



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102762604 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201080063980. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 17

C08F 10/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 2/01 (2006. 01)

61/294, 871 2010. 01. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/061099 2010. 12. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02011/087728 EN 2011. 07. 21

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 R · C · 叶 B · C · 德沃伊

V · R · 埃斯瓦兰 赵锐

(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 杨立芳

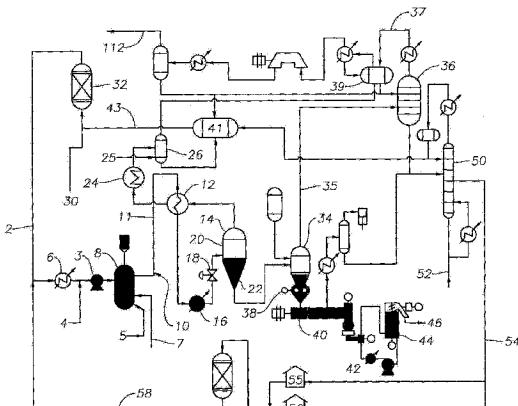
权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 6 页

(54) 发明名称

连续溶液聚合的方法和设备

(57) 摘要

本发明提供使一种或多种单体在溶剂，例如烃溶剂中连续溶液聚合的设备。在一个方面中，所述设备包括高压泵和在所述泵下游的至少一个换热器。在另一个方面中，通过三个换热器将原料冷却，该三个换热器是利用共用三阶段压缩机制冷的。在另一个方面中，所述设备包括经设置以并联操作的主反应器和副反应器，其中所述主反应器与副反应器的体积比在 60:40-95:5 的范围内。在另一个方面中，提供了为换热器去垢的方法，其中临时降低所述换热器中液体制冷剂的含量。



1. 用于包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料的连续溶液聚合的设备, 所述设备包括 :

反应器 ;

将一种或多种烯烃单体和溶剂共混以制备反应器原料的共混装置 ;

将所述原料压缩到至少 20 巴的压力的泵 ; 和

在所述原料进入所述反应器之前将所述原料冷却的冷却系统, 所述冷却系统包括至少两个换热器, 其中所述换热器中的至少一个在所述泵的下游。

2. 连续溶液聚合方法, 其中将包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料加压到至少 20 巴的压力, 然后在至少一个换热器中将所述原料冷却, 和然后在位于所述至少一个换热器下游的反应器中聚合。

3. 用于包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料的连续溶液聚合的设备, 所述设备包括 :

反应器 ;

将一种或多种烯烃单体与溶剂共混以提供反应器原料的共混装置 ;

将所述原料泵送到所述反应器和将所述原料压缩到所需压力的一个或多个泵 ; 和

将在所述共混装置下游的并在进入所述反应器之前的原料冷却的冷却设备, 所述冷却设备包括 :

第一换热器、第二换热器和第三换热器 ;

共用三阶段压缩机, 其具有 : 经由冷凝器与收集器鼓连通的出口、任选地与第一抽吸鼓连通的第一抽吸口、任选地与第二抽吸鼓连通的第二抽吸口和任选地与第三抽吸鼓连通的第三抽吸口 ; 和

将制冷剂从所述收集器鼓供给所述第一换热器的导管和将制冷剂从所述第一换热器送回到如果存在的所述第一抽吸口或第一抽吸鼓的导管, 将制冷剂从如果存在的所述第一抽吸口或第一抽吸鼓供给所述第二换热器的导管, 和将制冷剂从所述第二换热器送回到如果存在的所述第二抽吸口或第二抽吸鼓的导管, 和将制冷剂从如果存在的所述第二抽吸口或第二抽吸鼓供给所述第三换热器的导管, 和将制冷剂从所述第三换热器送回到如果存在的所述第三抽吸口或第三抽吸鼓的导管。

4. 根据权利要求 3 的设备, 其还包括副反应器, 和所述冷却设备包括经设置以将进入所述副反应器的所述原料冷却的第四和第五换热器, 所述冷却设备还包括将制冷剂从如果存在的所述第一抽吸口或第一抽吸鼓供给所述第四换热器的导管和将制冷剂送回到如果存在的所述第二口或第二抽吸鼓的导管和将制冷剂从如果存在的所述第二抽吸口或所述第二抽吸鼓供给所述第五换热器的导管和将制冷剂从所述第五换热器送回到如果存在的所述第三抽吸口或第三抽吸鼓的导管。

5. 根据权利要求 3 或权利要求 4 的设备, 其中泵位于所述第二和第三换热器之间。

6. 连续溶液聚合方法, 包括制备包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料, 让所述原料经过第一换热器、第二换热器和第三换热器, 所述第一、第二和第三换热器中的每一个由共用三阶段压缩机供给制冷剂, 供给所述第三换热器的制冷剂在小于 -30℃ 的温度下,

将所述原料与催化剂结合以制备聚合物, 和

将所述聚合物与所述溶剂和残留单体分离。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述压缩机包括出口和经由冷凝器与所述出口连通的收集器鼓, 和所述收集器鼓中的制冷剂在 10–25 barg 的压力下。

8. 用于一种或多种烯烃单体的连续溶液聚合的设备, 所述设备包括:

经设置以并联操作的主反应器和副反应器, 所述主反应器的内部体积与所述副反应器的内部体积之比在 60:40–95:5 的范围内;

将包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料供给所述主反应器的原料供给装置, 和

将第一聚合催化剂供给所述主反应器以在其中形成含主聚合物的聚合反应混合物的主催化剂供给设备;

将包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的副原料供给所述副反应器的副原料供给装置, 和将副聚合催化剂供给所述副反应器以在其中形成含副聚合物的聚合反应混合物的副催化剂供给设备;

将在所述主和副反应器下游的所述含主和副聚合物的聚合反应混合物结合以形成合并的聚合反应混合物的装置; 和

将所述聚合物从所述合并的聚合反应混合物中分离的装置。

9. 根据权利要求 8 的设备, 其中所述主反应器的体积与所述副反应器的体积之比在 65:35–90:10 的范围内。

10. 用于烯烃单体的连续溶液聚合的方法, 包括:

向主反应器供给包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料和主催化剂, 从而形成含主聚合物的聚合反应混合物;

向副反应器供给包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的副原料和副催化剂, 从而形成含副聚合物的聚合反应混合物;

将在所述主和副反应器下游的所述含主和副聚合物的聚合反应混合物结合以形成合并的含聚合物的聚合混合物; 和

将所述聚合物从所述合并的含聚合物的聚合反应混合物中分离,

其中所述主反应器的内部体积与所述副反应器的内部体积之比在 60:40–95:5 的范围内。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述原料包含乙烯和丙烯的混合物和所述主催化剂是手性金属茂催化剂以致在所述主反应器中形成具有大约 2– 大约 65% 得自全同立构聚丙烯序列的结晶度, 大约 75wt% –90wt% 的丙烯含量和 25°C –105°C 的熔点的乙烯和丙烯的共聚物, 和所述副原料包含丙烯或丙烯与一种或多种选自 C2 或 C4 至 C10 α - 烯烃的单体的混合物, 和所述含副聚合物的聚合反应混合物包含基本上全同立构的聚丙烯聚合物, 所述基本上全同立构的聚丙烯聚合物具有至少大约 90wt% 聚合的丙烯和大于大约 110°C 的熔点。

12. 根据权利要求 10 或 11 的方法, 其中所述第一反应器中的聚合物生产率与所述第二反应器中的聚合物生产率之比在 95:5–60:40 的范围内。

13. 用于包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料的连续溶液聚合的设备, 所述设备包括:

反应器;

制备包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料的原料共混装置和将所述原料和催化剂供给所述反应器以在其中形成含聚合物的反应器混合物的装置；

在所述反应器下游的将所述聚合物与未反应的单体和所述溶剂分离的分离装置；

将所述溶剂循环回经过所述原料共混装置和循环到所述反应器的设备，其包括至少一个换热器，所述换热器具有第一排水平排列的管和设置在所述第一排下面的第二排水平排列的管，所述第一和第二排被封装在具有用于液体制冷剂的入口和出口的壳中，和其中所述溶剂首先流过上排管然后流过所述第二排管以致在使用中所述壳中的制冷剂的液面可以降低而使所述上排管暴露。

14. 根据权利要求 13 的设备，其中所述管是 U 形管。

15. 根据权利要求 14 的设备，其中所述换热器是四通换热器。

16. 为用于一种或多种烯烃单体的连续溶液聚合的设备中的换热器去垢的方法，其中使包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料聚合以提供含聚合物的聚合反应混合物，从所述含聚合物的聚合反应混合物中分离溶剂和残留单体，和将所述溶剂循环经过包括换热器的设备以在重新使用之前将所述溶剂冷却，其中所述换热器具有封装在含液体制冷剂的壳中的上排水平排列的管和下排水平排列的管，和贫聚合物相首先经过所述上排管然后经过所述下排管，

所述方法包括以下步骤：使所述溶剂经过所述换热器的所述管，所述壳中的液体制冷剂覆盖所述上排和下排管，并且，当希望为所述换热器去垢时，降低所述壳中的所述液体制冷剂的液面以使所述上排管暴露以致在那些上排管中的所述溶剂的温度提高。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中如下降低所述换热器壳中的所述液体制冷剂的液面：关闭液体制冷剂进入所述壳的入口和使得所述壳中的液体制冷剂煮沸掉。

18. 根据权利要求 16 或权利要求 17 的方法，其中降低所述壳中的所述液体制冷剂的液面以暴露所述上排和下排管。

19. 根据权利要求 16 到 18 中任一项的方法，其中所述溶剂是己烷。

20. 根据权利要求 16-19 中任一项的方法，其中所述制冷剂是丙烯。

21. 根据权利要求 16-20 中任一项的方法，其中在当所述上排和下排管都被所述液体制冷剂覆盖期间，所述溶剂被所述换热器冷却到 10-20℃ 的温度。

22. 根据权利要求 16-21 中任一项的方法，其中将所述含聚合物的聚合混合物分离成富聚合物液相和贫聚合物液相，和将所述贫聚合物液相作为循环料流的一部分循环。

## 连续溶液聚合的方法和设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及连续溶液聚合的方法和设备。

### 背景技术

[0002] 连续溶液聚合方法一般包括向单体和溶剂的混合物添加催化剂。该混合物可以回混，而在基本上没有浓度梯度的环境中获得均匀聚合物。W094/00500 (Pannell 等人) 描述了在连续搅拌釜式反应器中使用金属茂的溶液聚合，该连续搅拌釜式反应器可以采用串联反应器设置以制备各种产物。

[0003] 聚合反应的热可以为聚合混合物所吸收，而引起温升。或者，或另外地，反应热可以如下除去：通过冷却系统，通过反应器容器壁的外部冷却，通过被热交换流体冷却的内部设置的热交换表面，通过反应器内容物连续循环经过的外部换热器，通过将从反应器上升的蒸气不断冷却和冷凝的塔顶冷凝器，或通过这些装置的组合。

[0004] 在聚合过程中，通常，主要量（超过 50mol% 的一种或多种单体）被消耗并且形成的聚合物溶解在溶剂中。聚合物浓度越高，包含聚合物、溶剂和未反应的组分的聚合反应混合物的粘度越高。该混合物从聚合反应器流到整理段 (a finishing section)，其中聚合物、溶剂和未反应的单体被分离。在整理过程中，从聚合混合物逐渐除去溶剂和未反应的单体直到聚合物可以形成固体粒料或捆束。可以将分离的溶剂和单体循环到聚合反应器。

