离线用于吸附剂的再生或替换用尽的不可再生吸附剂;在正常操作模式中,如图 3 中所示,物流 FL2 流过卤化物去除塔 74。

[0060] 无卤化物物流 75 通过再循环冷凝器 76,产生经冷凝的顶部物流 79。取决于设施操作情况,可以将经冷凝的顶部物流部分冷凝(即物流 79 可以包含经冷凝的液体和未冷凝的气体的混合物)。经冷凝的顶部物流 79 可以具有 180℃,在一些情况下是 170℃,并且在其它情况下是 160℃的最高温度;而经冷凝的顶部物流的最低温度可以是 145℃,在一些情况下是 150℃,并且在其它情况下是 155℃。经冷凝的顶部物流的最高压力可以是 5 MPa,在一些情况下是 4 MPa,并且在其它情况下是 3 MPa;而经冷凝的顶部物流的最低压力可以是 0.5 MPa,在一些情况下是 1 MPa,并且在其它情况下是 1.2 MPa。

[0061] 在图 3 中,由于物流 75 被冷凝,低压冷凝液 77 转化成低压蒸汽 78。在本实施方案中,溶液聚合方法产生比它可以消耗的更多的低压蒸汽;因此,溶液聚合设施成为能量的净输出方。

[0062] 经冷凝的(或大部分/部分经冷凝的)顶部物流 79 通过用于低聚物去除的装置 80,产生冷再循环物流 83。取决于操作情况,冷再循环物流可以具有 60℃,在一些情况下是 50℃,并且在其它情况下是 30℃的最高温度;而冷再循环物流的最低温度可以是 -25℃,在一些情况下是 -10℃,并且在其它情况下是 0℃。冷再循环物流的最高压力可以是 5 MPa,在一些情况下是 4 MPa,并且在其它情况下是 3 MPa;而冷再循环物流的最低压力可以是 0.5 MPa,在一些情况下是 1 MPa,并且在其它情况下是 1.2 MPa。

[0063] 如图 3 中所示,用于低聚物去除的装置的非限制性实例由两个并联的热交换器组成。并联配置允许热交换器的一个采用离线并用工艺溶剂冲洗以除去已经沉积在传热表面上的低聚物。例如,当热交换器 80a 在线(将物流 79 转化成物流 83)时,热交换器 80b 可以采用离线并用热工艺溶剂 81 冲洗。热冲洗溶解截留在热交换器 80b 中的低聚物,并且低聚物通过物流 82 离开用于低聚物去除的装置 80。用于热冲洗的溶剂的温度可以在宽范围内改变;例如最高溶剂温度可以是 300℃,在一些情况下是 270℃,并且在其它情况下是 240℃;而最低溶剂温度可以是 60℃,在一些情况下是 90℃,并且在其它情况下是 120℃。

[0064] 用于低聚物去除的装置的替代实施方案由至少两个并联的刮面式热交换器组成。并联配置允许刮面式热交换器的一个采用离线,旋转地刮去并用工艺溶剂冲洗以从溶液聚合方法除去低聚物。低聚物去除装置的替代实施方案包括分离塔;其中在塔底部移除低聚物或富低聚物物流(重质物),并且冷再循环物流 83 离开塔的顶部(轻质物)。低聚物去除装置的替代实施方案包括分离槽。分离槽(罐状容器)在分离槽的底部收集较重质、较小挥发性或较小溶解性的低聚物。可以从分离槽连续取出富低聚物物流,或者可以以间歇方式吹扫分离槽(如果必须)以除去低聚物。

[0065] 将冷再循环物流通过轻质物分离器 84,其中通过物流 85 将具有低沸点的轻馏分杂质从所述方法除去,并且形成经吹扫的再循环物流 86。轻馏分杂质的非限制性实例包括氢气、氮气、CO、CO₂、甲烷和乙烷。

[0066] 经吹扫的再循环物流流过液面控制器 87 并进入纯化步骤;其中除去水、CO、CO₂和氧化(例如脂肪酸、酮和醛)杂质。这样的杂质是潜在的催化剂毒物。如图 3 中所示,纯化步骤的非限制性实例包括至少两个纯化容器 88a 和 88b。并联配置允许纯化容器的一个保持在线(将物流 86 转化成物流 89)而另一纯化容器采用待再生的离线;如果不可再生,可

