



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007199 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 200980113379. 4

(22) 申请日 2009. 04. 16

(30) 优先权数据

61/124, 482 2008. 04. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/002368 2009. 04. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/145851 EN 2009. 12. 03

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 罗纳德·S·艾辛格

大卫·M·盖尼斯

(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 夏正东

(51) Int. Cl.

C10G 25/05 (2006. 01)

B01D 15/00 (2006. 01)

B01J 23/72 (2006. 01)

C07C 7/148 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5446232 A, 1995. 08. 29, 第 1 栏第
7-8, 37-46, 53-60 行, 第 2 栏第 26-41, 51-59 行,
第 3 栏第 2-17 行, 图 1.

US 5446232 A, 1995. 08. 29, 第 1 栏第
7-8, 37-46, 53-60 行, 第 2 栏第 26-41, 51-59 行,
第 3 栏第 2-17 行, 图 1.

US 4765808 A, 1988. 08. 23, 第 1 栏第 23-38
行, 第 2 栏第 25-26, 38-41 行.

US 6987152 B1, 2006. 01. 17, 第 3 栏第 9-34
行, 第 4 栏第 15-64 行.

GB 907158 A, 1962. 10. 03, 第 1 页第 11 行,
第 2 页第 99-111 行.

US 6278033 B1, 2001. 08. 21, 第 1 栏第 13 行,
第 3 栏第 31-34 行, 第 6 栏第 6-64 行.

CN 1681583 A, 2005. 10. 12, 全文.

US 2837587 A, 1958. 06. 03, 全文.

审查员 袁凡

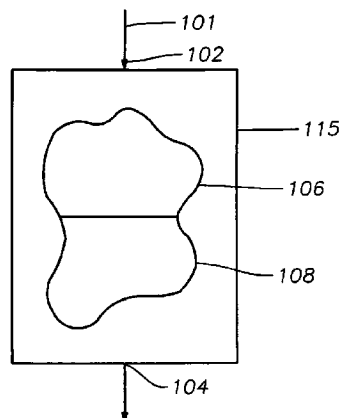
权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

从物料流体中去除杂质的系统和方法

(57) 摘要

本发明提供了一种从物料流体中去除杂质的系统和方法。方法通常包括：在单个容器中：使通过该容器的所述物料流体与铜基材料接触，从而从所述物料流体中去除氧气；以及使通过该容器的所述物料流体与吸附剂接触，从而从所述物料流体中去除水、二氧化碳和经氧化的烃类中的至少一种。



1. 一种从到聚合工艺的物料流体中去除杂质的方法,所述物料流体主要包含烃类,并且所述方法包括:

在单个容器中使所述物料流体与下述物料接触:

用于从所述物料流体中去除氧气的铜基材料;以及

用于从所述物料流体中去除水、二氧化碳和经氧化的烃类中的一种或多种的多种吸附剂,其中,在至少两个阶段中的所述吸附剂是不同的;和

然后在聚合工艺中使用纯化的物料流体以生产聚合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述接触在环境温度下进行,其中所述环境温度是 0°C 至 35°C。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述吸附剂去除二氧化碳和经氧化的烃类,并且该方法进一步包含除水吸附剂。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述物料流体通过多个氧化态的所述铜基材料。

5. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法,其中,所述吸附剂中的至少一种是分子筛,以及其他吸附剂中的至少一种是矾土基吸附剂。

6. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法,其中,所述吸附剂包括分子筛和矾土基吸附剂。

7. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述物料流体在接触所述矾土基吸附剂之前接触所述分子筛。

8. 如权利要求 1 所述的方法,进一步包括,向所述物料流体中添加氧气,以提高所述物料流体中氧气与一氧化碳的摩尔比。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述物料流体包含烯烃。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述物料流体包含乙烯。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述铜基材料是氧化铜催化剂。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述多种吸附剂在所述单个容器中存在于多个单独的层中或者混合在一起。

从物料流体中去除杂质的系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 4 月 17 日递交的美国申请 61/124,482 的优先权,该申请公开的内容通过引用全文插入。

技术领域

[0003] 本发明一般性地涉及从物料流体中去除杂质,诸如从聚烯烃物料流中去除杂质。具体地,本发明涉及在室温下单个容器中从物料流体中去除一氧化碳、二氧化碳、氧气和/或水。

背景技术

[0004] 新型的聚合催化剂具有独一无二的能力,其生产的聚合物具有以前从未获得的产品性质。这些聚合催化剂通常昂贵且对物料流中的杂质非常敏感。物料流中的杂质使聚合催化剂中毒,或者以其他方式影响聚合催化剂,从而显著降低该催化剂的活性和性能。因此,杂质的存在会大幅提高生产成本,并且对产品质量不利。因此,需要一种成本有效的方式在聚合之前去除物料流中的杂质。

[0005] 用于聚合烯烃(例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯等)的工艺通常使用对聚合物料流中的毒素敏感的高活性催化剂。使催化剂的活性降低或者在聚合工艺中引起操作问题的常见毒素包括氧气(O_2)和一氧化碳(CO)。各种氧化态的铜(Cu)(特别是氧化铜CuO)可将一氧化碳催化氧化成二氧化碳(CO_2)从而去除某些毒素(诸如一氧化碳)。然而,为了有效去除一氧化碳,氧化铜氧化一氧化碳的反应通常在远远高于环境温度的温度下进行。例如,Katz, Morris 在 *Advances in Catalysis*, vol. V, p. 177 (1953) 中的综述“Heterogeneous Oxidation of Carbon Monoxide”指出:自发的氧化铜氧化一氧化碳的反应直到约 200°C (392 °F) 才会发生。

[0006] 为了从烯烃物料中有效去除催化剂毒素,纯化工艺可能需要加热并冷却该物料烯烃,因而消耗了大量能源来处理物料烯烃。例如,反应器系统可能接收处于接近环境温度,例如约 0°C (32 °F) 至约 35°C (95 °F),的烯烃。烯烃纯化生产线可以包括单独的用于去除氧气和一氧化碳的阶段以及后续的用于去除水和二氧化碳的具有吸附床的容器。氧气和一氧化碳的去除床通常在约 100°C (212 °F) 或更高温度下操作,而吸附床通常在环境温度下操作。这意味着,在氧气去除之前,首先必须将物料烯烃加热至 100°C (212 °F) 或更高,然后在与吸附床接触之前再将其冷却到接近环境温度。

[0007] 公知的用于去除一氧化碳的一种催化剂是氧化铜和二氧化锰的混合物,其被称为霍加拉特(hopcalite)。据称,一些霍加拉特催化剂在低至 -20°C (-4 °F) 的环境温度下通过反应从干燥空气中去除一氧化碳。美国专利 2,837,587 讨论了采用霍加拉特在约 10°C (50 °F) 至约 90°C (194 °F) 下和高达 1000h⁻¹ 的空速(space velocity) 下从烯烃和氢气的混合物中去除一氧化碳的方法。然而,霍加拉特可以使一些烯烃(诸如乙烯)氢化,这对一些聚烯烃聚合工艺来说不太好。

[0008] 美国专利 5,907,076 公开了一种在低至 40℃ 的温度下使包含在烃流中的氢和一氧化碳发生氧化的氧化铜催化剂。’076 专利的实例表明,氧化温度为 104℃ (219 °F) 。’076 专利列出了多种操作方式。在一种操作方式中,一氧化碳与低于化学计量的氧气发生反应,从而导致几乎没有氧气通过去除床,但有些一氧化碳通过去除床。在随后的步骤中,剩余的一氧化碳通过如下除去:使一氧化碳和水在单独的金属氧化物催化剂上反应,从而形成二氧化碳。在另一种操作方式中,采用氧化铜催化剂使一氧化碳与 100 至 500% 化学计量的氧气进行反应,从而去除物流中的一氧化碳,但这导致氧气通过去除床。

[0009] 欧洲专利 0 966 508 A 讨论了一种包含至少两个用于去除烯烃流中的杂质(例如氧气)的步骤的方法。第一个步骤教导了,使用含有银和钯的氢化催化剂对氧气和其它杂质进行氢化。第二个步骤教导了,采用铜/氧化铜催化剂使氧气与一氧化碳进行氧化反应从而去除至少部分残余的氧气。该专利公开的内容教导了,在一氧化碳和氧气的反应期间,温度应当为至少 15℃ (59 °F),优选为 40℃ (104 °F) 或更高。

[0010] 其它背景技术文献包括美国专利号 3,676,516、4,025,321、4,233,038、4,784,672、5,157,204、5,447,558、6,069,288、6,124,517、6,168,769、6,680,419、6,987,152、7,314,965 ;U. S. 申请号 2003/0105376、2003/0105379、2003/0200866、2004/0045434 和 WO 2006/076096。