[0005] 从广泛的文献来源熟知，聚合物溶液能在较低的临界共溶温度下经历相分离，相分离通过较高的温度和 / 或通过较低的压力促进。溶剂的选择也影响相分离发生时的条件。

[0006] 相分离的现象首先是选择聚合溶剂方面中的考虑因素。必须对于给定的聚合物 / 溶剂组合条件选择合适的聚合单体转化率（特别是挥发性单体的聚合单体转化率）、温度和压力以避免反应器内的不希望的相分离。溶剂例如己烷可能要求超过 50 巴的升高的压力以避免烯烃聚合的两相状态；溶剂例如辛烷能在较低压力下维持均匀单相状态。

[0007] 在一些溶液聚合方法中，在反应步骤之后利用相分离现象一方面将挥发性溶剂和未反应的单体组分分离，和另一方面将聚合物分离。在那种情况下，促进在远远超过较低的临界共溶温度的温度下的分离以使得聚合物形成浓缩相。已知的解释这样的一般原理的一些早期文章是：T. G. Gutowski 等人在 Polymer Engineering and Science 中的 "A Low-Energy Solvent Separation Method"，March, 1983, Vol. 23, No. 4, pp. 230-237；C. A. Irani 等人在 Journal of Applied Polymer Science 中的 "Lower Critical Solution Temperature Behavior of Ethylene Propylene Copolymers in Multicomponent Solvents" 1986, Vol. 31, pp. 1879-1899；Mark A. McHugh 等人在 Macromolecules 中的 "Separating Polymer Solutions with Supercritical Fluids" 1985, Vol. 18, pp. 674-680；Hajime Tanaka 在 The Journal of Chemical Physics 中的 "Critical dynamics and phase-separation kinetics in dynamically asymmetric binary fluids : New dynamic universality class for polymer mixtures or dynamic crossover?" 01 April

1994, Vol. 100, Issue 7, pp. 5323–5337 ; S. J. Han 等人在 Macromolecules 中的 "Short Chain Branching Effect on the Cloud Point Pressures of Ethylene Copolymers in Subcritical and Supercritical Propane" 1998, Vol. 31, pp. 2533–2538。

[0008] US 6,881,800 和 US 7,163,989 描述了用于包括乙烯、丙烯及其它烯烃共聚单体的烯烃的连续溶液聚合的方法和设备。聚合反应在一个或多个聚合反应器中在压力下进行,然后用催化剂扼杀剂处理来自一个或多个反应器的流出物,然后在一个或多个换热器中加热,然后经历压降,该压降使所述流出物相分离成富聚合物相和贫聚合物相。将那些相进行分离,纯化贫聚合物相并循环以用作溶剂。让富聚合物相经历进一步的分离和纯化阶段,包括经过真空脱挥器。在真空脱挥发分之后,将聚合物形成粒料和 / 或捆束以便储存或装运。所述方法适合于制造一定范围的不同聚合物类型。

[0009] 虽然单中心、金属茂催化剂具有高活性;但是该活性通常在其中相分离将在升高的温度下发生的条件下得到维持。在相分离期间的连续的聚合活性可能不希望地影响聚合物特性。

[0010] 许多类型的催化剂已知用于烯烃聚合,包括齐格勒 - 纳塔、铬催化剂和单中心催化剂例如金属茂。

[0011] 对于本专利说明书的目的,术语"金属茂"在这里定义为包含一个或多个与元素周期表的过渡金属结合的环戊二烯基结构部分。

[0012] 单中心催化剂的应用与在用于均相溶液聚合的脂族烃,饱和、非极性溶剂中的差的溶解性相联系。结果,可能必须使用芳族催化剂溶剂,例如甲苯。这又可能使溶剂分离复杂化而阻止甲苯在反应器中的积聚,并导致环境污染和增加的维护费用。

[0013] 在一些溶液方法(参见 WO 98/02471Kolthammer)中,以两阶段闪蒸出聚合混合物,藉此将溶剂和未反应的单体转化成气相。溶剂等的有效萃取要求低蒸气压和气相压缩或冷凝,接着泵送用于后续分离阶段。泵送用来将聚合物从闪蒸分离阶段输送到最后的脱挥发分挤出机。

[0014] US 3,912,698 对液体循环料流使用换热器以允许反应器容量的增加,同时减少多个闪蒸范围中的结垢以除去挥发物。

[0015] 单中心催化剂的应用还与氢气经由  $\beta$ -氢负离子提取(beta-hydride abstraction)的产生相联系。此种氢气,当循环回到反应器原料时,可以充当改性剂以降低聚合物的分子量。可能必须依赖于目标分子量提高或降低聚合中产生的氢气的量。

[0016] 在一些连续溶液聚合方法中,特别是其中聚合反应在绝热条件下进行的那些方法中,在将原料供给一个或多个反应器之前将它冷却,从而增加可以为反应混合物所吸收的由聚合反应产生的热能,而无需过热。原料的冷却既要求大量设备投资又要求操作时的能源成本。仍需要用于冷却所述原料的改进的设备和方法。

[0017] 在一些连续溶液聚合方法中,使用两个反应器。对于一些产物,例如乙烯 - 丙烯 - 二烯 - 单体 (EPDM) 聚合物,反应器可以串联操作。对于其它产物,例如,丙烯 - 乙烯共聚物,例如 EP 1003814 中描述的那些,优选具有两个并联操作的反应器。仍需要允许更高效制备这些聚合物的改进的反应器系统。

[0018] 在连续溶液聚合方法中,通常让反应器流出物经历一个或多个分离步骤,其中从聚合物汽提溶剂、残留单体及其它挥发物例如氢气。一般而言,将溶剂和单体循环,永久地

除去一些重质组分例如甲苯（作为催化剂溶剂引入）和一些轻质馏分杂质例如氢气和丁烷，例如，通过送到火炬。循环的溶剂料流可以含有少量的聚合物，比方说，小于0.1wt%，这可能使溶剂干燥器、换热器及其它循环溶剂通过的设备结垢。仍需要降低或缓和此类结垢影响的改进的设备和方法。

[0019] 仍需要提供以下益处中的一种或多种的改进的连续溶液方法和设备：跨越宽的操作窗口范围（包括变化的聚合温度）经济地制备聚合物；制备宽范围的聚合物，尤其是具有宽变化的平均分子量、分子量分布和 / 或共聚单体含量的聚合物；允许制备在高温（在150°C以上）下具有有用的分子量的聚合物；适应宽范围的催化剂性能；降低能量消耗，特别是在整理中，并降低环境排放；和减少或避免循环和纯化系统中的结垢，同时使用高活性金属茂型催化剂与未反应的单体和在分离过程中的温度。

[0020] 对于其它背景，还参见 WO 94/00500 和 WO 92/14766。

## 发明内容

[0021] 发明概述

[0022] 本发明提供用于一种或多种单体在溶剂（例如，烃溶剂）中的连续溶液聚合的设备。在一个方面中，所述设备包括高压泵和在所述泵下游的至少一个换热器。在另一个方面中，通过三个换热器将原料冷却，该三个换热器是利用共用三阶段压缩机（a common three-stage compressor）制冷的。在另一个方面中，所述设备包括经设置以并联操作的主反应器和副反应器，其中所述主反应器与副反应器的体积比在60:40–95:5的范围内。在另一个方面中，提供了为换热器去垢的方法，其中临时降低所述换热器中液体制冷剂的液面（level）。

[0023] 附图描述

[0024] 图1示出了已知的烯烃聚合方法的设备和工艺流程的示意布局；

[0025] 图2示出了图1的设备的氢气-汽提设置；

[0026] 图3示意性地示出了根据本发明一个实施方案的具有主和副反应器的设备中的原料共混和冷却布局；

[0027] 图4示意性地示出了根据本发明一个实施方案的将制冷剂供给制冷换热器的三阶段压缩机；和

[0028] 图5a-c还示出了可以根据本发明方法去垢的4-通换热器中的管的布局的示意图。

[0029] 说明性实施方案的详细描述

[0030] 在本发明的第一个方面中，本文描述了用于包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料的连续溶液聚合的设备，该设备包括：

[0031] 反应器，

[0032] 将一种或多种烯烃单体和溶剂，例如烃溶剂共混以制备反应器原料的共混装置，

[0033] 将所述原料压缩到至少20巴，优选至少50巴，优选至少75巴，任选地至少100巴的压力的泵，和

[0034] 在所述原料进入所述反应器之前将所述原料冷却的冷却系统，所述冷却系统包括至少两个换热器，其中所述换热器中的至少一个在所述泵的下游。

[0035] 所述换热器任选地用冷却水冷却并与冷却水的供给源连接。任选地，所述换热器中的至少一个被制冷。任选地，在所述泵下游的至少一个换热器被制冷。任选地，用于冷却原料的换热器中的每一个被制冷。

[0036] 所述溶剂是常规烃溶剂或常规非烃溶剂。优选地，溶剂是烃溶剂。更优选，溶剂是异己烷或混合己烷。更加优选地，所述溶剂是异己烷。

[0037] 在第二个方面中，提供了连续溶液聚合方法，其中通过泵将包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料加压到至少 20 巴，优选至少 50 巴，优选至少 75 巴，任选地至少 100 巴的压力，然后在位于所述泵的下游的至少一个换热器中冷却，然后在位于所述至少一个换热器下游的反应器中聚合。在一个实施方案中，通过至少一个制冷换热器将所述原料冷却降至在 -10°C 以下的温度，然后通过泵将其加压到至少 20 巴，优选至少 75 巴的压力，然后在另一个制冷换热器中进一步冷却，任选地冷却到 -10°C 至 -42°C，任选地 -10°C 至 -40°C，任选地 -10°C 至 -35°C 的温度，然后在所述另一个制冷换热器下游的反应器中聚合。

[0038] 在用于烯烃的连续溶液聚合的已知的设备和方法中，所述任选地制冷的换热器（制冷换热器亦称冷却器）都在泵上游。在根据本发明的第一和第二方面的设备和方法中，至少最后的换热器在所述泵的下游。有利地，一个换热器在所述泵的下游并且其它换热器（一个或多个）在所述泵的上游。

[0039] 在根据本发明的第一和第二方面的设备和方法中，泵在至少所述最后的换热器的上游并因此在所述泵的作用下对原料引起的温升（可能大约 3°C 或更高）可以通过在所述泵的下游的制冷换热器平衡。例如，使用丙烯作为制冷剂，在不降低丙烯的压力到大气压以下的情况下在制冷换热器中可以达到的最低温度为大约 -41.7°C。在其中泵在最后的制冷换热器下游的设置中，在反应器入口处最低实际的原料温度因此将为大约 -38°C 至 -39°C，假定泵将原料温度提高大约 3°C。然而，在本发明的设备和装置中，最后的换热器在所述泵的下游，所以可以将进入反应器的原料的温度降低到甚至更低的温度，比方说 -41°C，从而允许反应器中聚合物产量增加。