以替换用尽的吸附介质。从烃物流除去这样的杂质的吸附材料和方法对经验丰富的技术人员是公知的。合适的吸附剂的非限制性实例包括 AZ-300 ;Selexsorb CD 或 Selexsorb CDX。纯化物流 86 的替代的非限制性实例是至少两个纯化组列 (术语“组列”表示串联连接的多个纯化容器);其中每个组列包括至少三个包含以下吸附剂的纯化容器:吸附水的分子筛;吸附 CO₂ 的活性氧化铝 (例如 CG-731) 和氧化吸附材料 (例如 AZ-300 或 Selexsorb CD 或 Selexsorb CDX)。至少两个并联蒸馏组列允许一个纯化组列保持在线 (将物流 86 转化成物流 89) 而将另一个纯化组列再生,或替换离线纯化容器中的一种或多种吸附材料。如果在纯化步骤中除去催化剂去活化杂质,纯化容器的数目和使用的吸附剂对本发明的成功不特别重要。

[0067] 如图 3 中所示,通过纯化步骤 (容器 88a 和 / 或 88b) 后,形成经纯化的再循环物流 89。任选地,经纯化的再循环物流流过分析装置 90,在此测定物流 89 的化学组成。在再循环罐 91 中收集经纯化的再循环物流。取决于操作情况,再循环罐可以具有 60°C,在一些情况下是 50°C,并且在其它情况下是 30°C 的最高温度;而再循环罐的最低温度可以是 -25°C,在一些情况下是 -10°C,并且在其它情况下是 0°C。再循环罐的最高压力可以是 3 MPa,在一些情况下是 2 MPa,并且在其它情况下是 1 MPa;而再循环罐的最低压力可以是 0.1 MPa,在一些情况下是 0.2 MPa,并且在其它情况下是 0.3 MPa。

[0068] 如图 3 中所示,再循环罐 91 中的经纯化的再循环物流通过泵 92,形成高压再循环物流 93。高压再循环物流可以具有 120°C,在一些情况下是 80°C,并且在其它情况下是 60°C 的最高温度;而高压再循环物流的最低温度可以是 -20°C,在一些情况下是 -10°C,并且在其它情况下是 0°C。高压再循环物流的最高压力可以是 45 MPa,在一些情况下是 35 MPa,并且在其它情况下是 25 MPa;而高压再循环物流的最低压力可以是 3 MPa,在一些情况下是 4 MPa,并且在其它情况下是 6 MPa。

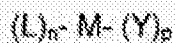
[0069] 使用一个或多个流量控制器将高压再循环物流分配至一个或多个上游反应器。图 3 举例说明显示两个上游反应器,反应器 61 和反应器 62 的非限制性实例。在图 3 中,0-100% 的高压再循环物流 93 通过流量控制器 94,形成再循环物流 RC1,将其与反应器进料物流 RF1 组合并注入第一上游反应器 61;剩余的高压物流 93 通过流量控制器 95,形成再循环物流 RC2,将其与反应器进料物流 RF2 组合并注入第二上游反应器 62。任选地,可以流量控制再循环物流 RC1 和 RC2 (如果需要),分别直接进入反应器 61 和 62。

[0070] 不特别限制适合用于本发明的催化剂。本发明可以使用能够在溶液方法中聚合烯烃的任何单位点催化剂 (SSC)、Ziegler-Natta 催化剂、铬催化剂或任何其它有机金属催化剂。通常,催化剂组分可以在工艺溶剂中预混合或作为单独物流进料至每个反应器。在一些情况下,可以需要预混合催化剂组分以在进入反应之前为催化剂组分提供反应时间。这样的“在线混合 (in-line mixing)”技术描述在以 DuPont Canada Inc 的名义的许多专利 (例如 1996 年 12 月 31 日颁布的美国专利 5,589,555) 中。

[0071] 术语“Ziegler-Natta 催化剂”对本领域技术人员是公知的并且在此用于表达它的常规含义。Ziegler-Natta 催化剂适合于在图 1 中通过管线 14 和 19,在图 2 中通过管线 34 和 39 和在图 3 中通过管线 54 和 59 注入。Ziegler-Natta 催化剂体系包含:至少一种过渡金属化合物,其中过渡金属选自周期表的第 3、4 或 5 族 (使用 IUPAC 命名法),非限制性实例包括 TiCl₄ 和钛醇盐 (Ti(OR₁)₄),其中 R₁ 是低级 C₁₋₄ 烷基基团;和有机铝组分,其