发明内容

[0011] 在一类实施方式中,本发明提供了一种从主要包含烃类的物料流体中去除杂质的方法,该方法在一个通用的实施方式中提供。该方法包括:在单个容器中,使通过该容器的物料流体与铜基材料接触,从而从所述物料流体中去除氧气和一氧化碳;然后使通过该容器的物料流体与吸附剂接触,从而从所述物料流体中去除水、二氧化碳和经氧化的烃类中的至少一种或多种。作为选项,可以向物料流体中添加额外的氧气,以协助一氧化碳的去除。

[0012] 在另一类实施方式中,本发明提供了一种从主要包含烃类的物料流体中去除杂质的系统,该系统在另一个通用的实施方式中提供。所述系统包括具有入口和出口的容器;在所述容器中的铜基材料,该铜基材料被用于从通过入口进入该容器的物料流体中去除氧气;和在所述容器中的吸附剂,该吸附剂被用于从通过该容器的物料流体中去除水、二氧化碳和经氧化的烃类中的至少一种。

[0013] 在另一类实施方式中,本发明提供了一种使从主要包含烃类的物料流体中去除杂质的系统再生的方法,该方法在另一通用的实施方式中提供。该方法包括:使在单个容器中的被氧化的铜基材料和吸附剂与被加热至高于环境温度的第一温度的惰性气体接触以去除吸附到其上的烃类;向所述经加热的惰性气体中添加还原剂以还原所述铜基材料;增加被添加到与所述铜基材料和所述吸附剂接触的被加热惰性气体中的还原剂的浓度;将所述惰性气体和所述还原剂加热至高于所述第一温度的第二温度;以及使所述铜基材料和所述吸附剂与所述惰性气体和所述还原剂在所述第二温度下接触。

[0014] 在还要另一类实施方式中,本发明提供了一种从主要包含不含碳气体(a non-carbonaceous gas)的物料流体中去除杂质的方法,该方法在一个通用实施方式中提供。该方法包括:在单个容器中,使通过该容器的物料流体与铜基材料接触,从而从所述物

料流体中去除氧气;然后使通过该容器的物料流体与吸附剂接触,从而从所述物料流体中去除水和二氧化碳中的至少一种。

附图说明

[0015] 图 1 是根据一个实施方式从物料流体中去除杂质的系统的示意图。

[0016] 图 2 是根据一个实施方式在单个容器中从物料流体中去除杂质的系统的示意图。

[0017] 图 3 是对于 4000h^{-1} 和 2000h^{-1} 的空速为获得 96% 的一氧化碳去除率, O_2/CO 比与温度的关系图。

[0018] 图 4 是根据一个实施方式从物料流体中去除杂质的方法的流程图。

[0019] 图 5 是根据一个实施方式使从物料流体中去除杂质的系统再生的方法的流程图。

具体实施方式

[0020] 在公开和描述本发明的化合物、组分、组合物、装置、软件、硬件、设备、结构、图表、系统和 / 或方法以前,应当理解到,除非另有声明,否则本发明并不局限于特定化合物、组分、组合物、装置、软件、硬件、设备、结构、图表、系统和 / 或方法等等,这些可以变化,除非另有声明。还应当理解到,本文所用术语仅仅为了描述具体实施方式的目的,并非意欲限定。

[0021] 还必须注意到,在本说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一”、“一个”和“该”也涵盖复数对象,除非另有声明。

[0022] 一般而言,本文中公开的实施方式涉及一种在单个容器中从主要包含烃类的物料流体中去除杂质的方法。例如,本文中公开的实施方式涉及在单个容器中从供给到聚合工艺的物料流体中去除一氧化碳、二氧化碳、氧气和水的系统和方法,而该物料流体接近或在环境温度。

[0023] 其他通用实施方式包括使从物料流体中去除杂质的系统再生的方法。本文中的实施方式还涉及使能够在单个容器中从物料流体中进行上述杂质去除的系统再生的方法。

[0024] 本文使用的术语“杂质”指会降低聚合催化剂的活性或者会对烯烃聚合工艺造成不利影响的组分或化合物。示例性的杂质包括,但不限于,氧气、一氧化碳、二氧化碳、具有含氧官能团的烃类(诸如醇、醛、酮、有机酸、一些酯和过氧化物)、水、含硫化合物和腈。示例性的含硫化合物包括,但不限于,硫化氢、羰基硫化物和具有通式 R-SH 的硫醇,其中 R 是具有 1 至 20 个碳原子的烷基。

[0025] 本文使用的术语“物料流体”指原料,其既可以为气相也可以为液相。例如,上述原料当如本文所述纯化后可选被储存,稍后用在生产聚合物产物的聚合工艺等中。例如,物料流体可以包括任何烯烃单体,其包括被取代的和未被取代的具有 2-10 个碳原子的烯烃,诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、苯乙烯及其衍生物和混合物。该物料流体还可以包含气流或主要由气流组成,所述气流诸如为氮气或氢气等。该物料流体进一步可以包含一种或多种非反应烷烃,它们在聚合工艺中可凝结(condensable)以去除反应热。示例性的非反应烷烃包括,但不限于,丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、其异构体及其衍生物。

[0026] 本文使用的术语“填充床”指用于杂质去除的材料(即“纯化材料”)床,该床被

布置在容器中。填充床可以包含一种或多种催化剂、吸收剂、吸附剂、反应物及其任意组合。填充床可以包含在单个容器（例如垂直额定压力容器）中或者可以分放在两个或更多个连续容器之间。而且，单个容器中的填充床还可以包含一层以上的纯化材料。术语“单个填充床”指一种纯化材料在填充床中的连续床层。换句话说，物料流体在一系列纯化步骤中仅在一个步骤中通过纯化材料。术语“单个填充床”还包括两个或更多个并联布置的含有相同纯化材料的填充床。

[0027] 本文使用的术语“吸附剂”指吸附杂质的单一纯化材料，或者吸附杂质的两种或更多种不同的纯化材料。

[0028] 本文使用的术语“空速”（SV）指流体在标准条件下通过填充床的体积流速与该填充床体积的商。标准条件是 1 个大气压和 21℃（70 °F）的温度。本文中的所有 SV 数值都以 h^{-1} （小时的倒数）为单位。

[0029] 本文使用的术语“环境温度”，除非另有声明，指任何物理或化学事件会发生的环境的温度。本文使用的术语“在”或者“接近”环境温度，除非另有声明，指会发生任何物理或化学事件的环境的温度加減 10℃或者加減 5℃或者加減 3℃或者加減 2℃或者加減 1℃。环境温度的典型范围介于约 0℃（32 °F）和约 40℃（104 °F）之间，但是环境温度可以包括比该范围更高或更低的温度。

[0030] 本文表达的所有浓度是每百万体积份（ppmv）的浓度，除非另有声明。

[0031] 令人惊讶地发现，在氧气与一氧化碳的存在下使物料流体流通过经还原的铜基材料，然后使物料流体流通过吸附剂，可以在单个容器中从物料流体流中去除一氧化碳、氧气、经氧化的烃类和水，同时该物流在低于约 40℃（104 °F）的温度下。特别惊人的发现是：通过该方法在单个容器中、在低于约 40℃（104 °F）的温度下可以将一氧化碳、氧气和水去除至低于约 0.2 体积 ppm 的水平。最惊人的是，在该容器中的所有纯化材料可以在单独的一组条件下再生。

[0032] 在一个通用实施方式中，在单个容器中从主要包含烃类的物料流体中去除杂质的方法包括：使通过该容器的物料流体与用于从所述物料流体中去除氧气的铜基材料接触，该物料流体主要包含烃类；然后使通过该容器的物料流体与吸附剂接触，所述吸附剂用于去除水、二氧化碳和经氧化的烃类中的至少一种。

[0033] 在另一个通用实施方式中，从主要包含烃类的物料流体中去除杂质的系统包括：具有入口和出口的容器；在所述容器中的铜基材料，该铜基材料用于从通过入口进入该容器的物料流体中去除氧气；和在所述容器中的吸附剂，该吸附剂用于从通过该容器的物料流体中去除水、二氧化碳和经氧化的烃类中的至少一种。

[0034] 在另一通用实施方式中，使从主要包含烃类的物料流体中去除杂质的单个容器系统再生的方法包括：使在单个容器中的被氧化的铜基材料和吸附剂与被加热至高于环境温度的第一温度的惰性气体接触以去除吸附到其上的烃类；向所述经加热的惰性气体中添加还原剂以还原所述铜基材料；增加被添加到与所述铜基材料和所述吸附剂接触的被加热惰性气体中的还原剂的浓度；将所述惰性气体和所述还原剂加热至高于所述第一温度的第二温度；以及使所述铜基材料和所述吸附剂与所述惰性气体和所述还原剂在所述第二温度下接触。