[0040] 在一个实施方案中，换热器中的至少一个是用冷却水冷却的。用普通冷却水冷却是在使用制冷换热器冷却到进一步更低温度之前达到反应器原料冷却（是指冷却溶剂或单体或单体和溶剂的组合）的最便宜的方法。

[0041] 在又一个实施方案中，换热器的至少一个是翅片风扇冷却器，其中反应器原料（是指溶剂或单体或单体和溶剂的组合）与在一排或多翅片管上被推动的环境空气交换热。当缺乏冷却水或湿度太高以至使冷却塔基本上无效时，这种方法是特别有用的。

[0042] 在一个实施方案中，在所述泵下游的至少一个换热器是用冷却水或空气冷却的。在那个实施方案中，在所述泵下游的至少一个换热器的位置使原料能够被冷却到接近所述冷却水或空气的温度的温度。

[0043] 在一个实施方案中，冷却原料的冷却系统包括三个制冷换热器，其中之一在高压泵下游。

[0044] 在所述泵下游的换热器（一个或多个）将能够在所述泵下游的原料的压力下操作，例如，它们能够在 75 巴或更高，任选地 80 巴或更高，优选 90 巴或更高，更优选 95 巴或更高，在一些情况下，120 巴或更高的压力下操作。

[0045] 在所述泵下游的至少一个制冷换热器任选地是壳包管式 (tube-in-shell) 换热

器,其中所述管任选地具有 [3/4] 英寸 (1.91cm) 的外直径。原料将流过该管,该管依靠它们较窄直径和厚壁比 1 英寸 (2.54cm) 管更好适合于处理高压。可获得对于任何给定管外直径具有各种壁厚的标准管,壁厚的选择与该管需要承受的压力匹配。

[0046] 泵可以是适合于将原料压缩到要求的压力的任何泵或压缩机或泵和压缩机的组合。泵可以是一个或多个泵的组合,并且当存在多于一个泵时,在此涉及的泵应当理解为是指在反应器之前最下游的泵,除非从上下文有明确的另一种意义。在一个实施方案中,泵是多阶段离心泵。

[0047] 任选地,该方法是绝热连续溶液方法。任选地,所述泵将原料提升到 80 巴或更高,任选地 90 巴或更高,优选 95 巴或更高,在一些情况下,120 巴或更高的压力。

[0048] 任选地,在所述泵下游的至少一个换热器将原料的温度降低到 50°C -20°C,优选 30°C -0°C,更优选 0°C 至 -30°C,在一些情况下,更优选 -38°C 至 -41°C 的温度。在其中换热器被制冷的情况下,可以使用任何合适的制冷剂。任选地,制冷剂是丙烯并通过多阶段压缩机供给制冷换热器。

[0049] 任选地,原料当它穿过所述泵时温度提高至少 1°C,任选地至少 2°C,任选地至少 3°C,在一些情况下,至少 10°C。

[0050] 在一个实施方案中,设备具有两个反应器,即经设置以串联或并联操作的主反应器和副反应器。任选地,每个反应器的原料供给源具有其自己的泵并包括至少一个位于相应泵下游的任选制冷的换热器。在一个实施方案中,一个反应器的原料供给源具有位于所述泵上游的冷却水冷却的换热器,而第二反应器的原料供给源具有位于所述泵下游的冷却水冷却的换热器。在一个实施方案中,到一个反应器的原料的冷却系统具有冷却水冷却的换热器和位于所述泵下游的制冷换热器并且其它反应器的冷却系统仅具有位于所述泵上游的冷却水冷却的换热器,即没有在所述泵下游的换热器。

[0051] 在一个实施方案中,设备包括 a) 主反应器和为主反应器供给主原料的主原料管线,包括将主原料压缩到至少 75 巴的第一泵,设置在所述第一泵上游和所述原料共混装置下游的第一和第二制冷换热器,和位于所述第一泵下游和所述主反应器上游的第三制冷换热器;和 b) 副反应器和将副原料供给副反应器的副原料管线,包括将副原料压缩到至少 75 巴的压力的第二泵,位于所述第二泵上游和所述原料共混装置下游的第四制冷换热器,和位于所述第二泵下游和所述副反应器上游的第五制冷换热器。

[0052] 在另一个实施方案中,设备包括将溶剂和循环溶剂与残留溶解的单体的混合物的压力提高到大约 25 巴或更高的压力的共用第一泵,接着将这种混合物冷却到 45°C 或更低的温度的水冷却换热器,然后接着含干燥剂以除去任何水分或其它催化剂毒物的床。然后将该料流分流成送往主反应器的第一料流和送往副反应器的第二料流。提供将送入每个反应器的附加的单体按必要的比例混合进入它们相应的溶剂料流而获得第一原料和第二原料的装置。将主反应器的第一原料进一步泵送至足够进入主反应器的压力,例如 120 巴或更高,这可能导致大约 15°C,例如 39°C -55°C 的温升,然后用冷却水交换器首先冷却到至多 45°C,优选至多 40°C 的温度,然后在进入主反应器之前进一步用制冷换热器冷却到至多 35°C,优选至多 30°C,更优选至多 20°C 的温度。首先在用冷却水作为冷却剂的换热器中将副反应器的第二原料冷却到至多 40°C,优选至多 30°C 的温度,然后升压到进入反应器所必要的压力,例如 120 巴或更高,该步骤可能导致原料升温大约 5°C 到 40°C -45°C 的温度。在

所述泵之前设置换热器的选择使第二原料能够包含较高浓度的轻质烃单体,如果不这样则可能具有在泡点之上的总蒸气压,这将对反应器原料泵的操作是不利的。

[0053] 在第三个方面中,提供了用于包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料的连续溶液聚合的设备,该设备包括:反应器,将一种或多种烯烃单体与溶剂共混以提供反应器原料的共混装置,将所述原料泵送给反应器并将所述原料压缩到所需聚合压力的一个或多个泵,和将在所述共混装置下游的并在进入所述反应器之前的原料冷却的冷却设备,所述冷却设备包括:第一换热器、第二换热器和第三换热器,共用三阶段压缩机,其具有:经由冷凝器与收集器鼓连通的出口、任选地与第一抽吸鼓连通的第一抽吸口、任选地与第二抽吸鼓连通的第二抽吸口和任选地与第三抽吸鼓连通的第三抽吸口;和将制冷剂从所述收集器鼓供给所述第一换热器的导管和将制冷剂从所述第一换热器送回到如果存在的所述第一抽吸口或第一抽吸鼓的导管,将制冷剂从如果存在的所述第一抽吸口或第一抽吸鼓供给所述第二换热器的导管和将制冷剂从所述第二换热器送回到如果存在的所述第二抽吸口或第二抽吸鼓的导管,和将制冷剂从如果存在的所述第二抽吸口或第二抽吸鼓供给所述第三换热器的导管和将制冷剂从所述第三换热器送回到如果存在的所述第三抽吸口或第三抽吸鼓的导管。

[0054] 在第四个方面中,提供了连续溶液聚合方法,包括制备包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料,让所述原料经过第一换热器、第二换热器和第三换热器,所述第一、第二和第三换热器中的每一个由共用三阶段压缩机供给制冷剂,供给所述第三换热器的制冷剂在小于-30℃的温度下,将所述原料与催化剂结合以制备聚合物,和将所述聚合物与溶剂和残留单体分离。

[0055] 本发明的第三和第四个方面的设备和方法包括将制冷剂从三阶段压缩机供给第一、第二和第三换热器,它们将原料冷却以便用于连续溶液聚合反应。发明人已经发现:使用三阶段压缩提供了具有降低的操作成本同时避免过度复杂性的高效和有效的设备和方法。

[0056] 任选地,三阶段压缩机还将制冷剂供给设备中的其它换热器,例如,用于冷却造粒水,或用于冷却流化床式干燥器或气动运输机中的空气的换热器。

[0057] 任选地,第一、第二和第三换热器中的每一个包括原料从中流过并设置在用于容纳制冷剂的壳中的多个管。

[0058] 任选地,所述第一和第二换热器具有外直径1英寸(25.4mm)的管。任选地,所述第三换热器具有外直径[3/4]英寸(19.1mm)的管。任选地,所述第一和第二换热器是四通釜换热器(a four-pass kettle heat exchanger)。任选地,所述第一、第二和第三换热器各自配备有三路控制阀,其允许原料的至少一部分绕过相应的换热器。任选地,所述设备还包括副反应器并且所述冷却设备包括经设置以将进入所述副反应器的所述原料冷却的第四和第五换热器,所述冷却设备还包括将制冷剂从如果存在的所述第一抽吸口或第一抽吸鼓供给第四换热器的导管和将制冷剂送回到如果存在的所述第二抽吸口或第二抽吸鼓的导管,和将制冷剂从如果存在的所述第二抽吸口或第二抽吸鼓供给第五换热器的导管和将制冷剂从第五换热器送回到如果存在的所述第三抽吸口或第三抽吸鼓的导管。

[0059] 任选地,所述设备包括将进入副反应器的原料压缩到至少20巴,任选地至少75巴的压力的副泵并且任选地,所述副泵位于第四和第五换热器之间。任选地,将所述原料压缩

到至少 20 巴,任选地至少 75 巴的压力的泵位于第二和第三换热器之间。

[0060] 可以使用任何合适的制冷剂。在有利的实施方案中,冷却设备含有丙烯作为制冷剂。任选地,收集器鼓中的制冷剂处于 10–25 barg 的压力。优选地,存在第一、第二和第三抽吸鼓。任选地,如果存在的第一抽吸口或鼓中的制冷剂处于 4–8 barg 的压力。任选地,如果存在的第二抽吸口或鼓中的制冷剂处于 1–4 barg 的压力。任选地,如果存在的第三抽吸口或鼓中的制冷剂处于 1.1–2 barg 的压力。任选地,连续溶液聚合是连续绝热溶液聚合。

[0061] 在第五个方面中,提供了用于一种或多种烯烃单体的连续溶液聚合的设备,该设备包括:经设置以并联操作的主反应器和副反应器,所述主反应器的内部体积与所述副反应器的内部体积之比在 60:40–95:5 的范围内,将包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料供给主反应器的原料供给装置,和将聚合催化剂供给主反应器以在其中形成含主聚合物的聚合反应混合物的一个或多个主催化剂供给设备;将包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的副原料供给副反应器的副原料供给装置,和将副聚合催化剂供给副反应器以在其中形成含副聚合物的聚合反应混合物的副催化剂供给设备;将在所述主和副反应器下游的所述含主和副聚合物的聚合反应混合物结合以形成合并的聚合反应混合物的装置,和将聚合物从所述合并的聚合反应混合物中分离的装置(一种或多种)。

[0062] 在第六方面中,提供了用于烯烃单体的连续溶液聚合的方法,包括:向主反应器供给包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料和主催化剂,从而形成含主聚合物的聚合反应混合物;向副反应器供给包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的副原料和副催化剂,从而形成含副聚合物的聚合反应混合物,将在所述主和副反应器下游的所述含主和副聚合物的聚合反应混合物结合以形成合并的含聚合物的聚合混合物,和将所述聚合物从所述合并的含聚合物的聚合反应混合物中分离,其中所述主反应器的内部体积与所述副反应器的内部体积之比在 60:40–95:5,任选地 65:35–90:10,任选地 70:30–90:10 的范围内。