由 $(Al(X')_a(OR_2)_b(R_3)_c)$ 定义,其中 X' 是卤素 (halide) (优选氯), OR_2 是烷氧基或芳氧基基团; R_3 是烃基 (优选具有 1-10 个碳原子的烷基) 并且 a 、 b 或 c 各自是 0、1、2 或 3, 前提条件是 $a+b+c=3$ 和 $b+c=1$ 。如本领域技术人员将意识到的, 常规 Ziegler-Natta 催化剂通常并入额外组分。例如, 胺或镁化合物或烷基镁, 例如丁基乙基镁, 和卤化物来源 (其通常是氯化物, 例如叔丁基氯)。Ziegler-Natta 催化剂还可以包含电子给体, 例如醚, 例如四氢呋喃等。在引入反应器之前, 可以将这样的组分 (如果使用) 添加至其它催化剂组分或者可以直接添加至反应器。在引入反应器之前, Ziegler-Natta 催化剂还可以是“回火的 (tempered)” (即热处理的) (再次, 使用本领域技术人员公知的和出版在文献中的技术)。存在大量的公开这些催化剂和组分的技术, 并且添加顺序可以在宽范围内改变。

[0072] 单位点催化剂也是在图 1 中通过管线 14 和 19, 在图 2 中通过管线 34 和 39 或在图 3 中通过管线 54 和 59 注入的合适的催化剂。术语“单位点催化剂”表示生产可以或可以不包含长链分支的均相乙烯聚合物的催化剂体系。存在大量的公开单位点催化剂体系的技术, 非限制性实例包括下式的大位阻 (bulky) 配体单位点催化剂:



其中 M 选自 Ti、Zr 和 Hf; L 是单阴离子配体, 其独立地选自环戊二烯基型配体和大位阻杂原子配体, 所述大位阻杂原子配体一共包含不少于 5 个原子 (通常, 数字上其至少 20%, 优选至少 25% 是碳原子) 并且还包含至少一个选自硼、氮、氧、磷、硫和硅的杂原子; 所述大位阻杂原子配体 σ 或 π 键合至 M ; Y 独立地选自可活化配体; n 可以是 1-3; 并且 p 可以是 1-3, 前提条件是 $n+p$ 的和等于 M 的价态, 并且另外前提条件是两个 L 配体可以是桥接的。

[0073] 桥连基的非限制性实例包括包含至少一个通常称为二价部分的第 13-16 族原子的桥连基, 所述第 13-16 族原子例如但不限于至少一个碳、氧、氮、硅、硼、锆和锡原子或其组合。优选地, 桥连基包含碳、硅或锆原子, 最优选至少一个硅原子或至少一个碳原子。桥连基还可以包括取代基, 包括卤素。

[0074] 一些桥连基包括但不限于二价 C_{16} 烷基基团 (例如亚烷基基团, 例如亚乙基桥)、二价 C_{6-10} 芳基基团 (例如具有两个可用键合位置的苄基基团)、被一个或多个选自 C_{16} 烷基、 C_{6-10} 芳基的基团取代的硅或锆基团、未被取代或至多被一个或多个 C_{16} 烷基或 C_{6-10} 芳基基团全取代的膦或胺基团, 或烃基基团, 例如 C_{16} 烷基基团或 C_{6-10} 亚芳基 (例如二价芳基基团)、二价 C_{16} 醇盐基团 (例如 $-CH_2CHOHCH_2-$) 等。

[0075] 桥连基的甲硅烷基种类的示例是二甲基甲硅烷基、甲基苯基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、乙基苯基甲硅烷基或二苯基甲硅烷基化合物。最优选的桥接种类是二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、甲基苯基甲硅烷基桥接化合物。

[0076] 示例性的桥连基的烃基基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚苯基等, 优选亚甲基。