[0035] 物料流体的纯化

[0036] 物料流体的纯化在单个容器中、在环境温度下实施。这在以前是不可行的。

[0037] 气相聚乙烯反应器用乙烯的标准纯化可能需要去除氧气、一氧化碳、水、二氧化碳和 / 或经氧化的烃类。可以利用本文的教导在单个容器中从乙烯中去除这些杂质中的每一种。

[0038] 图 1 示意性地描述了根据一个通用实施方式用于去除杂质的示例性纯化系统,其包括具有入口 102 和出口 104 的容器 115。铜基材料 106 位于容器 115 中,该铜基材料被用于从通过入口 102 进入该容器的物料流体 101 中去除氧气。容器 115 中的吸附剂 108 从通过该容器 115 的物料流体中去除水、二氧化碳和经氧化的烃类中的至少一种。使用中,物料流体通过容器,并与容器 115 中的铜基材料 106 和吸附剂 108 接触。适当地,铜基材料 106 和吸附剂 108 可以如本文所述再生。

[0039] 在示例性的实施方式中,如图 2 所示,纯化区段 130 包括单个容器 115,以从物料流体 101 中去除一种或多种诸如氧气、一氧化碳、二氧化碳和 / 或水的杂质。在这个通用实施方式中,单个容器 115 可以包含一层或多层纯化材料层 132a-d,它们各自从物料流体 101 中去除一种或多种杂质,诸如一氧化碳、氧气和水。相应地,每层可以包含不同的材料。例如,第一层可以包含铜基材料,第二层可以包含分子筛,一层可以包含矾土基吸附剂。而且,一些层可以包含纯化材料的混合物。

[0040] 在图 2 中,可选存在以与区段 130 并联方式安放的完全相同的纯化区段。该区段在区段 130 进行再生时投入使用。

[0041] 因为杂质可以在或接近环境温度下除去,所以图 2 的实施方式不需要预加热器和后冷却器,但是可以存在这些装置。

[0042] 参照图 2,可选的纯度分析仪 119 和 125 测量存在于单个容器 115 上游和下游的流体中的杂质量。

[0043] 由于以下更详细地解释理由,可以将含氧流体 103(其流速通过调节流量控制阀 123 控制)添加到单个容器 115 的上游,或者通过一个或多个注射口将其直接注射到单个容器 115 中。

[0044] 参照图 1-2,物料流体 101 可以包含一氧化碳和一种或多种额外的杂质,诸如氧气和水,这些物质的含量超过聚合催化剂的容忍水平。在纯化区段 130 中去除一氧化碳和其他杂质。例如,物料流体 101 可以包含大于约 0.2 每百万体积份 (ppmv) 的一氧化碳、0.1ppmv 的氧气和 0.3ppmv 的水。在一个或多个实施方式中,物料流体 101 可以包含大于 1.0ppmv 的一氧化碳、0.5ppmv 的氧气和 0.5ppmv 的水。在其他实施方式中,物料流体 101 可以包含约 0.2ppmv 至约 10ppmv 的一氧化碳、约 0.1 至约 10ppmv 的氧气和约 0.3ppmv 至约 10ppmv 的水。

[0045] 从物料流体中去除一氧化碳和氧气

[0046] 在一种方法中,可以利用分散的铜基材料诸如 UT-2000™(如下描述)在环境温度下从物料流体中去除氧气。可以采用相同的材料通过与氧气的催化氧化去除一氧化碳。如果物料流体中没有足够化学计量过量的氧气以实现一氧化碳到二氧化碳的反应,那么可以向物料流体中添加氧气。

[0047] 参照图 2,一类实施方式涉及一种通过如下步骤从物料流体中去除一氧化碳和氧气的方法:提供含有氧气和一氧化碳的物料流体 101;测量所述物料流体 101 中的氧气浓度

和一氧化碳浓度；将含氧流体 103 与所述物料流体 101 合并，从而形成反应流体 105，其中，控制与所述物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量，从而使反应流体 105 中的 O_2/CO 摩尔比高于约 0.5 : 1；并且在低于约 40°C (104 °F) 的操作温度下使所述反应流体 105 通过经还原的铜基材料，从而形成纯化流体 107，其中，包含在所述反应流体 105 中的氧气和一氧化碳在所述经还原的铜基材料的存在下进行反应，从而形成二氧化碳。

[0048] 在一个特别优选的实施方式中，铜基材料可以是氧化铜催化剂，诸如 UT-2000™，其可得自 Univation Technologies, LLC (Houston, TX)。

[0049] 在任意实施方式中，其他示例性的铜基材料包括氧化铜催化剂，诸如 POLYMAX 301 和 POLYMAX 302 催化剂，它们可商购自 Süd-Chemie AG (Louisville, Kentucky)。

[0050] 可以使用的其他氧化铜材料包括由 BASF Corp. (Florham Park, New Jersey) 销售的 R3-11、R3-15 和 R3-16

[0051] 通过在接近环境的温度下去除一氧化碳和氧气，实现了明显的投资效益并节省了能源。例如，可以省略预加热器和后冷却器，这节省了投资和操作费用。此外，根据一个实施方式，用于在单个催化床或容器中去除一氧化碳和氧气的方法进一步节省了与额外的催化床或容器相关的投资和操作费用。在其他实施方式中，可以在低于约 35°C (95 °F)、低于约 30°C (86 °F) 的温度下，或者在介于约 0°C (32 °F) 至 40°C (104 °F) 之间的温度下去除所述一氧化碳和氧气。在其它实施方式中，可以在介于约 0°C (32 °F) 至 30°C (86 °F) 的温度下去除所述一氧化碳和氧气。

[0052] 在本发明的一些实施方式中，含氧流体 103 可以与物料流体 101 组合，从而形成具有本发明所需足够氧气的反应流体 105。含氧流体 103 可以与物料流体 101 在所述第一填充床 115 上游组合，从而形成反应流体 105。或者，可以通过位于反应区内的一个或多个氧气注射点（未示出）将含氧流体 103 引入填充床的反应区内。含氧流体 103 可以是氧气或者可与本方法相容的任何含氧流体 103。

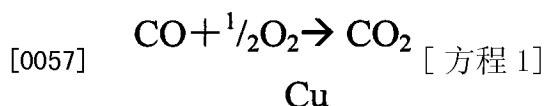
[0053] 在一些实施方式中，可以通过控制含氧流体 103 的流量来控制与物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量。可以通过如下步骤确定含氧流体 103 的需要流量：首先测量物料流体 101、反应流体 105、纯化流体 107（例如聚合物料）的流速（前提是：所选择的物流反映了反应流体 105 通过第一填充床 115 的流速）；然后利用物料流体 101 或反应流体 105 中的氧气浓度和一氧化碳浓度的测量结果来确定在添加含氧流体 103 处上游的 O_2/CO 摩尔比。然后，可以确定为了使反应流体 105 实现所需 O_2/CO 比而所加含氧流体 103 的流速。在一类可供选择的实施方式中，可以在下游测量氧气的浓度和一氧化碳的浓度。向物料流体 101 中添加少量氧气的一个手段是：供给被加压至足够压力的干燥仪表气源。可能需要流量控制阀 123、用于控制气流的量的逻辑装置和适当的安全设备。在一些实施方式中，反应流体 105 中的 O_2/CO 摩尔比可以大于 0.5 : 1 的 O_2/CO 比。

[0054] 可以例如通过在线物料纯度分析仪 119 实时测量物料流体 101 或反应流体 105 中的氧气量（如果有的话）和一氧化碳量，然后物料流体 101 或反应流体 105 与填充床 115 接触（图 2 中所示的分析仪从物料流体中取样）。在线物料纯度分析仪 119 可以是任意分析仪或是一个以上分析仪的组合，它们能够测量可以在物料流体中发现的氧气和一氧化碳的水平。例如，可以利用带有火焰离子化检测器和甲烷转化器的气相色谱仪定期（例如约每 2 至 15 分钟）对物料流体 101 中的一氧化碳进行分析。用于分析物料流体 101 中的氧

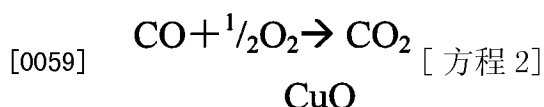
气的分析仪例子包括 Delta F NANO Trace II 和 Teledyne Ultra Trace 3000, 它们能够测量气相中低至 0.001ppmv 的氧气, 并且可商购。

[0055] 然后, 反应流体 105 可以在低于约 40°C (104 °F) 的操作温度下通过包含在第一填充床 115 中的经还原的铜基材料, 从而形成纯化流体 107。包含在反应流体 105 中的氧气和一氧化碳在经还原的铜基材料的存在下进行反应, 从而形成二氧化碳。在其它实施方式中, 反应流体 105 可以在低于约 35°C (95 °F)、低于约 30°C (86 °F) 的操作温度下, 或者在介于约 0°C (32 °F) 至 40°C (104 °F) 的操作温度下通过经还原的铜基材料。在其它实施方式中, 反应流体 105 可以在介于约 0°C (32 °F) 至约 30°C (86 °F) 的操作温度下通过经还原的铜基材料。