[0063] 在设计用来主要用两个串联反应器操作的常规设备中,使用相等尺寸的反应器是常规的。然而,当以并联构型用来制备具有主要组分和次要组分的两种不同聚合物的共混物,例如 90:10 共混物时,已经发现反应在副反应器中的停留时间必须较长,这使该反应器难以控制并且响应条件改变缓慢。相对照而言,本发明在第五和第六方面中提供其中一个反应器(主反应器)大于其它反应器(副反应器)的反应器设置。该设置具有以下优点:当作为并联反应器用于制备,比方说,两种不同共聚物的 90:10 重量比共混物时,次要组分可以在副反应器中制备并且反应在副反应器中的停留时间可以维持在易控制的水平。例如,主反应器中的停留时间可以为大约 10 分钟,在副反应器中的停留时间可以为 30 分钟,而对于相等尺寸反应器,停留时间将分别为大约 10 和 90 分钟,这将使副反应器的控制变得困难。另外,小尺寸的副反应器允许设备构造成本减少,同时更大的主反应器可利用于制造单组分聚合物产物。

[0064] 任选地,所述主反应器的体积与所述副反应器的体积之比在 65:35–90:10,任选地 70:30–90:10 的范围内。任选地,所述设备适合于烯烃单体的连续绝热溶液聚合。任选地,主和副反应器是连续搅拌釜式反应器。任选地,含主聚合物的聚合反应混合物在主反应器中的停留时间在 3 分钟–90 分钟,例如,3 分钟–30 分钟的范围内。任选地,含副聚合物的聚合反应混合物在副反应器中的停留时间在 3 分钟–90 分钟,例如,5–30 分钟的范围内。任选地,连续溶液聚合在绝热条件下进行。任选地,从合并的含聚合物的聚合混合物中分离的聚

合物是具有至多 60, 任选地至多 50 的肖尔 A 硬度的聚合物。任选地, 从合并的含聚合物的聚合混合物中分离的聚合物是具有至多 60°C, 任选地至多 40°C, 任选地至多 30°C 的维卡 A 软化点的聚合物。

[0065] 本发明的第五方面的设备可用来仅使用反应器之一制备单组分聚合物。例如, 第五方面的设备可以用于其中仅使用单个反应器的方法并且原料包含乙烯和丁烯的混合物并且催化剂是手性金属茂催化剂以致在反应器中形成乙烯和丁烯的共聚物, 该共聚物具有大约 0.85- 大约 0.91 的得自乙烯序列的密度和大约 10wt% -50wt% 的丁烯含量。然而, 优选地, 它用来制备二组分聚合物共混物。反应器可以串联或并联使用, 优选并联使用。例如, 聚合物共混物可以是 EP 1 003 814 中所述的共混物。

[0066] 在一个实施方案中, 主原料包含乙烯和丙烯的混合物并且副催化剂是手性金属茂催化剂以致在主反应器中形成乙烯和丙烯的共聚物, 该乙烯和丙烯的共聚物具有大约 2% - 大约 65% 的得自全同立构聚丙烯序列的结晶度, 大约 75wt% -90wt% 的丙烯含量和 25°C -105°C 的熔点, 并且所述副原料包含丙烯或丙烯与一种或多种选自 C2 或 C4 至 C10 α - 烯烃的单体的混合物并且所述含副聚合物的聚合反应混合物包含基本上全同立构的聚丙烯聚合物, 所述基本上全同立构的聚丙烯聚合物具有至少大约 90wt% 聚合的丙烯和大于大约 110°C 的熔点。此种聚合物共混物用于可以从 ExxonMobil 获得的 Vistamaxx 范围的产品。

[0067] 任选地, 主反应器中的聚合物生产率与副反应器中的聚合物生产率之比在 60:40-95:5, 任选地 65:35-90:10, 任选地 70:30-90:10 的范围内。

[0068] 在第七个方面中, 提供了用于包含一种或多种烯烃单体和溶剂的原料的连续溶液聚合的设备, 该设备包括: 反应器, 制备包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料的原料共混装置, 和将所述原料和催化剂供给所述反应器以在其中形成含聚合物的反应器混合物的装置, 在所述反应器下游的将所述聚合物与未反应的单体和溶剂分离的分离装置, 和将所述溶剂循环回经过所述原料共混装置和循环到所述反应器的循环设备, 其包括至少一个换热器, 该换热器具有上排水平排列的管和设置在所述上排水平排列的管下面的下排水平排列的管, 所述上排和下排管被封装在具有用于液体制冷剂的入口和出口的壳中, 和其中所述溶剂首先流过上排管, 然后流过下排管, 所述入口配备有阀门以便减少或阻止制冷剂流入壳中以致在使用中所述壳中的制冷剂的液面可以降低而使所述上排管暴露。

[0069] 在第八个方面中, 提供了为用于一种或多种烯烃单体的连续溶液聚合的设备中的换热器去垢的方法, 其中使包含在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料聚合以提供含聚合物的聚合反应器混合物, 从该含聚合物的聚合反应器混合物中分离溶剂和残留单体, 并将所述溶剂循环经过包括换热器的循环设备以在重新使用之前将所述溶剂冷却, 其中所述换热器具有封装在含液体制冷剂的壳中的上排水平排列的管和下排水平排列的管并且所述溶剂首先经过所述上排管和然后经过所述下排管, 该方法包括以下步骤: 让所述溶剂经过换热器的上排和下排管, 所述壳中的液体制冷剂覆盖所述上排和下排管, 并且, 当希望为所述换热器去垢时, 降低所述壳中的液体制冷剂的液面以便所述上排管暴露以致在所述上排管中的溶剂的温度提高。

[0070] 在用于烯烃的连续溶液聚合的设备和方法中, 通常经由各种纯化和加工设备将溶剂和残留单体循环回到方法的起始点, 该各种纯化和加工设备包括至少一个换热器以便

降低循环流体的温度。然而，通常包含少量残留单体的溶剂还通常包括少量，例如，少于0.1wt%的聚合物。聚合物可以因种种原因存在。在具有其中将反应器的流出物分离成两个液相的液相分离器的设备中，通常将贫聚合物相循环回到方法的起始点。该贫聚合物相通常包含少量的如上所述的聚合物。在其中使用一系列闪蒸器进行分离以致溶剂和残留单体作为气相排出的设备中，高闪蒸鼓速度可能导致痕量的聚合物进入循环溶剂。该痕量的存在于循环料流中的聚合物可能引起循环设备中的装备结垢。例如，循环设备将通常包括一个或多个用于纯化循环料流的干燥剂床并且那些干燥剂床可能由于残留聚合物而变得结垢。结垢还在制冷换热器中产生，该制冷换热器用来冷却循环溶剂和在原料进入反应器装置之前冷却原料。在本发明的第七和第八个方面的设备和方法中，通过使用具有上排水平排列的管和布置在所述上排管下面的下排水平排列的管的换热器处理换热器结垢，其中溶剂（和任选的残留单体）的循环料流首先穿过所述上排管并进入所述下排管。随着循环料流首先穿过所述上排管，由于痕量聚合物存在于循环溶剂中引起的结垢将优先地在上排管中发生。当希望为换热器去垢时，例如，由于横穿换热器的压降上升到预定水平，制冷剂向壳的供给减少或完全地切断以致壳中制冷剂的液面下降而暴露上排管。该上排管然后不再被制冷剂如此有效地冷却，结果上排管和其中的液体的温度上升。该温度上升使那些管中沉积的聚合物再溶解在循环溶剂中，从而为换热器去垢。一旦结垢已经基本上或完全地消除，就可以将制冷剂进入壳的供给恢复到其正常水平以致上排管再一次浸入在制冷剂之中并且换热器的效率得到恢复。

[0071] 在换热器壳中的制冷剂液面临时下降期间，制冷剂的液面将通常降低最大可能的量，而不过度地引起进入反应器装置的原料的温度有不可接受的上升。因此也可能的是制冷剂的液面也低于一些或全部下排管。

[0072] 当正在为换热器去垢时，穿过换热器的溶剂的温度将上升到大于其正常水平，这可能引起任何下游的干燥器或纯化床的温度上升。例如，纯化床的温度可能上升大约5°C -30°C，从而也引起使那些床结垢的聚合物溶解。那样，纯化床也可以与换热器同时去垢。

[0073] 换热器可以具有任何合适的构型。管子可以直通壳，即它们可以在壳的一端进入并贯穿壳的整个长度延伸，在另一端离开该壳。然而，在一个优选的实施方案中，管子是在壳的同一端具有入口和出口的U形管。在一个优选的实施方案中，换热器是四通换热器（a four-pass heat exchanger），即包含溶剂（和任选的残留单体）的循环液体沿着壳的长度行进四次。例如，当换热器是四通U形管换热器时，循环液体将进入上排管并沿一个方向向下行进经过U形管并重回（back again），然后将流入下排管并再一次向下行进经过该U形管的长度并重回。

[0074] 换热器的管子任选地具有大约1英寸（25.4mm）例如，22-28mm的外直径。或者，换热器的管子任选地具有[3/4]英寸（19.05mm），例如，17-21mm的外直径。1英寸管子在资本投资，或传热效率，或操作费用方面与[3/4]英寸管子相比不太经济并因此通常只有当流经管子的液体易于引起结垢时才使用。

[0075] 制冷剂可以是任何合适的制冷剂。任选地，制冷剂是丙烯。

[0076] 任选地如下降低换热器壳中液体制冷剂的液面：关闭液体制冷剂进入所述壳的入口和使得所述壳中的液体制冷剂煮沸掉。如上所述，任选地降低液体制冷剂的液面直到进

入一个或多个反应器的原料的温度达到某种预定限度。任选地，降低所述壳中的液体制冷剂的液面以暴露如上所述的上排和下排管。壳中液体制冷剂的降低是临时性的。

[0077] 在本发明的第七和第八个方面的上下文中，将溶剂循环回经过所述原料共混装置进入所述一个或多个反应器的循环设备包括循环溶剂经过的所有设备，包括原料共混装置和在所述原料进入所述反应器之前将所述原料冷却的换热器。所述设备可以含有在原料共混装置上游的换热器以及在原料共混装置下游且在反应器上游的一个或多个换热器。优选地，在热共混装置上游的换热器具有上排水平排列的管和布置在上排管下面的下排水平排列的管，所述上排和下排管都封装在具有用于液体制冷剂的入口和出口的壳中，和其中所述溶剂首先流过上排管，然后流过下排管，所述入口配备有阀门以便减少或阻止制冷剂流入壳中以致在使用中所述壳中的制冷剂的液面可以降低而使所述上排管暴露。

[0078] 任选地，在原料共混装置下游的一个或多个换热器还配备有上排水平排列的管和布置在所述上排管下面的下排水平排列的管，所述上排和下排管都被封装在具有用于液体制冷剂的入口和出口的壳中和其中溶剂首先流过所述上排管，然后流过所述下排管，所述入口配备有阀门以便减少或阻止制冷剂流入壳中以致在使用中所述壳中的制冷剂的液面可以降低而使所述上排管暴露。

[0079] 任选地，本发明的第八个方面的方法在原料共混装置上游的换热器上实践。任选地，本发明的第八个方面的方法在原料共混装置下游的一个或多个换热器上实践。任选地，在上排和下排管都被液体制冷剂覆盖期间，即换热器的正常操作期间，通过换热器将溶剂冷却至 -39°C 至 20°C 的温度。