[0077] 示例性的桥连酰胺包括二甲基酰胺、二乙基酰胺、甲基乙基酰胺、二-叔-丁基酰胺、二异丙基酰胺等。

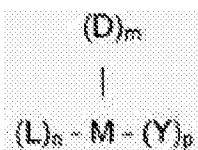
[0078] 术语“环戊二烯基”经常缩写为“Cp”, 表示在环内具有离域键, 并通常通过 η_5 键键合至活性催化剂位点, 通常是第 4 族金属 (M) 的 5-元碳环。环戊二烯基配体可以未被取代或至多被一个或多个选自 C_{1-10} 烃基基团, 其中烃基取代基未被取代或被一个或多个选

自卤素原子和 C_{14} 烷基基团的取代基进一步取代, 卤素原子、 C_{18} 烷氧基基团、 C_{610} 芳基或芳氧基基团、未被取代或被至多两个 C_{18} 烷基基团取代的酰胺基基团、未被取代或被至多两个 C_{18} 烷基基团取代的磷基 (phosphido) 基团、式 $-Si-(R)_3$ 的甲硅烷基基团, 其中每个 R 独立地选自氢、 C_{18} 烷基或烷氧基基团和 C_{610} 芳基或芳氧基基团, 和式 $-Ge-(R)_3$ 的锗基 (germyl) 基团, 其中 R 如上定义的取代基全取代。

[0079] 通常, 环戊二烯基型配体选自环戊二烯基基团、茛基基团和芴基基团, 其中所述基团未被取代或至多被一个或多个选自氟原子、氯原子、 C_{14} 烷基基团和未被取代或被一个或多个氟原子取代的苯基或苄基基团的取代基全取代。

[0080] 如果没有 L 配体是大位阻杂原子配体, 那么催化剂可以是双 -Cp 催化剂 (传统的茂金属) 或桥接约束的几何型 (bridged constrained geometry type) 催化剂或三 -Cp 催化剂。

[0081] 如果催化剂包含一个或多个大位阻杂原子配体, 催化剂将具有式:



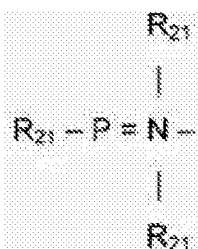
其中 M 是选自 Ti、Hf 和 Zr 的过渡金属; D 独立地是大位阻杂原子配体 (如下所述); L 是选自环戊二烯基型配体的单阴离子配体; Y 独立地选自可活化配体; m 是 1 或 2; n 是 0、1 或 2; p 是整数; 并且 $m+n+p$ 的和等于 M 的价态, 前提条件是当 m 是 2 时, D 可以是相同或不同的大位阻杂原子配体。

[0082] 例如, 催化剂可以是双 (膦亚胺) 或混合的钛、锆或钪的膦亚胺酮酰亚胺二氯化物络合物。或者, 催化剂可以包含一个膦亚胺配体或一个酮酰亚胺配体、一个“L”配体 (其最优选是环戊二烯基型配体) 和两个“Y”配体 (二者优选都是氯化物)。

[0083] 优选的金属 (M) 来自第 4 族 (特别是钛、钪或锆), 最优选钛。在一个实施方案中, 催化剂是最高氧化态的第 4 族金属络合物。

[0084] 大位阻杂原子配体 (D) 包括但不限于膦亚胺配体 (PI) 和酮酰亚胺 (酮亚胺) 配体。

[0085] 膦亚胺配体 (PI) 由下式定义:



其中每个 R_{21} 独立地选自氢原子、卤素原子、未被取代或被卤素原子进一步取代的 C_{120} , 优选 C_{110} 烃基基团、 C_{18} 烷氧基基团、 C_{610} 芳基或芳氧基基团、酰胺基基团、式 $-Si-(R_{22})_3$ 的甲硅烷基基团, 其中每个 R_{22} 独立地选自氢、 C_{18} 烷基或烷氧基基团和 C_{610} 芳基或芳氧基基团, 和式 $-Ge-(R_{22})_3$ 的锗基基团, 其中 R_{22} 如上定义。

[0086] 优选的膦亚胺是其中每个 R_{21} 是烃基基团, 优选 C_{16} 烃基基团的那些。

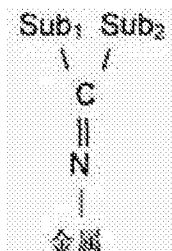
[0087] 合适的膦亚胺催化剂是第 4 族有机金属络合物, 其包含一个膦亚胺配体 (如上所