[0056] 反应流体 105 中的氧气和一氧化碳可以在第一填充床 115 中的经还原的铜基材料的存在下进行反应, 从而形成二氧化碳, 这样从反应流体 105 中去除了氧气和一氧化碳, 从而形成从所述填充床 115 排出的纯化流体 107。并未受缚于一个特定理论, 我们相信可以发生如下反应:



[0058] 我们相信, 只要存在金属铜并且存在氧气, 就可以发生这种催化氧化反应。以前人们认为, 方程 1 反应的催化组分是氧化铜。

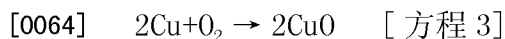


[0060] 此外, 以前认为方程 2 的催化反应需要远高于环境的温度来启动。

[0061] 如上所述, Katz, Morris 在 *Advances in Catalysis*, Vol. V, p. 177 (1953) 中的综述“Heterogeneous Oxidation of Carbon Monoxide”指出: 方程 2 所示的通过氧化铜氧化一氧化碳的反应直到约 200°C (392 °F) 才会发生。这就是为什么说根据方程 1 一氧化碳在低于约 40°C (104 °F) 的温度下在铜上反应转化成二氧化碳是令人惊讶的。

[0062] 因此, 在本发明的任意实施方式中, 经还原的铜基催化剂可以包括被至少部分还原成铜的氧化铜催化剂。铜基材料可以包含一种或多种担载在金属氧化物载体上的金属。正如美国专利 6, 278, 033 所描述的, 金属可以包括铜和其它金属以及 / 或者其它金属 (例如锌、钼、铂、金和银) 的氧化物。因此, 在任意实施方式中, 铜基材料可以包括氧化铜和氧化锌。这种氧基材料可以通过如下处理进行还原: 利用本领域已知的过程, 将铜基材料放置在填充床中之后用氢气在高温下进行处理。

[0063] 在本文的一个或多个实施方式中, 经还原的铜基材料还可以通过如下处理去除反应流体 105 中的氧气: 使氧气与经还原的铜基材料进行反应。如方程 3 所示, 氧气可以与经还原的铜组合, 从而形成氧化铜。



[0065] 在任意实施方式中, 第一填充床 115 可以进一步包含任意附加材料。

[0066] 从第一填充床 115 中排出的纯化流体 117 中大部分的 (如果不是基本上所有的) 可测量的一氧化碳都被去除。在任意实施方式中, 纯化流体 107 可以包含小于约 0.20ppmv 的一氧化碳。在其它实施方式中, 纯化流体 107 可以包含小于约 0.10ppmv 的一氧化碳, 或

者可以不含任何可测水平的一氧化碳。

[0067] 同样,从第一填充床 115 中排出的纯化流体 117 中大部分的(如果不是基本上所有的)可测量的氧气都被去除。在一个实施方式中,纯化流体 107 可以包含小于约 0.20ppmv 的氧气。在其它实施方式中,纯化流体 107 可以包含小于约 0.10ppmv 的氧气,或者可以不含任何可测水平的氧气。

[0068] 并未受缚于一个特定理论,我们相信一氧化碳与氧气根据方程 1 在经还原的铜基材料上进行反应,从而通过形成二氧化碳来去除一氧化碳,并且氧气与经还原的铜基材料根据方程 3 所示进行反应从而去除过量氧气。因此,在本文中的一个或多个实施方式中,可以在经还原的铜基材料的单一床上去除氧气和一氧化碳。

[0069] 通过铜的氧化形成的铜氧化物稍后可以利用含有还原剂(诸如氢气)的再生物流再次还原。再生物流带走以水形式被去除的氧气,留下还原金属待用于去除额外的氧气。可以在美国专利 6,278,033 和 6,987,152 中找到额外细节,这些专利文献通过引用插入本文。一氧化碳去除和氧气去除的这种组合允许在反应流体 105 中存在较之方程 I 所表示的、使氧气和一氧化碳反应以去除基本上所有的一氧化碳的量更多的氧气。最终结果是,在本文中的一个或多个实施方式中,纯化流体 107 可以包含小于约 0.20ppmv 的氧气,小于约 0.10ppmv 的氧气或者可以不含任何可测氧气。此外,氧气可以通过与一氧化碳相同的催化剂(例如在同一催化床上)在相同的条件下去除,这导致纯化流出物包含少于约 0.2 体积 ppm 的氧气和少于约 0.2 体积 ppm 的一氧化碳。在一些实施方式中,纯化流体 107 可以包含少于约 0.10ppmv 的氧气和少于约 0.10ppmv 的一氧化碳。

[0070] 另一类实施方式提供了一种从物料流体 101 中去除一氧化碳和氧气的方法,所述方法包括如下步骤:提供含有一氧化碳的物料流体 101;将含氧流体 103 与所述物料流体 101 合并,从而形成反应流体 105,其中,实时控制与所述物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量,以使所述反应流体 105 中的 O_2/CO 摩尔比大于约 0.5 : 1;在低于约 40°C (104 °F) 的操作温度下使所述反应流体 105 通过经还原的铜基材料,从而形成纯化流体 107,其中,包含在所述反应流体 105 中的氧气和一氧化碳在所述经还原的铜基材料的存在下进行反应,从而形成二氧化碳;测量所述纯化流体 107 中一氧化碳的实时浓度;并且响应于在所述纯化流体 107 中测量到的所述一氧化碳的实时浓度随时间的增量来增加与所述物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量。在这个实施方式中,可以通过在线纯化物料流体分析仪 125 实时测量纯化流体 107 中的一氧化碳浓度,从而确定有多少一氧化碳(如果存在的话)正要通过第一填充床 115。纯化物料流体分析仪 125 可以是任何能够测量可以在纯化流体 107 中发现的氧气或一氧化碳水平的杂质分析仪或杂质分析仪的组合。如果这个分析结果表明存在一氧化碳,或者表明纯化流体 107 中的一氧化碳随时间增加,那么可以提高与物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量,以提高反应流体 105 中的 O_2/CO 比值,从而去除第一填充床 115 中的一氧化碳。结果是:通过第一填充床 115 的一氧化碳的水平降低了。在这个方法中,可能希望定期减少含氧流体 103 的流量,从而确定纯化流体 107 中的一氧化碳是否会反复。

[0071] 业已发现,使反应流体 105 中的 O_2/CO 比值高于化学计量水平(即高于约 0.5 : 1)会使一氧化碳与氧气的反应进一步进行。另外,过量的氧气(例如 O_2/CO 比值大于约 1 : 1、2 : 1、3 : 1 或 3.3 : 1)会改善一氧化碳从反应流体 105 中的去除。此外,一氧化碳与氧

气的反应在较高的温度下和较低的空速下进一步进行至完全。量化这个关系的经验公式是：

[0072]

$$\text{被去除 CO 分数} = 1 - e^{[-2.261 - 0.866 * (O_2/CO)_{in} - 0.032 * T + 0.00065 * SV - 0.14 * (CO)_{in}]}$$

[0073] [方程 4]

[0074] 其中, T 是温度, 以 $^{\circ}\text{C}$ 计, SV 是空速, 其表示为 h^{-1} (小时的倒数), $(O_2/CO)_{in}$ 是反应流体 105 中氧气与一氧化碳的摩尔比, $(CO)_{in}$ 是反应流体 105 中一氧化碳的浓度, 以 ppmv 单位表示。在一些实施方式中, $(CO)_{in}$ 还可以是物料流体 101 中一氧化碳的浓度, 其以 ppmv 表示, 但是这会将小的误差引入到结果中。空速是 1 个大气压、 21°C (70°F) 下的体积气体流速与填充床体积的商。方程 4 可用于预测使纯化流体 107 达到所需纯度水平所需要的工艺条件。

[0075] 以下是如何确定 CO 去除分数的实例: 可以假定根据典型乙烯规格限定, 物料流体 101 包含 5ppmv 的一氧化碳。假定纯化乙烯中的一氧化碳的理想浓度小于约 0.2ppmv, 那么被去除的一氧化碳分数为 $1 - 0.2/5 = 0.96$ 。

[0076] 图 3 示出为了实现从含有 5ppmv 一氧化碳的物料流体去除一氧化碳和含有小于约 0.2ppmv 一氧化碳的纯化流体所需要的温度和 O_2/CO 比值的组合。在图 3 中, 假定物料流体 (例如乙烯) 包含约 5ppmv 一氧化碳, 纯化流体中的一氧化碳被选定低于约 0.2ppm。图 3 表示对于 4000h^{-1} 和 2000h^{-1} 的空速为了实现这个水平 (96%) 的一氧化碳去除率所需要的温度和 O_2/CO 比值的组合。