[0080] 任选地，本发明的第七个方面的设备包括能够将含聚合物的反应混合物的压力降低到所述混合物分离成富聚合物相和贫聚合物液相的压力的压力释放设备，并且还包括将所述贫聚合物液相与富聚合物相分离以致所述贫聚合物液相能够作为循环料流循环到循环设备的装置。

[0081] 任选地，在本发明的第八个方面的方法中，将含聚合物的聚合反应混合物分离成富聚合物液相和贫聚合物液相并将所述贫聚合物液相循环经过循环设备。

[0082] 本发明的所有方面的设备和方法可以包括多于一个反应器。当设备包括多于一个反应器时，当然可以仅使用反应器之一来制备单个反应器等级并保留其它一个或多个反应器未用。在适用于本发明的除第六个方面之外的所有方面的一个实施方案中，仅使用单个反应器并且原料包含乙烯和丁烯的混合物并且催化剂是手性金属茂催化剂以致在反应器中形成乙烯和丁烯的共聚物，该共聚物具有大约  $0.85\text{g/cm}^3$  – 大约  $0.91\text{g/cm}^3$  的得自乙烯序列的密度和大约 10wt% – 50wt% 的丁烯含量。

[0083] 应当理解，上述的本发明方面可以单独地实践或可以一起实践本发明的一个或多个方面。本发明的每个方面的任选的和优选的特征也将是本发明其它方面的任选的方面。

[0084] 本发明的所有方面的设备和方法中制备的聚合物通常是聚烯烃。任选地，聚合物含有总共至少 50mol% 的衍生自乙烯或丙烯的单元，基于聚合物中存在的单元总计。任选地，聚合物是具有小于 60，任选地，小于 50 的肖尔 A 硬度的聚合物。任选地，聚合物是具有至多 60°C，任选地至多 40°C，任选地至多 30°C 的维卡 A 软化点的聚合物。本文涉及的维卡软化点是指通过 ASTM D 1525 负荷 1(10N) 和速率 B(120C/h) 测量的。聚合物可以是在此所限定的乙烯弹性体产品。

[0085] “乙烯弹性体产品”将是指在溶液金属茂反应器中制备的在以下限度内含 (a) 乙烯和丙烯和任选的二烯, (b) 乙烯和正丁烯, 或 (c) 乙烯和辛烯的无规共聚物：

[0086] (i) 对于 (a), 至少 35wt % 的乙烯含量, 20wt % -65wt % 的丙烯含量, 任选地, 1wt % -10wt % 的二烯含量; 或

[0087] (ii) 对于 (b), 至少 50wt % 的乙烯含量和大于 10wt % 的正丁烯含量和聚合物密度小于 0.905 克 / 立方厘米 (g/cm<sup>3</sup>); 或

[0088] (iii) 对于 (c), 至少 50wt % 的乙烯含量和大于 15wt % 的辛烯含量和聚合物密度小于 0.905 克 / 立方厘米 (g/cm<sup>3</sup>)。

[0089] 已经在回收和整理步骤中添加并在整理后残留在最终产物中的材料例如抗氧化剂和加工助剂应该认为是乙烯弹性体产品的一部分。

[0090] 任选地, 聚合物是聚合物共混物, 其包含 a) 由乙烯和丙烯的混合物在手性金属茂催化剂存在下制备的并具有大约 2-65% 得自全同立构丙烯序列的结晶度, 75wt % -90wt % 的丙烯含量和 25°C -105°C 的熔点的第一组分, 和 b) 由丙烯或丙烯与一种或多种选自 C2 或 C4 至 C10 α - 烯烃的单体的混合物制备的第二组分, 其是含至少 90wt % 聚合的丙烯并具有大于 110°C 的熔点的基本上全同立构的聚丙烯聚合物。任选地, 聚合物是 EPDM 或热塑性弹性体。

[0091] 现将在连续溶液聚合设备的上下文中更详细地描述本发明的各种方面, 该连续溶液聚合设备具有在反应器下游的液相分离器作为第一分离阶段。然而, 应当理解本发明还适用于没有液相分离器的设备和方法。

[0092] 供给在溶剂中的一种或多种烯烃单体的原料的装置可以是任何适合的设备但是通常将包括将每种单体供给共用原料导管的导管, 供给循环溶剂 (通常还含一些残留单体) 的导管, 供给新鲜溶剂的导管和将原料泵送给一个或多个反应器、并将原料加压到所需压力的一个或多个泵。

[0093] 本发明的第一、第二和第五至第八个方面中的反应器装置可以是单个反应器或多个, 优选两个串联布置, 或任选并联布置的反应器。每个反应器任选地是连续搅拌釜式反应器。

[0094] 设备包括在一个或多个反应器上游的一个或多个泵以将原料的压力提高至所要求的水平, 例如, 在 75 巴或 80 巴以上。任选地, 所述反应器或每个反应器的原料供给管线包括将溶剂 (任选地, 溶剂含有循环的残留单体) 的压力提高至所要求的水平的泵, 例如, 离心泵和将每种新鲜单体的压力提高至所要求的水平的单独的泵, 例如隔膜泵, 在所述泵下游将溶剂和单体结合。然而, 优选地, 将一种或多种单体与溶剂在所述泵的上游结合以致可以通过单个泵将合并的原料提升到所要求的压力, 从而避免对用于单体的单独的隔膜泵的需要。任选地, 所述单个泵是离心泵。当然, 当存在两个反应器时, 每个反应器配备有将进入该反应器的原料提高至所要求的压力的单独的泵。这种途径具有特定的优点, 当供给设备的乙烯处于低压力时, 因为乙烯易于溶解在烃溶剂例如异己烷和正己烷中并因此这种方法避免了对于将乙烯泵送至所要求的压力的单独的一个或多个泵或压缩机的需要。可以通过任何合适的手段将乙烯混入溶剂料流。例如, 可以将乙烯鼓泡进入携带溶剂的导管。鼓泡可以经由单一鼓泡出口或优选经由两个或更多个鼓泡出口。鼓泡出口应该在所述泵上游布置足够地远, 例如所述泵上游至少 5, 优选至少 10 米以便乙烯在到达泵抽吸之前完全溶

解。

[0095] 通过任选地将压力提高,例如,提高到在 20 巴以上,或任选地在 75 或 80 巴以上,当使用更多较轻质单体时,在宽范围的温度和聚合条件下避免在一个或多个反应器中形成两相状态。因此,各种各样的催化剂可以用于该方法。此种宽范围的催化剂可以用于在优化的生产条件下制备高和 / 或低的平均分子量材料。在一个实施方案中,可以避免在反应器和液相分离器之间使用单独的泵来提高粘性聚合混合物的压力 [此类泵比低粘度进料泵昂贵得多]。泵的压力还经由该方法级联 (cascade) 并与初始溶剂分离阶段蒸发的不存在结合而减少在整理期间的总泵送需求。泵的压力推进粘性聚合混合物到达在液相分离器上游的减压装置,而不允许在减压装置之前的相分离。在本发明的一个优选的形式中,泵的压力还额外推进一个或两个分离的相到达更加下游的分馏系统或纯化设备例如高压闪蒸分离设备或低压闪蒸分离设备。在一个备选的实施方案中,不存在液相分离并且聚合物的分离通过挥发物在闪蒸罐中的蒸发或通过其它手段达到。

[0096] 优选地,在一个或多个反应器下游添加催化剂扼杀剂 (在串联反应器情况下,那是指在最后一个聚合反应器下游添加所述扼杀剂)。任选地,在加热装置和液相分离器上游添加催化剂扼杀剂以抑制经历分离的热聚合混合物的进一步聚合,让贫相通过冷却设备,所述冷却设备可以包括热集成交换器和最终冷却器,和任选的回到所述泵的入口侧的干燥器;让富聚合物相经历下游的附加的溶剂除去以获得固体聚合物。

[0097] 添加催化剂扼杀剂允许温度增加而没有进一步聚合的风险以致促进在任何过剩的扼杀剂除去后分离的溶剂和单体直接循环到在所述泵入口侧的原料供给装置。术语“直接”是指贫相一般不需要加以分馏。

[0098] 一些已知的连续聚合方法使用水作为催化剂扼杀剂。然而,发明人已经发现,甲醇也充当催化剂扼杀剂,并且据信减少了由溶剂循环中的残留聚合物引起的下游结垢的量。当使用甲醇时,在适合于除去甲醇的循环溶剂的干燥床中使用干燥介质将是合乎需要的。例如,干燥床可以含有 4 埃分子筛。任选地按 5-15 摩尔甲醇 / 总摩尔的催化剂和清除剂,任选地,10-30 摩尔甲醇 / 总摩尔的催化剂和清除剂的量将甲醇注入反应器的含聚合物的聚合混合物流出物中。当使用甲醇时,干燥床可以含有除去水和甲醇的 3 埃分子筛,和 / 或除去甲醇的 4 埃分子筛,和除去其它催化剂毒物的氧化铝例如 CD0200 活化氧化铝。

[0099] 在一个实施方案中,当使用甲醇作为催化剂扼杀剂时,设备可以含有包括两个单独的干燥剂床的循环溶剂干燥器系统。第一床任选地含有包含 4 埃分子筛的第一阶段和包含 CD0200 氧化铝 (可以从 BASF 获得) 的第二阶段。第二床任选地含有含 4 埃分子筛的第一阶段和含 CD 氧化铝的第二阶段。CD 氧化铝对某些烯烃比 CD0200 更具侵蚀性,但是据信具有更大的吸收某些氧化催化剂毒物的能力。在使用中,两个干燥剂床交替,一个床用于干燥循环溶剂,而另一个床使用热氮气流使其再生。

[0100] 可以向上或向下流经干燥器。优选地,循环溶剂经过干燥器的流动是向上的,因为上升流提供更均匀的流动分布并改进使用整个床的效率。

[0101] 优选地,每单位制备的聚合物的能量消耗低,具有简单的溶剂回收和能量集成系统 [例如热集成交换器],它们可以用来使向大气的排放最小化并在液相分离器上从流输出物回收热。

[0102] 术语“液相分离器”是指这样的设备,在其中,单相液体混合物暴露于其中它分离

成两个液相的条件下。

[0103] 优选地，将液相分离器与布置在下游的闪蒸罐连接，该闪蒸罐接收来自液相分离器的富聚合物相。优选地，闪蒸罐在足以允许气相供给分馏和纯化系统而不要求单独压缩机的压力下操作，所述压力一般是2巴表压或更高。为了适应制备具有宽范围分子量的聚合物，闪蒸罐中的这种压力可以被提升到高水平，例如，3-10barg，以调节溶液粘度来促进浓缩聚合物溶液供给最终脱挥发分阶段。因此，从浓缩相除去的挥发性相任选地简单地作为蒸气输送到布置在闪蒸罐下游的分馏塔，以便纯化。在其中溶剂等在低压力下在气相中排出的一些现有技术配置中，必须使提取的挥发物冷凝并让它们通过泵送装置以用于后续进一步分离步骤。

[0104] 在一个实施方案中，让贫相以液体形式流到用于除去在聚合期间添加或产生的氢气的装置，该装置包括使汽提蒸气与贫相按逆流配置接触以将气相中的氢气浓缩以便从贫相循环物质中除去的装置。