述) 和一个配体 L, 所述配体 L 是环戊二烯基型配体或杂原子配体。

[0088] 如在此所用的术语“酮酰亚胺配体”表示如下配体, 其

- (a) 通过金属-氮原子键键合至过渡金属;
- (b) 在氮原子上具有单个取代基(该单个取代基是双重键合至 N 原子的碳原子); 和
- (c) 具有键合至碳原子的两个取代基 Sub_1 和 Sub_2 (以下描述)。

[0089] 以下举例说明条件 a、b 和 c:



其中取代基 Sub_1 和 Sub_2 可以相同或不同并且可以通过桥连基进一步键合在一起形成环。示例性的取代基包括具有 1-20 个碳原子, 优选 3-6 个碳原子的烃基、甲硅烷基基团(如下所述)、酰胺基基团(如下所述)和磷基基团(如下所述)。出于成本和便利性的原因, 优选的是这些取代基都是烃基, 特别是简单的烷基并最优选叔丁基。

[0090] 合适的酮酰亚胺催化剂是第 4 族有机金属络合物, 其包含一个酮酰亚胺配体(如上所述) 和一个配体 L, 所述配体 L 是环戊二烯基型配体或杂原子配体。

[0091] 术语大位阻杂原子配体 (D) 不限于膦亚胺或酮酰亚胺配体, 并包括包含至少一个选自硼、氮、氧、磷、硫和硅的杂原子的配体。杂原子配体可以 σ 或 π 键合至金属。示例性的杂原子配体包括含硅杂原子配体、酰胺基配体、烷氧基配体、硼杂环配体和磷杂环戊二烯 (phosphole) 配体, 全部如下所述。

[0092] 含硅杂原子配体由式 $-(Y)SiR_xR_yR_z$ 定义, 其中 $-$ 表示至过渡金属的键, 并且 Y 是硫或氧。需要 Si 原子上的取代基, 即 R_x 、 R_y 或 R_z 以满足 Si 原子的成键轨道。使用任何具体取代基 R_x 、 R_y 或 R_z 对本发明的成功不特别重要。优选的是 R_x 、 R_y 和 R_z 的每个是 C_{1-2} 烃基基团(即甲基或乙基), 仅因为容易由市售的材料合成这样的材料。

[0093] 术语“酰胺基”意在表达它的宽的常规含义。因此, 这些配体的特征为 (a) 金属-氮键; 和 (b) 氮原子上存在两个取代基(其通常是简单的烷基或甲硅烷基基团)。

[0094] 术语“烷氧基”和“芳氧基”也意在表达它们的常规含义。因此, 这些配体的特征为 (a) 金属氧键; 和 (b) 存在键合至氧原子的烃基基团。烃基基团可以是 C_{1-10} 直链、支化或环状烷基基团或 C_{6-13} 芳族基团, 所述基团未被取代或被一个或多个 C_{1-4} 烷基基团进一步取代(例如 2, 6-二-叔丁基苯氧基)。

[0095] 硼杂环配体的特征为在闭环配体中存在硼原子。该定义包括在环中还包含氮原子的杂环配体。这些配体对烯烃聚合技术领域的技术人员是公知的并充分描述在文献中(参见例如美国专利 5, 637, 659、5, 554, 775 和其中引用的参考)。

[0096] 术语“磷杂环戊二烯”也意在表达它的常规含义。磷杂环戊二烯是在闭环中具有四个碳原子和一个磷原子的环状二烯基 (dienyl) 结构。最简单的磷杂环戊二烯是 C_4PH_4 (其与环中一个碳被磷替代的环戊二烯类似)。磷杂环戊二烯配体可以被例如 C_{1-20} 烃基基团(其可以任选地包含卤素取代基)、磷基基团、酰胺基基团或甲硅烷基或烷氧基基团取代。磷杂