[0077] 因此, 如果反应流体中存在足够的氧气, 例如反应流体中的 O_2/CO 比值高于 3 : 1, 或甚至 3.3 : 1, 可以在低至约 0°C (32°F) 的温度下、高空速下有效去除 (例如去除率 96%) 物料流体中的一氧化碳。在约 20°C (68°F) 或更高的操作温度下, 需要不超过 2.6 的 O_2/CO 比。如果第一填充床被设计成空速不高于 2000h^{-1} , 那么约 20°C (68°F) 下的 O_2/CO 比值不必超过 1.1。因此, 在一些实施方式中, 反应流体中的 O_2/CO 比值可以高于约 1 : 1、2 : 1、3 : 1 或 3.3 : 1。

[0078] 在一个优选的实施方式中, 反应流体是气体, 并且反应流体在经还原的铜基材料上的空速介于约 1000h^{-1} 至约 10000h^{-1} 之间。

[0079] 考虑到上述相互关系并且参照图 2, 在一类实施方式中, 本发明提供了一种从物料流体 101 中去除一氧化碳和氧气的方法, 所述方法包括如下步骤: 提供含有一氧化碳的物料流体 101; 获得反应流体 105 的实时操作温度; 将含氧流体 103 与物料流体 101 合并, 从而形成反应流体 105, 其中, 根据通过所述经还原的铜基材料的所述反应流体 105 的实时操作温度、物料流体 101 中规定的一氧化碳浓度以及所述反应流体 105 在所述经还原的铜基材料上的实时流速来实时确定并实时控制与物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量; 并且, 使所述反应流体 105 通过所述经还原的铜基材料, 从而形成纯化流体 107, 其中包含在所述反应流体 105 中的氧气和一氧化碳在所述经还原的铜基材料的存在下进行反应, 从而形成二氧化碳。在这类实施方式中, 假定物料流体 101 中一氧化碳的浓度处于某一规定水平, 例如根据物料流体 101 的规格、历史数据、离线测量结果或其它方法。然后, 利用规定一氧化碳水平结合反应流体 105 的实时操作温度和通过催化床的空速, 来确定应当供给到物料流体 101 中的氧气量。在一个或多个实施方式中, 通过方程 4 计算待加到物料流

体 101 中的含氧流体 103 的最佳量。

[0080] 另一类实施方式提供了一种烯烃聚合方法,所述方法包括:提供含有大于约 0.2 体积 ppm 一氧化碳的物料流体 101;测量所述物料流体 101 中的氧气浓度和一氧化碳浓度;将含氧流体 103 与所述物料流体 101 合并,从而形成反应流体 105,其中,控制与所述物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量,以使所述反应流体 105 中的 O_2/CO 摩尔比大于约 0.5 : 1;使所述反应流体 105 在小于约 40°C (104 °F) 的操作温度下通过经还原的铜基材料,从而形成纯化流体 107,其中,所述铜基材料包括氧化铜和氧化锌,其中,包含在所述反应流体 105 中的氧气和一氧化碳在所述经还原的铜基材料的存在下进行反应,从而形成二氧化碳,并且其中,所述纯化流体 107 包含少于约 0.2ppmv 的一氧化碳;然后使所述纯化流体 107 通入聚合反应器中。在一个优选的实施方式中,所述经还原的铜基材料通过使氧气与经还原的铜基材料进行反应从而去除所述反应流体 105 中的氧气,结果所述纯化流体 107 包含少于约 0.10ppmv 的氧气,并且其中, O_2 与 CO 和铜的反应在经还原的铜基材料的单个填充床上进行。

[0081] 在一个或多个实施方式中,根据所述物料流体 101 中一氧化碳和氧气的浓度和物料流体 101 或反应流体在经还原的铜基材料上的实时流速来确定物料流体 101 的优选操作温度。在这些实施方式中,方程 4 中列出的关系被用于确定物料流体 101 的优选操作温度。

[0082] 物料流体的脱水

[0083] 可以通过任意所需机理除水。在特别优选的实施方式中,使用一种或多种吸附剂。如上所声明的,在多种吸附剂存在于单个容器中的情况下,它们可以为单独的多个层、混合在一起、或其组合。在优选的方式中,容器的这个部分包括除水吸附剂(诸如 3A 分子筛),接着还包括经改性的矾土基吸附剂。矾土基吸附剂可以例如为 Selexsorb COS 和 SelexsorbCD,它们分别去除二氧化碳和经氧化的烃类。在另一方式中,不存在分子筛;矾土基吸附剂也被用于除水。干燥材料和 / 或矾土基材料也在环境温度下操作。

[0084] 参照图 2,在一个或多个实施方式中,吸附剂可以在单个容器 115 中从物料流体 101 中去除水和其他杂质。吸附剂可以是仅会除水的类型,诸如 3A 分子筛或 13X 分子筛,它们可商购自许多制造商。单个容器 115 中的一层或多层 132a、132b 等可以由分子筛构成,以从物料流体 101 中除水。

[0085] 通常,术语“分子筛”包括各种带正离子的结晶材料,其是天然的和合成的。它们通常以结晶铝硅酸盐为特征,但是广义定义还包括其他结晶材料。结晶铝硅酸盐由 SiO_4 和 AlO_4 片段的四面体的网络构成,其中硅原子和铝原子通过共享氧原子而交联。铝原子的电价通过使用正离子诸如碱金属阳离子或碱土金属阳离子平衡。

[0086] 在本领域中,业已显示沸石材料(天然的和合成的)对一些烃工艺具有催化能力。沸石材料通常被称为分子筛,其是具有明确结构的有序多孔结晶铝硅酸盐,其中结构中的大孔和小孔通过通道互连。贯穿整个结晶材料的孔洞和通道通常尺寸均匀,这允许烃类选择性分离。因此,这些材料在一些情况下开始被分类在本领域中作为分子筛,但是除了选择性吸附工艺以外还利用这些材料的某些催化性质。这些材料的催化性质在一些程度上还受分子尺寸的影响,这些分子的尺寸允许选择性渗入晶体结构,并且推测允许与这些材料有序结构中的活性催化位点接触。

[0087] 现有技术的发展已经导致形成了许多合成的结晶材料。结晶铝硅酸盐是最普遍

的,其通过字母或其他方便的符号命名。这些材料的实例是沸石 A(Milton,在美国专利号 2,882,243 中)、沸石 X(Milton,在美国专利号 2,882,244 中)、沸石 Y(Breck,在美国专利号 3,130,007 中)、沸石 ZSM-5(Argauer 等人,在美国专利号 3,702,886 中)、沸石 ZSM-11(Chu,在美国专利号 3,709,979 中)、沸石 ZSM-12(Rosinski 等人,在美国专利号 3,832,449 中),等等。

[0088] ZSM 材料的制造利用混合的基体系统,其中,将铝酸钠和含硅材料与氢氧化钠和有机碱(诸如四丙基氢氧化铵和四丙基溴化铵)在特定的反应条件下混合到一起,从而形成结晶铝硅酸盐,优选形成具有 MFI 晶体结构的结晶金属硅酸盐。

[0089] 在优选的实施方式中,吸附剂由分别能够除水以及二氧化碳和经氧化的烃类的矾土基材料(诸如 SELEXSORB COS 和 SELEXSORB CD)构成。这些吸附剂得自 Almatris AC, Inc,该公司的地址如下:

[0090] Almatris AC, Inc.