[0105] 通过设备的若干部分例如闪蒸罐和脱挥器产生含溶剂的蒸气料流。通常让那些料流集合在一起并冷凝而获得液体溶剂，然后将该液体溶剂与来自液相分离器的贫聚合物相结合而获得合并的溶剂循环料流。在蒸气料流冷凝期间，通常让它们通过溶剂纯化塔以去掉作为催化剂溶剂进入体系的甲苯，和可以送去循环物质储存的重质单体例如辛烯或ENB。当不打算使用重质单体例如辛烯或ENB时，设备任选地包括紧接着布置在所述塔上游的冷凝器以使蒸气料流部分地冷凝。例如，可以使蒸气的大约30wt%冷凝成液体。然后将该液体送到所述塔中以将甲苯分离，并不将蒸气的剩余70wt%送到所述塔，从而允许所述塔与不包括部分冷凝器的设备相比尺寸减小。

[0106] 通常将所述液体在顶板之上供给所述塔。

[0107] 部分冷凝器任选地是用水作为冷却剂进料的并流冷凝器。该并流配置确保水在不平常的情况例如设备启动期间不沸腾。

[0108] 任选地将来自溶剂纯化塔塔顶的蒸气料流冷却并压缩而形成混合的蒸气和液体料流，将该混合的蒸气和液体料流分离成液体和蒸气，将该液体供给轻质馏分塔塔底并将蒸气供给轻质馏分塔塔顶。将那些料流作为侧料流引入5床塔将产生更高效分离，但是在塔顶和塔底的引入允许使用价格比较低廉的3床塔。

[0109] 在液相分离器下游，富聚合物相进入在使得溶剂和残留单体蒸发掉而留下浓缩聚合物相的压力下操作的闪蒸罐。例如，浓缩聚合物相可以包含70wt%-95wt%的聚合物，其余是挥发物例如溶剂和残留单体。蒸气作为塔顶料流从闪蒸罐分离并且浓缩聚合物相通常在闪蒸罐底部收集，该浓缩聚合物相从闪蒸罐穿过出口进入导管并最终流到真空脱挥器。

[0110] 设备优选包括泵例如齿轮泵以便将浓缩聚合物相从闪蒸罐排出并将它泵送到脱挥器入口。

[0111] 术语“真空脱挥器”是指以下设备：其中浓缩聚合物相暴露于真空下，同时浓缩聚合物相被搅拌以暴露新的表面积，从而进一步使残留溶剂和单体蒸发和排出。

[0112] 存在于紧接着闪蒸罐下游的浓缩聚合物相中的挥发物（通常残留溶剂和单体）的水平任选地小于30wt%，优选小于25wt%，更优选小于15wt%。紧接着脱挥器下游的聚合物中的挥发物的水平优选至多0.5wt%，优选至多0.25wt%，更优选至多0.1wt%。

[0113] 真空脱挥器中的压力优选至多500mmHg，优选至多55mmHg，优选至多30mmHg。温度

任选地在 150°C -270°C 的范围内。

[0114] 优选地，所述方法使用非极性溶剂，非极性溶剂不以有意义的方式配位或干扰以致抑制催化剂体系的催化作用。优选地，所述方法使用低沸点的基于烷烃的溶剂，任选地，烷烃（它们可以是线性或者支化的，例如具有 4-10 个碳原子，优选 5-7 个碳原子的那些）的混合物，任选地上述烷烃与其它更高或更低分子量烷烃的混合物。溶剂优选是己烷。

[0115] 一些已知的连续烯烃聚合方法使用正己烷作为溶剂。然而，正己烷与健康关注相联系并因此优选使用异己烷作为溶剂。异己烷相对于正己烷具有稍微不利的热容并因此为了除去等量反应热与正己烷相比必须多使用 1 或 2% 的异己烷。

[0116] 聚合物可以衍生自主要包含单烯烃例如乙烯或丙烯或具有 4-10 个碳原子的其它更高级  $\alpha$ - 烯烃的单体。

[0117] 可以如下维持相当大的能量：规定在反应器的聚合混合物到达分离器之前依次通过上游热集成交换器和下游整理换热器将该聚合混合物加热到该温度和规定使用得自分离器的贫相为所述换热器的一个上游换热器供热。

[0118] 在本发明方法中的工作压力可以是 75 巴或更高，80 巴或更高，90 巴或更高，95 巴或更高，特别是 120 巴或更高，或甚至 140 巴或更高。压力上限不受精密约束，但是通常可以是 200 巴或更低，优选 140 巴或更低，或 120 巴或更低。压力应该足以保持反应器溶液呈单一相直至减压装置的位置，和提供必要的工作压力以输送流体经过该设备。

[0119] 原料温度可以依赖于可获得的温升和达到聚合温度希望的单体转化率程度而改变。有利地，原料温度不高于 40°C，任选地不高于 20°C，任选地不高于 0°C，任选地不高于 -20°C，任选地在 -20°C 至 -40°C 的范围内。聚合温度受所需分子量约束，允许任何添加的氢气的影响。在串联反应器方法中，顺次反应器中的温度可以按增量逐渐增加，这取决于这些反应器中发生的聚合的性质。有利地，主要包含乙烯衍生的单元的聚合物的聚合温度是至少 100°C，优选至少 150°C 或甚至（对于更低分子量材料）200°C 或更高。温度不应该超过聚合分解温度或催化剂能维持聚合反应的温度。

[0120] 总体上，温升可能导致聚合反应器入口温度和出口温度之间 50-220 或高达 250°C 的温差。例如，通过在负 40°C 进料并允许温升将温度提高至 210°C，可以得到制备较低分子量聚合物的高效方法。对于较高分子量聚合物，温升可能需要经由增加的和更热的原料和/或较低反应器温度约束以避免将降低反应器混合性能的反应器溶液中的过度粘度，从而导致不均匀的聚合物。

[0121] 或者，在一些实施方案中，原料温度可以在 0°C 以上，例如，在环境温度，例如大约 30°C 或甚至更高。在那些实施方案中，用于冷却原料的换热器可以用冷却水给料，而不是制冷，从而降低成本。溶剂循环物质的更高的温度也可以避免由聚合物结垢而引起的问题。然而，原料温度的提高将导致对于绝热方法对于任何给定总反应器进料速率而言反应器中制备的聚合物的量降低。

[0122] 单体浓度取决于目标聚合物类型和分子量，单体至聚合物的相关转化率和操作温度。有利地，单体分压应该为聚合反应器中挥发性组分的总分压的 30% 或更高；特别是 40% 或更高，优选应该不超过 80%，70% 或特别是 60%。所有组分的总分压应该小于反应器压力的 100% 以避免形成汽泡。一般而言，优选较高的单体分压以改进液相分离器中的液相分离。

[0123] 以其最宽的形式，本发明可以用任何适合的催化剂，例如，齐格勒纳塔催化剂或SSC(单中心催化剂)进行。优选使用SSC。它们一般含有元素周期表第3-10族过渡金属；和至少一种在聚合期间保持与过渡金属结合的辅助配体。优选地，过渡金属以阳离子状态使用并通过助催化剂或活化剂稳定化。特别优选的是元素周期表第4族例如钛、铪或锆的金属茂，它们在聚合中以d<sup>0</sup>单价阳离子状态使用并具有下文更详细描述的一种或两种辅助配体。用于配位聚合的此类催化剂的重要的特征是所述配体能够提取并且乙烯(烯属)基团可以插入该配体。

[0124] 催化剂优选是庞大配体渡金属催化剂。庞大配体含有许多键合原子，优选碳原子，形成可以与一个或多个任选的杂原子成环的基团。庞大配体可以是金属茂型环戊二烯基衍生物，它们可以是单或多核的。一个或多个庞大配体可以与过渡金属原子键合。根据优先科学理论，认为所述庞大配体在聚合过程中保持适当位置以提供匀质聚合效果。其它配体可以与过渡金属键合或配位，优选可通过助催化剂或活化剂分离，例如烃基或卤素离去基团。认为任何此类配体的分离导致产生配位位点，在该位点烯烃单体可以插入聚合物链。过渡金属原子是元素周期表的第4、5或6族过渡金属。过渡金属原子优选是第4族原子。

[0125] 金属茂催化剂可以与助催化剂一起使用，该助催化剂可以是具有通过蒸气压渗透压测定法测定的4-30的平均低聚度的铝氧烷，优选甲基铝氧烷。铝氧烷可以被改性而提供在线性烷烃中的溶解性或用于淤浆中，但是一般从甲苯溶液使用。此类溶液可以包括未反应的三烷基铝并且铝氧烷浓度一般表示为mol Al/升，这数值包括不反应形成低聚物的任何三烷基铝。当用作助催化剂时，铝氧烷一般以摩尔过量，相对于过渡金属，按50或更高，优选100或更高，优选1000或更低，优选500或更低的摩尔比使用。

[0126] 在可获得的SSC当中，SSC应该优选选自宽的范围，以使打算制备的聚合物的类型和与其相关的工艺范围适应以致在该工艺条件下按至少40,000g聚合物/克SSC(例如金属茂)，优选至少60,000或甚至超过100,000g聚合物/克SSC的活性制备聚合物。通过使不同聚合物能够在不同的操作范围中在优化的催化剂选择下制备，可以少量地使用SSC和任何辅助催化剂组分，任选地还使用少量的清除剂。可以按同样少的量使用扼杀剂并且然后可以引入各种成本划算的方法以允许非极性溶剂循环和经历处理以在再用于聚合反应器之前除去极性杂质。

[0127] 金属茂还可以与助催化剂一起使用，该助催化剂是非配位或弱配位阴离子。本文所使用的术语“非配位阴离子”包括弱配位阴离子。配位在任何情况下应该足够弱，如聚合的进展证明的那样，以允许不饱和单体组分的插入。非配位阴离子可以被提供并与金属茂按本领域中描述的任何方式反应。

[0128] 非配位阴离子的前体可以与按降低价态提供的金属茂一起使用。前体可以经历氧化还原反应。前体可以是离子对，其前体阳离子是按某种方式中和和/或消除的。前体阳离子可以是铵盐，如EP 0277003和EP0277004中那样。前体阳离子可以是三苯基碳鎓衍生物。

[0129] 非配位阴离子可以是卤化的四-芳基-取代的基于第10-14族非碳元素的阴离子，特别是让氟基代替芳基上的氢原子，或代替那些芳基上的烷基取代基的那些。

[0130] 本发明的有效第10-14族元素助催化剂络合物在优选的实施方案中衍生自离子盐，其包含4-配位第10-14族元素阴离子络合物，其中A<sup>-</sup>可以表示为：

[0131]  $[(M)Q_1Q_2\dots Q_i]^-$ ,

[0132] 其中 M 是一个或多个第 10-14 族准金属或金属, 优选硼或铝, 每个 Q 是有效提供电子或空间效应从而使  $[(M')Q_1Q_2\dots Q_n]^-$  合适作为如本领域中理解的非配位阴离子的配体, 或足够数量的 Q 满足  $[(M')Q_1Q_2\dots Q_n]^-$  总体上是有效的非配位或弱配位阴离子。示例性的 Q 取代基特别包括氟化芳基, 优选全氟化芳基, 并包括具有额外用来氟代替的取代基的取代的 Q 基, 例如氟化烃基。优选的氟化芳基包括苯基、联苯基、萘基和它们的衍生物。