环戊二烯配体也对烯烃聚合技术领域的技术人员是公知的并且描述在例如 Tosoh 的美国专利 5,434,116 (Sone) 中。

[0097] 本发明还考虑使用本领域还公知的铬催化剂。术语“铬催化剂”描述包含铬种类,例如甲硅烷基铬酸盐、氧化铬或金属氧化物载体,例如二氧化硅或氧化铝上的二茂铬(chromocene)的烯烃聚合催化剂。铬催化剂的合适的助催化剂在本领域内是公知的,非限制性实例包括三烷基铝、烷基铝氧烷、二烷氧基烷基铝化合物等。

实施例

[0098] 现在将通过以下非限制性实施例对本发明进行举例说明。使用从 AspenTech 可得的 Aspen Plus v7.1 and v7.2 计算机软件进行本发明的实施方案的计算机模拟。使用第二软件程序 VLXE,来自 VLXE 公司的基于 Excel 的热力学程序作为补充程序。AspenTech 的 Aspen Simulation Workbook 程序用于编程 Excel 与 Aspen 软件之间的数据交换。

[0099] Aspen Plus 和 VLXE 用于将从反应器出口通过蒸馏和回收的部分设施建模,但不包括聚合物完工操作。从设施数据历史(historian)、取样和现场仪表收集大量数据,并将其用于基准测试(benchmark) Aspen Plus/VLXE 模型以开发稳定状态的基础工况模型,所述基础工况模型准确模拟建模的部分设施的典型工艺条件。对于基础工况,图 1,计算能量消耗。这通过将由所有分立用户以低压蒸汽(kW)(下文为 LP 蒸汽)、高压蒸汽(kW)(下文为 HP 蒸汽)和功率(kW)形式消耗的能量加和来完成。用户包括所有主要能量消耗者,例如热交换器、泵和空气冷却器风扇等。然后修改基础工况模拟模型以模拟图 2 和 3 中显示的本发明性实施方案。

[0100] 图 2 中显示的实施方案包括将气态顶部物流 51 部分再循环回到上游反应器。图 3 中显示的实施方案包括将气态顶部物流 71 部分再循环至上游反应器以及在再循环冷凝器 76 中产生低压蒸汽 78。对于图 2 和 3 中显示的两个实施方案,如之前计算对每个公用工程(LP 蒸汽、HP 蒸汽和功率)的能量消耗(kW),其通过加和模型范围内的各种用户。

[0101] 来自 V/L 分离器的气态顶部物流的再循环而没有 LP 蒸汽产生导致所有用户降低的能量消耗,其由于降低的至蒸馏的流动。表 1 总结了该节约。具体地,在图 2 中显示的实施方案中,对于 80%再循环的工况,其中将 80%的气态顶部物流 51 再循环至上游反应器,剩余物通过物流 FL1 送至蒸馏。在本实施方案中,能量降低为:LP 蒸汽使用降低 20%;HP 蒸汽使用降低 44%;和功率使用降低 65%。表 1 记载通过每个路线的流动,作为最大可能流动的百分数。

[0102] 表 1 还总结了图 3 中显示的实施方案节约的能量;其中将 80%的气态顶部物流 71 再循环至上游反应器,并且由于气态顶部物流在再循环冷凝器 76 中冷凝产生低压蒸汽。相对于图 1(基础工况),由于降低的蒸馏负荷和 LP 蒸汽产生,由图 3 中显示的实施方案消耗的能量降低。此外,连续溶液聚合设施成为 LP 蒸汽的净输出方。换言之,产生并输出 LP 蒸汽,导致该公用工程的净生产。如表 1 中所示,该实施方案的能量降低如下:LP 蒸汽使用降低 201%(表示产生基础工况中使用的大约两倍的蒸汽);HP 蒸汽使用降低 44%;和功率使用降低 64%。表 1 记载通过每个路线的流动,作为最大可能流动的百分数。

[0103] 由图 3 中显示的实施方案产生的部分 LP 蒸汽可以在没有包括在模型包(modeling envelope)内的溶液聚乙烯设施操作内使用。模拟显示约三分之一至二分之一的图 3 实施