[0091] Adsorbents & Catalysts

[0092] 15333 JFK Boulevard, Suite 425

[0093] Houston, Texas 77032

[0094] (800) 221-7392

[0095] 可以使用的其他矾土基材料包括 AZ-300 和 CG-731,它们得自 UOP,该公司的地址如下:

[0096] UOP LLC

[0097] 25 East Algonquin Road

[0098] Des Plaines, Illinois 60017-5017

[0099] 优选的矾土基材料可以是矾土和沸石的杂化物。

[0100] 现在参照图 4,阐明根据一个实施方式从物料流体去除杂质的方法 300。作为选项,该方法 300 可以通过图 1-2 的功能和结构进行。然而,当然方法 300 可以在任何希望的环境下实施。还应当注意到上述定义可以在本说明书中应用。

[0101] 在操作 302 中,通过单个容器的物料流体与用于从所述物料流体中去除氧气的铜基材料接触。在这个实施方式中,物料流体主要包含烃类。

[0102] 在特别优选的实施方式中,接触在大约环境温度下进行。

[0103] 在操作 304 中,通过单个容器的物料流体与吸附剂接触,从而去除如下的至少一种:水、二氧化碳和经氧化的烃类。

[0104] 在优选的实施方式中,吸附剂还包括除水吸附剂,并且会去除二氧化碳、水和经氧化的烃类。

[0105] 考虑到上述吸附剂的脱水能力并且参照图 2,在一类实施方式中,本发明提供了一种在单个容器 115 中从物料流体 101 中去除一氧化碳、氧气和水的方法,所述方法包括如下步骤:提供含有一氧化碳的物料流体 101;获得反应流体 105 的实时操作温度;将含氧流体 103 与所述物料流体 101 合并,从而形成反应流体 105,其中,根据所述反应流体 105 通过所述经还原的铜基材料的实时操作温度、所述物料流体 101 中规定的一氧化碳浓度以及所述反应流体 105 在所述经还原的铜基材料上的实时流速来实时确定并实时控制与所述物料流体 101 合并的含氧流体 103 的量;并且,使所述反应流体 105 通过所述经还原的铜基材

料,从而形成纯化流体 107,其中包含在所述反应流体 105 中的氧气和一氧化碳在所述经还原的铜基材料的存在下进行反应,从而形成二氧化碳。

[0106] 在这类实施方式中,假定物料流体 101 中一氧化碳的浓度处于某一规定水平,例如根据物料流体 101 的规格、历史数据、离线测量结果或其它方法。然后,利用规定一氧化碳水平结合反应流体 105 的实时操作温度和通过催化床 132a 的空速,来确定应当供给到物料流体 101 中的氧气量。在一个或多个实施方式中,通过方程 4 计算待加到物料流体 101 中的含氧流体 103 的最佳量。反应流体通过吸附床 132b 以在含有铜基材料的同一容器 115 中去除水。可选地,吸附剂可以是这样的类型,其额外去除二氧化碳和经氧化的烃类中的至少一种。

[0107] 聚合系统

[0108] 本文所述发明的实施方式适于用在任何利用催化剂与单体或单体加上共单体发生接触的聚合工艺中。在一个或多个实施方式中,聚合系统可以包括溶液工艺、气相流化床工艺、浆液相工艺、高压工艺或其组合。一个或多个实施方式可以包括一种或多种烯烃的气相流化床聚合或浆液相聚合,上述烯烃中的至少一种是乙烯或丙烯。气相工艺可以是美国专利 4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,317,036、5,352,749、5,405,922、5,436,304、5,453,471、5,462,999、5,616,661 或 5,668,228 中描述的工艺,上述所有专利文献通过引用全部插入本文。聚合工艺(特别是气相流化床工艺)可以包括含有气相和液相的循环流体。

[0109] 在一个或多个实施方式中,本发明的方法可以针对一种或多种具有 2 至 30 个碳原子、优选 2 至 12 个碳原子、更优选 2 至 8 个碳原子的烯烃单体的溶液聚合工艺、高压聚合工艺、浆液聚合工艺或气相聚合工艺。在优选的实施方式中,聚合两种或更多种烯烃单体,诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯。

[0110] 在一个或多个实施方式中,生产乙烯的共聚物,其中,与乙烯一起,至少一种具有 3 至 15 个碳原子、4 至 12 个碳原子或 4 至 8 个碳原子的 α -烯烃作为共聚单体在气相工艺中进行聚合。

[0111] 气相工艺的反应器压力可以在约 100psig(690kPa)至约 600psig(4138kPa)之间变化,在约 200psig(1379kPa)至约 400psig(2759kPa)之间变化,或在约 250psig(1724kPa)至约 350psig(2414kPa)之间变化。

[0112] 气相工艺中的接触步骤期间,反应器的温度可以在约 30℃(86°F)至约 120℃(248°F)、约 60℃(140°F)至约 115℃(239°F)、约 70℃(158°F)至 110℃(230°F)、或约 70℃(158°F)至约 95℃(203°F)的范围内变化。

[0113] 本发明方法所预料到的其它气相工艺包括串联聚合工艺或多阶聚合工艺。本发明预料到的气相工艺还包括美国专利 5,627,242、5,665,818 和 5,677,375、欧洲公开 EP-A-0794 200、EP-B1-0 649 992、EP-A-0 802 202 和 EP-B-634 421 中描述的那些,上述所有专利文献通过引用全部插入本文。

[0114] 在一个或多个实施方式中,本发明针对用于单独聚合丙烯或者用于聚合丙烯与一种或多种其它单体(包括乙烯)和/或具有 4 至 12 个碳原子的其它烯烃的聚合工艺,具体为气相工艺或浆液相工艺。聚丙烯聚合物可以采用美国专利 5,296,434 和 5,278,264 中所述的桥联茂金属催化剂生产,上述两篇专利文献通过引用插入本文。在本发明方法中生产

的丙烯基聚合物包括无规立构聚丙烯、全同立构聚丙烯和间同立构聚丙烯。其它丙烯聚合物包括丙烯的无规共聚物、嵌段共聚物或耐冲击共聚物。

[0115] 在一个或多个实施方式中,聚合可以是粒子形式的聚合或者是浆液工艺,其中,温度被保持在低于聚合物进入溶液中的温度。上述技术是本领域公知的,并在例如美国专利 3,248,179 中进行描述,上述专利文献通过引用全文插入本文。其它浆液工业包括利用回路反应器的那些工艺和利用多个串联的、并联的或其组合的搅拌反应器的那些工艺。浆液工艺的非限制性实例包括连续的回路工艺或搅拌罐工艺。此外,美国专利 4,613,484 和 5,986,021 中描述了浆液工艺的其它实例,上述专利文献通过引用全文插入本文。

[0116] 在其它实施方式中,聚合可以通过美国专利 4,271,060、5,001,205、5,236,998、5,589,555 和 5,977,251、PCT WO 99/32525 和 WO 99/40130 中描述的溶液工艺进行,上述专利文献通过引用全文插入本文。

[0117] 催化剂组分和催化剂体系

[0118] 适于用在聚合烯烃中的任何聚合催化剂都可以用于该聚合工艺,包括传统的过渡金属催化剂和茂金属催化剂。

[0119] 传统的过渡金属催化剂是本领域公知的那些传统齐格勒-纳塔催化剂和菲利普型铬催化剂。美国专利 4,115,639、4,077,904、4,482,687、4,564,605、4,721,763、4,879,359 和 4,960,741 中描述了传统的过渡金属催化剂的实例,上述所有专利文献通过引用全部插入本文。可用在本发明中的传统过渡金属催化剂化合物包括得自元素周期表的第 III 族至第 VIII 族(优选第 IVB 族至第 VIB 族)的过渡金属化合物。

[0120] 适于用在本发明中的其它传统过渡金属催化剂化合物和催化剂体系还公开在美国专利 4,124,532、4,302,565、4,302,566 和 5,763,723 中以及公开的 EP-A2 0 416 815 A2 和 EP-A1 0 420 436 中,上述专利申请文献通过引用全文插入本文。

[0121] 其它催化剂可以包括阳离子催化剂(诸如 $AlCl_3$)、钒、限制几何构型的催化剂、钴和铁催化剂,所有这些都是本领域公知的。

[0122] 可用在本发明中的茂金属催化剂化合物和催化剂体系包括美国专利 5,064,802、5,145,819、5,149,819、5,243,001、5,239,022、5,276,208、5,296,434、5,321,106、5,329,031、5,304,614、5,677,401、5,723,398、5,753,578、5,854,363、5,856,547、5,858,903、5,859,158、5,900,517、5,939,503 和 5,962,718 以及 PCT 公开 WO 93/08221、WO 93/08199、WO 95/07140、WO 98/11144、WO 98/41530、WO 98/41529、WO 98/46650、WO 99/02540 和 WO 99/14221 以及 EP-A-0 578 838、EP-A-0 638 595、EP-B-0 513 380、EP-A1-0 816 372、EP-A2-0 839 834、EP-B1-0 632 819、EP-B1-0 739 361、EP-B1-0 748 821 和 EP-B1-0 757 996 中描述的那些,上述所有专利文献通过引用全文插入本文。

[0123] 可用在本发明中的其它茂金属催化剂可以包括例如在 PCT 公开 WO 92/00333、WO 94/07928、WO 91/04257、WO 94/03506、WO 96/00244、WO 97/15602 和 WO 99/20637 以及美国专利 5,057,475、5,096,867、5,055,438、5,198,401、5,227,440、5,264,405 和 EP-A-0 420 436 中描述的茂金属化合物,上述所有专利文献通过引用全部插入本文。

[0124] 此外,可用在本发明中的茂金属催化剂化合物可以包括在 Johnson 等人的“New Pd(II)-and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1995) 117,6414-6415 和 Johnson 等人的“Copolymerization of

Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) 118, 267-268 以及 WO 96/23010、WO 99/02472、美国专利 5,852,145、5,866,663 和 5,880,241 中描述的 Ni^{2+} 和 Pd^{2+} 的络合物,上述所有文献通过引用插入本文。