[0133] 非配位阴离子可以相对于过渡金属组分按大致摩尔当量使用, 例如至少 0.25, 优选 0.5, 特别是 0.8, 例如至多 4, 优选 2, 特别是 1.5。

[0134] 代表性的金属茂化合物可以具有以下式:

[0135]  $L^A L^B L_i^C M D E$

[0136] 其中,  $L^A$  是与 M  $\pi$  键接的取代的环戊二烯基或杂环戊二烯基辅助配体;  $L^B$  是对于  $L^A$  所限定的那类辅助配体的成员, 或是 J, 即与 M  $\sigma$  键接的杂原子辅助配体;  $L^A$  和  $L^B$  配体可以经由基团 14 族元素连接基共价桥联在一起;  $L_i^C$  是与 M 具有配价键的任选的中性非氧化性配体 (i 等于 0-3); M 是基团 4 或 5 族过渡金属; 和 D 和 E 独立地是单阴离子不稳定配体, 各自具有与 M 的  $\sigma$  键, 任选地, 彼此桥联或与  $L^A$  或  $L^B$  桥联。所述单阴离子配体可通过适合的活化剂替换以允许可聚合单体插入或大单体可以插入以便在所述过渡金属组分的空的配位位点上配位聚合。

[0137] 可用作 SSC 的代表性的非金属茂过渡金属化合物还包括四苄基合锆、四双(三甲基甲硅烷基甲基)合锆、氧代三(三甲基甲硅烷基甲基)合钒、四苄基合铪、四苄基合钛、双(六甲基 disilazido)二甲基合钛、二氯·三(三甲硅烷基甲基)合铌和二氯·三(三甲基甲硅烷基甲基)合钽。

[0138] 根据本发明合适作为烯烃聚合催化剂的其它有机金属过渡金属化合物将是那些第 3-10 族的任何过渡金属化合物, 它们可以通过配体提取转化成催化活性阳离子并通过足够不稳定以便被烯属不饱和单体例如乙烯置换的非配位或弱配位阴离子稳定在该活性电子状态。

[0139] 更优选的是这样的金属茂, 其是第 4 族过渡金属, 优选锆或铪的双环戊二烯基衍生物, 例如, WO 9941294 中公开那样。它们可以有利地是含通过单个碳和硅原子连接的芴基配体和环戊二烯基配体的衍生物, 例如, WO 99/45040 和 WO 99/45041 中公开那样。更优选, Cp 环是未取代的和 / 或所述桥含有烷基取代基, 合适地烷基甲硅烷基取代基以帮助金属茂的烷烃溶解性。

[0140] Dow 在 EP 0418044 中公开了与 EP 0416815 的相似的单环戊二烯基化合物。相似的化合物描述在 ExxonMobil EP 0420436 中。Sumitomo 在 WO 97/03992 中示出了催化剂, 其中单个 Cp 物质和酚通过 C 或 Si 连接基连接, 例如  $Me_2C(Cp)(3-tBu-5-Me-2-\text{苯氧基})TiCl_2$ 。Nova 在 WO2001/05849 中公开了 Cp- 腺亚胺催化剂, 例如  $(Cp)((tBu)_3P=N-)TiCl_2$ 。

[0141] 其它合适的金属茂可以是双芴衍生物或未桥联茚基衍生物, 它们可以在稠环上的一个或多个位置被具有提高分子量的效果并因此间接地允许在更高温度下聚合的结构部分取代, 例如 EP 0693506 和 EP 0780395 中描述那样。

[0142] 当使用上述催化剂时, 总催化剂体系一般还将包含一种或多种有机金属化合物作为清除剂。用于本申请的此类化合物是指包括有效从反应环境除去极性杂质并提高催化剂

活性的那些化合物。杂质可能随任何聚合反应组分，尤其是随溶剂、单体和催化剂进料一起无意地引入，和不利地影响催化剂活性和稳定性。它可能导致降低或甚至消除催化活性，尤其是当离子化阴离子前体激活催化剂体系时。杂质，或催化剂毒物包括水、氧气、极性有机化合物、金属杂质等。优选地，在这些毒物引入反应容器之前采取步骤除去这些毒物，例如通过在各种组分的合成或制备后或期间进行化学处理或小心的分离技术，但是某些少量的有机金属化合物将通常仍然用于聚合方法本身。

[0143] 通常，这些化合物将是有机金属化合物例如 US5, 153, 157, 5, 241, 025 和 WO-A-91/09882、WO-A-94/03506、WO-A-93/14132 和 WO95/07941 的第 13 族有机金属化合物。示例性的化合物包括三乙基铝、三乙基硼烷、三异丁基铝、三正辛基铝、甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。铝氧烷也可以按清除量与其它活化手段一起使用，例如甲基铝氧烷和三异丁基铝氧烷与硼基活化剂一起。待与催化剂化合物一起使用的此类化合物的量在聚合反应期间最小化到有效提高活性的量（如果以双重作用使用，则是激活催化剂化合物必需的量），因为过量可能充当催化剂毒物。优选的清除剂是 TNOA，其优选纯净引入，而不是在溶液中引入，以降低成本和改进安全性。

[0144] 所述方法和用于所述方法的设备如上面阐明的那样设计用来允许各种各样聚合物类型和分子量的聚合。一般而言，聚合物衍生自作为主导（超过 50mol%）组分的乙烯或丙烯。聚合物优选可以含有 5–40mol% 共聚单体以改变结晶度和挠性。共聚单体可以是含 2–20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃（该术语包括环状烯烃例如苯乙烯），例如乙烯（在聚合物主要由丙烯衍生的单元组成的情况下）、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯。可以包括一定量二烯例如己二烯、乙烯降冰片烯、乙叉基降冰片烯 (ENB)、降冰片二烯等以促进不饱和和 / 或形成本身由聚合单体衍生的单元制得的更长支链。

[0145] 在塑性体情况下，可以制备的聚合物包括以下方面：优选地，共聚单体是含 3–15 个碳原子，更优选，4–12 个碳原子，更优选 4–10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃。乙烯可以与至少两种共聚单体聚合而形成三元共聚物。单体一般按 70.0–99.99，优选 70–90，更优选 80–95 或 90–95mol% 乙烯与 0.01–30，优选 3–30，更优选 5–20mol% 共聚单体的比例聚合。对于本专利说明书的目的，聚合物的分子量分布可以用装备有 Ultra-styrogel 5 柱和折射率检测器的 Waters Gel Permeation Chromatograph 测定。仪器的操作温度设置在 145°C，洗脱溶剂是三氯苯，校准标准样品包括具有精确已知分子量（分子量 500 至分子量 5.2 百万）的十六种聚苯乙烯，和聚乙烯标准样品 NBS 1475.10。本发明制备的塑性体的分子量分布称作“窄”分子量分布，即， $M_w/M_n$  小于 3，优选小于或等于 2.5。本发明聚合物的 MI 一般在 0.01dg/min–200dg/min，优选 0.1dg/min–100dg/min，更优选 0.2–50dg/min，更优选小于 10dg/min 的范围内。塑性体的预期的密度在 0.85–0.93g/cm<sup>3</sup>，优选 0.87–0.92g/cm<sup>3</sup>，更优选 0.88–0.91g/cm<sub>3</sub> 的范围内。

[0146] 本发明可以特别涉及共聚合反应，包括单体，例如  $\alpha$ -烯烃单体乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1, 4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和环状烯烃例如苯乙烯中一种或多种的聚合。其它单体可以包括极性乙烯、二烯、降冰片烯、乙炔和醛单体。

[0147] 在弹性体的情况下，可以制备的聚合物包括具有高重均分子量 ( $M_w$ ) 和大于 0.3wt% 二烯含量，优选大于 2.0wt% 二烯含量的乙烯- $\alpha$ -烯烃 EODE 的三元共聚物（乙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯弹性体）。这些聚合物可以主要是无定形的并具有低或零熔化热。本

文所使用的术语“EODE”覆盖由乙烯、 $\alpha$ -烯烃和一种或多种非共轭二烯单体组成的弹性体聚合物。非共轭二烯单体可以是含6-15个碳原子的线性、支链或环状烃二烯。适合的非共轭二烯的实例是线性无环二烯例如1,4-己二烯和1,6-辛二烯；支链无环二烯例如5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；3,7-二甲基-1,7-辛二烯和dihydromyricene和dihydroocinene的混合异构体；单环脂环族二烯例如1,4-环己二烯；和1,5-环十二碳二烯；和多环脂环族稠合和桥联环二烯例如四氢茚、甲基四氢茚、双环戊二烯；双环-1,5-(2,2,1)-庚-2,5-二烯；烯基、烷叉基、环烷叉基降冰片烯例如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)；5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异丙叉基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯。

[0148] 通常用于制备EPDM的二烯中，尤其优选的二烯是1,4-己二烯(HD)、5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)、5-乙烯叉基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和双环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是5-乙叉基-2-降冰片烯(ENB)和1,4-己二烯(HD)。优选的EOD弹性体可以含有20wt%至90wt%乙烯，更优选30wt%-85wt%乙烯，更优选35wt%-80wt%乙烯。适合用于与乙烯和二烯制备弹性体的 $\alpha$ -烯烃优选是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯。 $\alpha$ -烯烃一般按10wt%-80wt%，更优选20wt%-65wt%结合到EODE聚合物中。非共轭二烯一般按0.5wt%-20wt%-35wt%；更优选1wt%-15wt%，更优选2wt%-12wt%结合到EODE中。如果需要的话，可以同时引入多于一种二烯，例如HD和ENB，但是总二烯引入量在上面规定的限度内。

[0149] 弹性体也可以不含二烯并且是两种单体类型的共聚物。此类共聚物可以高Mw、低结晶度和低灰分的弹性体。共聚物可以是高Mw的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(EPC)。本文所使用的术语“EPC”是指乙烯和 $\alpha$ -烯烃(不一定是丙烯)的共聚物，其显示弹性体性能。适合用于与乙烯制备弹性体的 $\alpha$ -烯烃优选是C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> $\alpha$ -烯烃。此类 $\alpha$ -烯烃的示例性的非限制性实例是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和1-十二碳烯。如果需要的话，可以引入多于一种 $\alpha$ -烯烃。EPC弹性体可以含有20wt%至90wt%乙烯，更30wt%-85wt%乙烯，更35wt%-80wt%乙烯。

[0150] 在聚合物主要衍生自丙烯衍生的单元的情况下，聚合物由于链中存在全同立构聚丙烯序列而具有以下特征。

[0151] 在一个实施方案中，丙烯和至少一种共聚单体的共聚物，所述共聚单体是乙烯或 $\alpha$ -烯烃。共聚单体包括乙烯和线性或支链C<sub>4</sub>至C<sub>30</sub> $\alpha$ -烯烃，或它们的组合。优选的线性 $\alpha$ -烯烃包括乙烯和C<sub>4</sub>至C<sub>8</sub> $\alpha$ -烯烃，更优选乙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯，更加优选乙烯或1-丁烯。优选的支链 $\alpha$ -烯烃包括4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯和3,5,5-三甲基-1-己烯。丙烯共聚物优选是无规共聚物，该术语如下文所限定。