方案中产生的 LP 蒸汽可以在溶液聚乙烯设施内使用 ; 剩余的低压蒸汽可以输出至联合设施内的其它石油化工操作。

[0104] 表 1

相对于基础工况图 1, 图 2 和 3 中显示的本发明性实施方案中的工艺流动和节约的能量

	基础工况 (图1)	再循环 (图2)	具有低压蒸汽产生的再循环 (图3)
工艺流动	通过该路线的最大流动的%		
FL1	100%	20%	20%
FL2	0%	80%	80%
RC1	0%	0-100%	0-100%
RC2	0%	0-100%	0-100%
RF1	100%	20%	20%
RF2	100%	20%	20%
能量节约	节约的能量(kW)的%		
LP蒸汽	0%	20%	201%
HP蒸汽	0%	44%	44%
功率	0%	65%	64%

[0105] 工业应用

本发明的工业应用是消耗较少能量的连续溶液聚合方法 ; 因此, 降低生产可变成本并且由于降低了温室气体排放对环境有益。

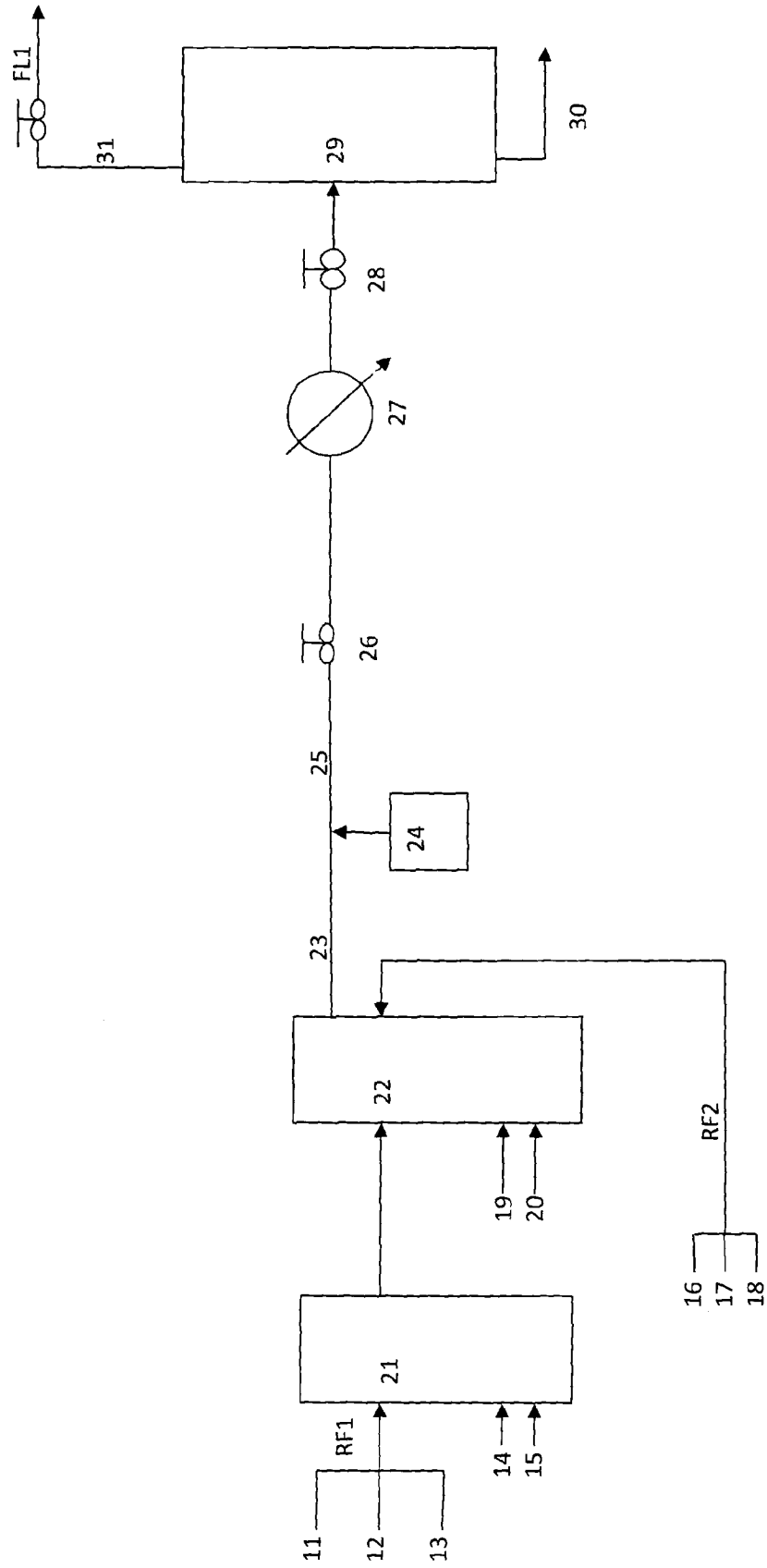


图 1

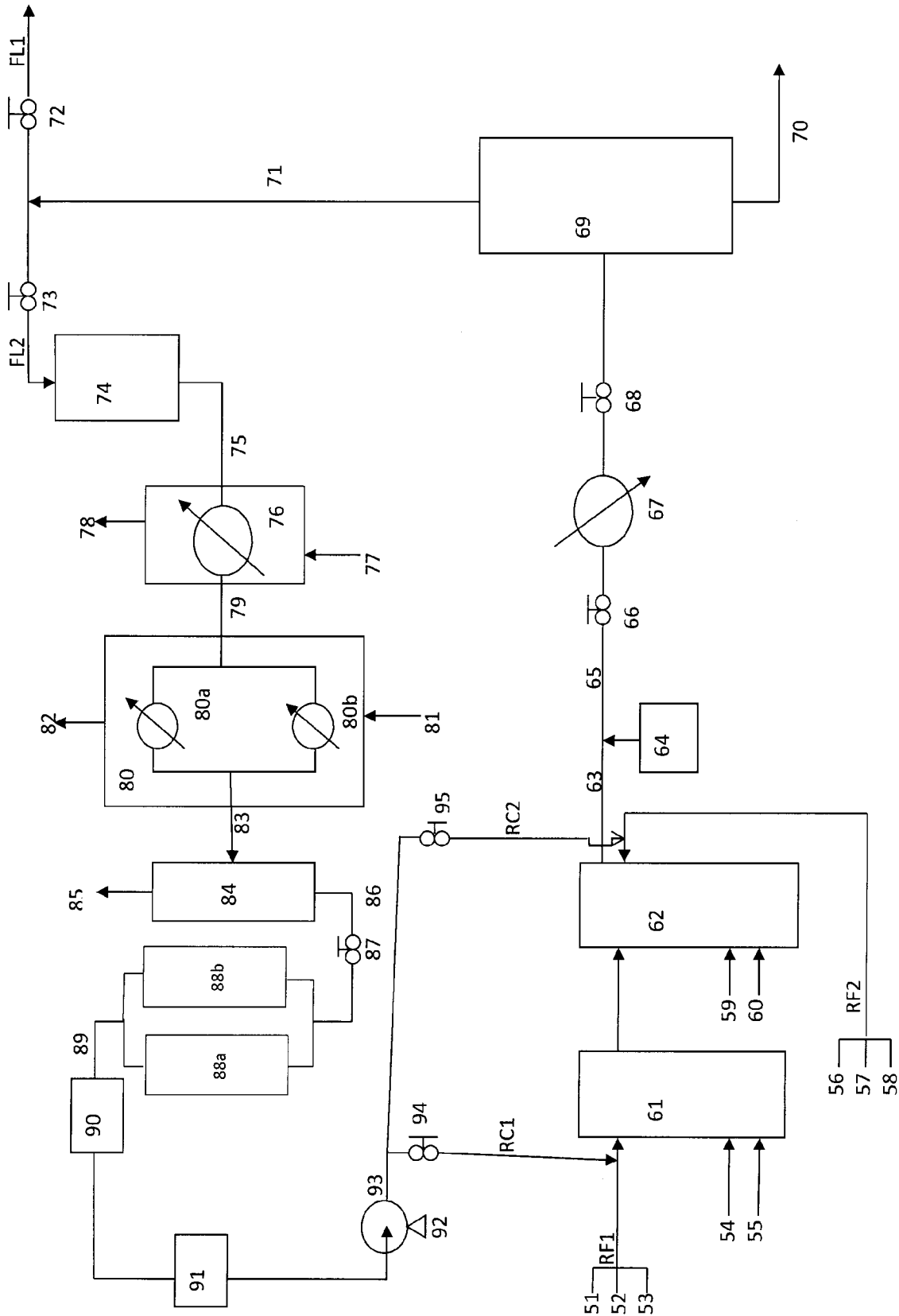


图 3