[0125] 茂金属催化剂还包括在 WO 96/23010 和 WO 97/48735 以及 Gibson 等人的 *Chem. Comm.*, pp. 849-850 (1998) 中公开的第 8 族至第 10 族金属化合物的那些二亚胺基配体,上述所有文献通过引用插入本文。

[0126] 其它的茂金属催化剂是在 EP-A2-0 816 384 和美国专利 5,851,945 中描述的那些第 5 族和第 6 族金属亚胺络合物,这些专利文献通过引用插入本文。另外,茂金属催化剂包括 D. H. McConville 等人在 *Organometallics*, 1195, 14, 5478-5480 中描述的桥联双(芳基胺)4 族化合物,上述文献通过引用插入本文。例如,桥联的双(胺)催化剂化合物在 WO 96/27439 中进行描述,该专利文献通过引用插入本文。含有一个或多个第 15 族原子的其它茂金属催化剂包括 WO 98/46651 中描述的那些,该专利文献通过引用插入本文。另外的茂金属催化剂包括在 WO 99/20665 中描述的那些多核茂金属催化剂,上述专利文献通过引用插入本文。

[0127] 我们还预料到,上述茂金属催化剂可以包括它们的结构异构体、光学异构体、或对映异构体(内消旋异构体和外消旋异构体,例如参见美国专利 5,852,143,该专利文献通过引用插入本文)及其混合物。

[0128] 物料流体纯化系统的再生

[0129] 在物料流体已被基本上纯化后,物料流体纯化系统中可能存在副产物和残留的污染物,诸如氧化铜(CuO)、经氧化的烃类、二氧化碳等等。因此,优选定期对该系统进行再生,以在纯化物料流体时实现高效率。

[0130] 图 5 阐明了一种根据一个实施方式使用于从物料流体中去除杂质的系统再生的方法 400。应用注意到,前述的定义可以适用于本描述中。

[0131] 在操作 402 中,使在单个容器中的被氧化的铜基材料和吸附剂与被加热至高于环境温度的第一温度的惰性气体接触,以去除吸附到其上的烃类。该惰性气体可以是任何非反应性气体,诸如氮气、氩气、氦气等等。

[0132] 在优选的实施方式中,该第一温度为至少约 150°C (302°F)。

[0133] 在操作 404 中,向所述经加热的惰性气体中添加还原剂,以还原所述铜基材料。该还原剂可以是任意易于被氧化的还原剂,诸如氢气。

[0134] 在操作 406 中,增加被添加到与所述铜基材料和所述吸附剂接触的被加热惰性气体中的还原剂的浓度。还原剂的浓度增加应当与提供可以基本上使铜基材料还原的量的还原剂相关。

[0135] 在操作 408 中,将所述惰性气体和所述还原剂加热至高于所述第一温度的第二温度。

[0136] 在一种方法中,第二温度为约 $210-250^{\circ}\text{C}$ ($410-482^{\circ}\text{F}$)。

[0137] 在优选的实施方式中,为了避免延长再生时间,第二温度为约 $230-250^{\circ}\text{C}$ ($446-482^{\circ}\text{F}$)。

[0138] 在操作 410 中,使所述铜基材料和所述吸附剂与所述惰性气体和所述还原剂在所

述第二温度下接触。在这个操作中,系统再生,应当持续接触直到铜基材料基本上被还原了,并且吸附剂的杂质被驱除。

[0139] 在特别优选的再生过程的一个例子中,被加热的氮气向上通过单个容器,这与物料流体在其纯化期间的流向相反。因此,氮气先接触吸附剂,最后接触铜基材料。可选地,允许被加热的氮气略微冷却,然后该气体再达到铜基材料。利用被加热至 150℃ 的氮气将吸附的烃类从组成材料中驱除。然后,将控制量的氢气供料到容器中,以开始还原铜基材料。在下一步中,氮气加上氢气的温度被升高至约 210℃ 至约 250℃。此时,增加氢气的浓度,直到铜基材料的还原完成。然后,停止氢气流。取决于温度,干燥材料和矾土材料的再生可以在此刻完成。在小于 250℃ 的温度下,将延长干燥材料和矾土材料的再生时间,而且干燥时间可能需要延长。再生后,优选采用氮气或其他惰性气体冷却床层中的材料。参见操作 412。请注意,冷却使用的气体可以是方法 400 的一个或多个步骤中使用的同一气体,或者可以是不同批次的、不同类型的、等等。

[0140] 除非另有说明,短语“基本由... 组成”和“基本上由... 组成的”不排除其它步骤、元素或材料的存在(无论是否在说明书中提及),前提是这些步骤、元素和材料不影响本发明基础的、新颖的特性,而且该短语不排除与所用元素和材料相关的常见的杂质和变化。

[0141] 为了简便起见,本文中仅仅明确公开了某些数值范围。然而,某一下限可以与任何其它上限组合用于限定未明确记载的范围,类似地,某一下限可以与任何其它下限组合用于限定未明确记载的范围,同样,某一上限也可以与任何上限组合用于限定未明确记载的范围。另外,两端点之间的每个点或单独值也包含在范围内(即使没有明确记载)。因此,每个点或单独值本身可作为上限或下限与其它点或单独值或其它上下限组合用于限定未明确记载的范围。

[0142] 通过引用将所有的现有技术文献结合在本文中,前提是其公开内容不与本发明的描述相矛盾。此外,本文引用的所有参考文献(包括测试过程、出版物、专利、期刊论文等)均通过引用结合在本文中,前提是其公开内容不与本发明的描述相矛盾。

[0143] 尽管根据大量实施方式来描述本发明,本领域技术人员得益于该公开内容应当理解,可以在未脱离本文公开的本发明范围和精神的基础上衍生得到其它实施方式。

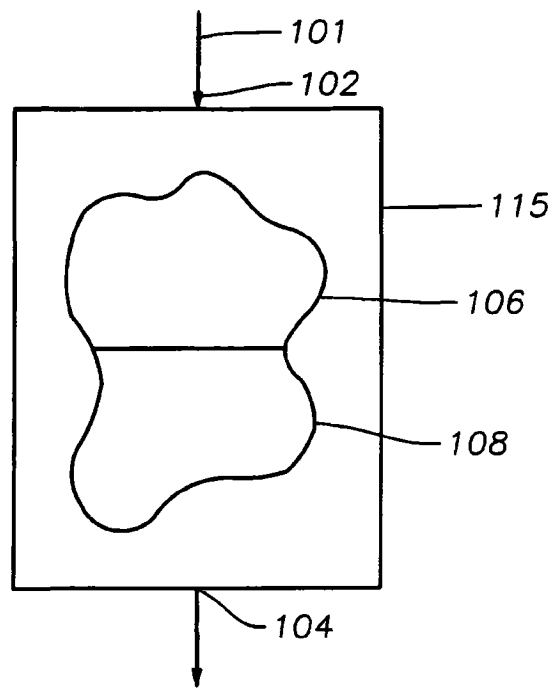


图 1

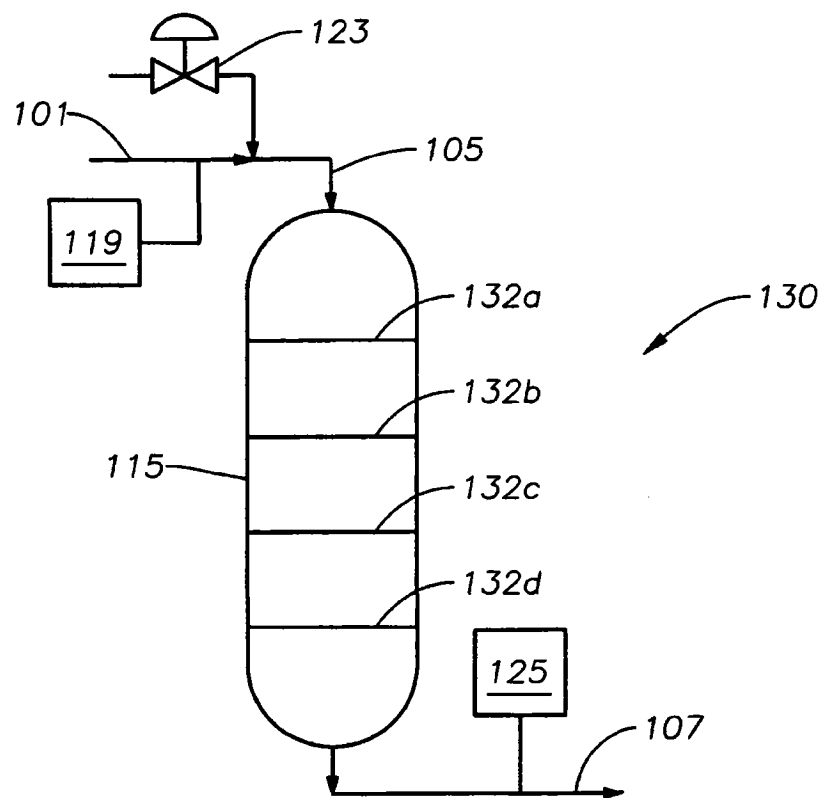


图 2

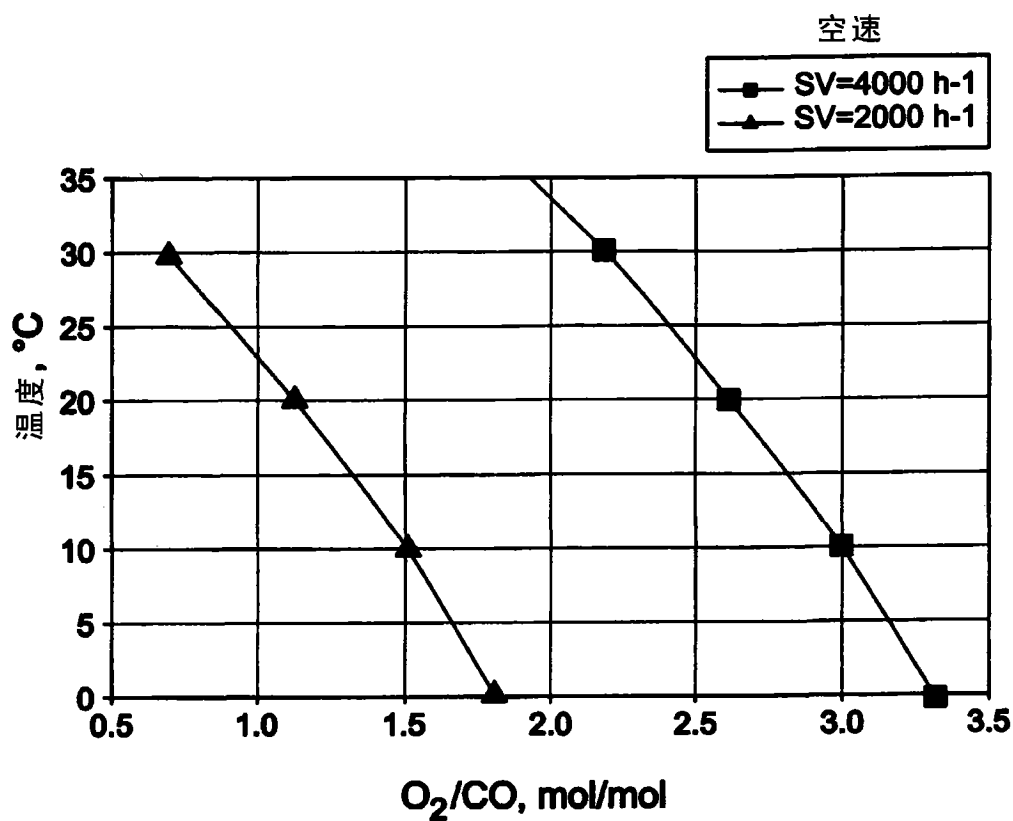


图 3

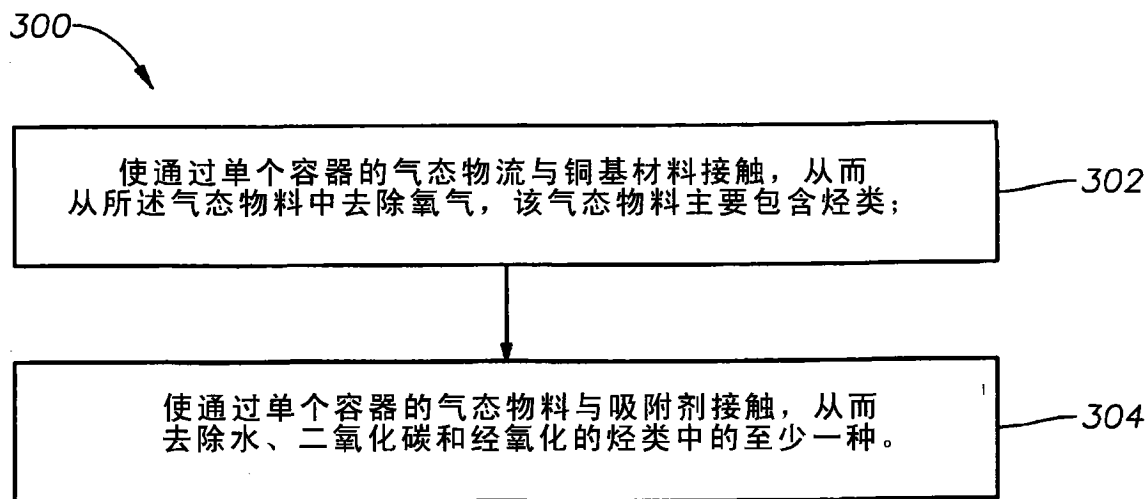


图 4

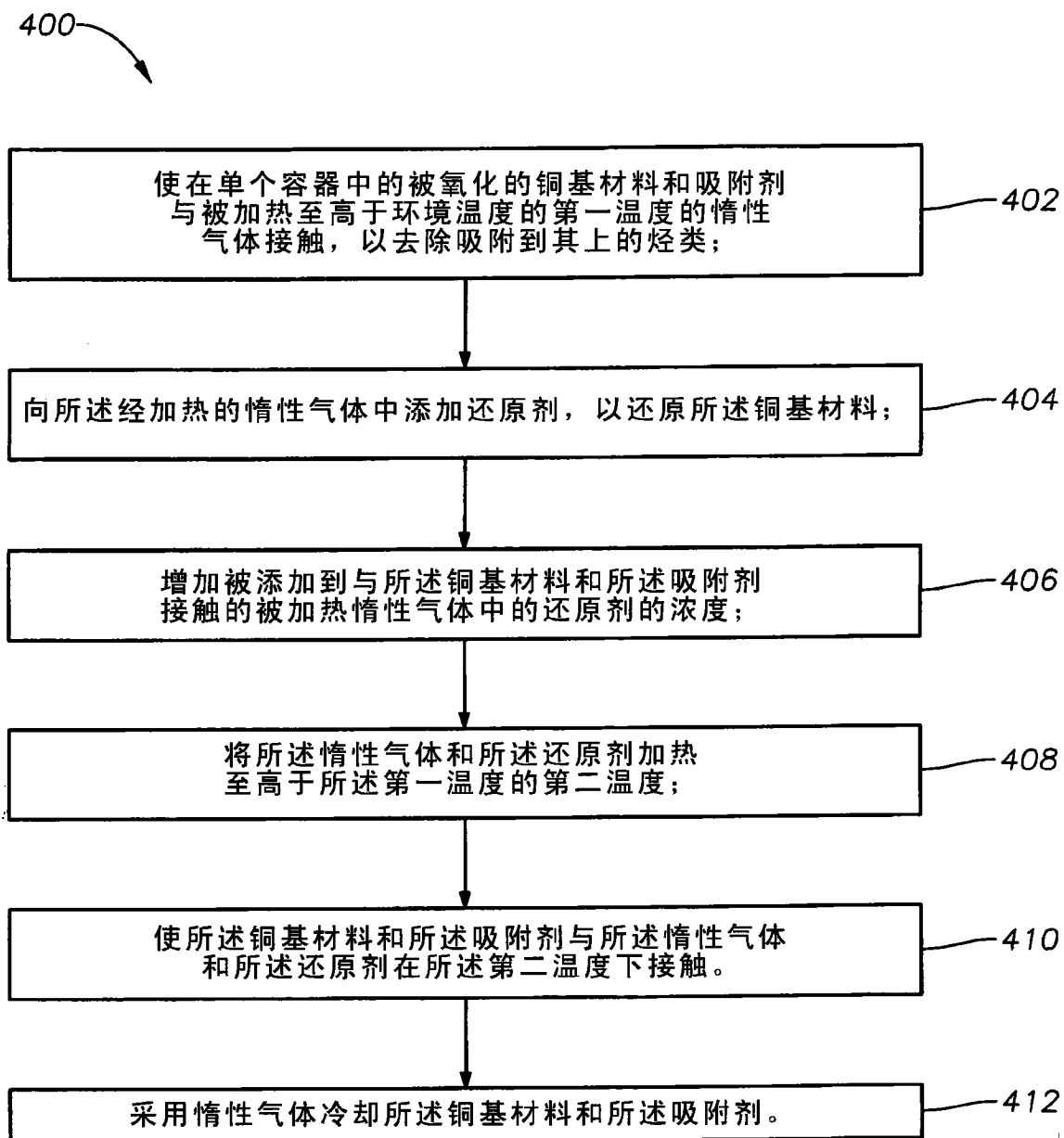


图 5