[0152] 聚丙烯共聚物具有2%-65%的结晶度。在这种结晶度范围内，结晶度的可选的下限可以是5%或10%，可选的结晶度上限可以是50%，45%或40%。

[0153] 聚丙烯共聚物的结晶度源自于共聚物中的全同立构(或者间同立构)聚丙烯序列。丙烯的量可以是65wt%-95wt%。在这种范围内，可选的丙烯含量下限可以是70wt%或80wt%，可选的丙烯含量上限可以是92.5wt%，90wt%或89wt%。

[0154] 半结晶的聚丙烯共聚物必然具有非零熔化热，这归因于可测量的结晶度。可以由熔化热，使用对于100%结晶度的189J/g的优选值和熔化热和结晶度之间的线性关系计算

结晶度；参见，B. Wunderlich, Macromolecular Physics, vol. 3, Academic Press (1980), 尤其是 8.4.2 章。

[0155] 聚丙烯共聚物优选具有单一宽的熔化转变。通常，聚丙烯共聚物的样品将显示与主峰相邻的副熔融峰或肩峰，并且这种组合一起认为是单一熔点，即单一宽的熔化转变。这些峰的最高点被认为是熔点。聚丙烯共聚物优选具有 25°C - 110°C 的熔点。在这种范围内，熔点的可选的下限可以是 30°C 或 35°C，熔点的可选的上限可以是 105°C 或 90°C。

[0156] 聚丙烯共聚物的重均分子量可以是 10,000-5,000,000 g/mol，优选 80,000-500,000 g/mol。MWD 优选大于 2。MWD 可以小于 40，更优选小于 5，更优选小于 3。在另一个实施方案中，优选聚丙烯共聚物具有小于 100，更优选小于 75，更加优选小于 60，更优选小于 30 的 **ML (1+4) @125°C**。

[0157] 聚丙烯共聚物优选是具有窄组成分布的无规可结晶共聚物。聚合物的分子间组成分布通过在溶剂中的热分级来测定。典型的溶剂是饱和烃例如己烷或庚烷。热分级程序描述如下。通常，大约 75wt%，更优选 85wt% 的聚合物作为一个或两个相邻的可溶性级分分离，该聚合物的剩余部分在紧接的先前或后续的级分中分离。这些级分的每一个具有与聚丙烯共聚物的平均 wt% 乙烯含量差不高于 20%（相对），优选不高于 10%（相对）的组成（wt% 乙烯含量）。对本公开内容来说，如果它满足上面概括的分级试验，则聚丙烯共聚物认为是具有“窄”组成分布。

[0158] 优选的聚丙烯共聚物中的立构规整丙烯序列的长度和分布与基本上无规统计学共聚一致。众所周知，序列长度和分布与共聚合竞聚率有关。本文所使用的术语“基本上无规”是指反应竞聚率的乘积一般是 2 或更低的共聚物。相对照而言，在立构嵌段结构中，PP 序列的平均长度大于具有类似组成的基本上无规共聚物的平均长度。具有立构嵌段结构的现有技术聚合物具有符合这些“嵌段”结构的 PP 序列分布而不是基本上无规的统计分布。

[0159] 可以通过 C-13NMR 测定聚合物的反应竞聚率和序列分布，该 C-13NMR 相对于相邻的丙烯残基定位乙烯残基。为了制备具有所需无规度和窄组成分布的可结晶共聚物，合乎需要的是使用 (1) 单中心催化剂；和 (2) 充分混合的连续流动搅拌槽式聚合反应器，该反应器允许仅为优选的聚丙烯共聚物的基本上所有聚合物链提供单一聚合环境。

[0160] 优选的丙烯-乙烯共聚物描述在 US 6,635,715 中。

[0161] 作为一般指导，当聚合物的分子量太低时，按本文描述的方式的液相分离可以受阻或造成低效，因为过量的聚合物然后可能夹带在贫相中。精确的边界取决于溶剂组成和聚合物组成以及分子量。快速压力释放（一般大于 20 巴 / 秒，优选 30 巴 / 秒或更高，更优选 40 巴 / 秒或更高，更加优选 50 巴 / 秒或更高）帮助引起两个相的离析。这种快速压力下降优选从大于双边界或 LSCT 的压力开始并在小于拐点边界的压力停止。优选的相分离通过拐点分解并称作压力诱导相分离 (PIPS)。液相分离器还应该提供足够的停留时间以允许贫相和浓缩相在分离器下端沉积。

[0162] 分子量控制可以经由氢气水平的控制实行，氢气水平的控制可以是通过控制聚合温度而控制分子量的补充。

[0163] 可以让贫相以液体形式流到用于除去在聚合期间添加或产生的氢气的装置，该装置包括使汽提蒸气与贫相按逆流配置接触以将气相中的氢气浓缩以便从贫相循环物质中

除去的除去装置。

[0164] 汽提蒸气优选由挥发性单体例如乙烯构成。汽提蒸气可以是惰性气体例如氮气。该装置可以包括汽提容器以从用作聚合原料的回收的溶剂料流除去氢气。汽提蒸气有利地具有低氢气含量，优选小于 5mppm。汽提蒸气可以选择为比其它单体或溶剂组分更挥发性，基本上不含对聚合催化剂有害的杂质，可在设备回收系统中回收，优选可按足够高的供给压力获得以便引入汽提容器而无需独立的额外压缩帮助。

[0165] 这种实施方案特别适用于这样的设备布局，其中反应器经设置以串联操作并且上游反应器在没有或低氢气条件下操作以提供较高分子量级分和其中将氢气添加到下游反应器以提供更低分子量级分。

[0166] 参照图 1，连续溶液聚合设备布置如下：

[0167] 聚合和聚合物和溶剂的初始分离

[0168] 通过离心泵 (3) 让聚合原料穿过导管 (2)。原料含有：A) 异己烷作为溶剂，B) 单体，主要单体一般是乙烯或丙烯，和任选的 C) 可以是任何可共聚合  $\alpha$ -烯烃的共聚单体，和任选的 D) 二烯或其它多烯或环状可共聚合材料。让原料穿过激冷器或冷却器 (6)，其中原料任选地被激冷到低温以便随后在两个连续搅拌釜式反应器 8 中绝热聚合，所述两个连续搅拌釜式反应器 8 串联或并联操作（为简单起见，在图 1 中仅描绘一个反应器）。可以预混合活化剂和金属茂催化剂并在 5 和 / 或 7 添加到一个或两个反应器 8。清除剂（一般呈烷基铝例如三 - 异丁基铝或三 - 正辛基铝形式）在 4 添加以使原料和反应器中的毒物对催化剂活性的影响最小化。

[0169] 为了补充通过控制聚合温度提供的分子量控制，可以将氢气经由导管（未显示）添加到一个或两个反应器中。

[0170] 从反应器 8 经由导管 11 排出的含聚合物的聚合混合物首先用在 10 处以在异己烷中的分子溶液添加的催化剂扼杀剂、水或优选甲醇处理以终止聚合反应。

[0171] 扼杀剂混合到聚合流出物中可以使用在小型容器中的搅拌器进行，该小型容器让所述流出物穿过并具有扼杀剂的注入点。或者，静态混合器可用来将扼杀剂混入聚合流出物。那样避免对搅拌器和搅拌器封接的需要，但是确要求反应器中的压力提高以便推动流出物经过静态混合器。

[0172] 换热器 12 布置为热集成配置的一部分并通过从液相分离器 14 中的上层 20 排出的贫聚合物相加热，并在导管 11 中提供含聚合物的聚合反应器流出物的温度方面的初始提高。通过蒸汽、热油或其它高温流体加热的整理换热器 16 进一步提高温度到适合于液相分离的水平。该溶液然后穿过其中产生压降的泄压阀 18，该压降引起含聚合物的聚合反应器流出物的分离并沉降到贫聚合物相 20 和其下的富聚合物相 22 中。

[0173] 在参照图 1，在通过换热器 12 冷却后，让上述贫相 20 通过冷却装置 24 进一步冷却，穿过适应于除去氢气的调压塔 26，然后送到在 43 的在线化学分析以测定溶剂中单体和共聚单体的浓度。将这种冷却的贫相 43 与溶剂和单体 30 的新鲜原料结合以提供所需浓度，然后通过干燥器 32，该干燥器 32 用来除去用作催化剂扼杀剂的或存在于供给的新鲜原料中的任何未反应的甲醇，或在循环溶剂和单体中的任何杂质，如将阐明的那样。

[0174] 调压塔 26 按该形式布置，适合于利用乙烯作为汽提蒸气除去氢气的容器 26 如图 2 所示。让从冷却器 24 流出的贫相通过导管 27 到位于容器 26 内的在其上部中的塔顶空

间的液体分布器配置 300。液体分布器由在底部具有孔 302 的多孔管式分配器构成。分配器向下喷雾贫相在容器 26 内。贫相在容器 26 的底部收集。添加到原料导管 2 的乙烯的一部分作为汽提蒸气经过管线 25 供给。将汽提蒸气供给位于容器 26 内的浸没在该容器底部收集的贫相中的蒸气喷雾器装置 304。蒸气喷雾器由布置在同心设置的多个环上的多微孔介质 303 的多个盘构成。汽泡从蒸气喷雾器装置 304 上升经过该液体到表面进入塔顶空间。让塔顶空间中的蒸气通过导管 308 以便如下所述进一步处理。让在下部中的液体穿过导管 310 以便将描述如下的处理。

[0175] 在容器 26 中，液体原料 27 和汽提蒸气 25 的逆向流动发生。在其中汽提蒸气的气泡上升经过液体的阶段，蒸气中的乙烯溶解在液体中并且该液体中的氢气被气泡吸收。因此，经过导管 310 流出的液体被乙烯富集，该乙烯当循环时可以经历聚合。所以可以接近第一平衡阶段。在容器 26 蒸气空间中，上升的蒸气从喷嘴 302 流出的雾化小液滴提取更多氢气以致可以接近第二平衡阶段。经由导管 308 流出的蒸气因此含有在经由喷嘴 302 引入的液体中包含的氢气的大部分。可以在单个闪蒸器中达到分离的基本上 2 个平衡阶段。可以这样除去贫相中存在的超过 80%，有时超过 90%，有时超过 97% 的氢气。

[0176] 供给的汽提蒸气是乙烯，其是所述方法固有的挥发性单体。它的使用使额外的操作成本和原料消耗最小化。或者，氮气或其它惰性气体可以有利地用于从进入溶剂收集器的循环溶剂汽提氢气。然而，此种气体提高轻质馏分压缩机上的负荷并可能导致更高的总清除速率，包括单体从设备的清除速率。

[0177] 将蒸气从导管 308 送到塔 36 的回流鼓 39。通过分馏塔 36 及其经由导管 43 循环到干燥器 32 入口侧的塔顶蒸气压缩 / 冷凝系统，将它部分地加工以回收有价值的组分，主要是挥发性单体例如乙烯和丙烯。主要包含氢气和任何其它不可冷凝物的部分可以烧掉。

[0178] 不太优选的替代方案是贫相循环物质的一部分在单阶段闪蒸器中闪蒸而不添加汽提蒸气。然而，这仅允许有限的氢气除去并损害循环呈液态的贫相的利益，而没有能量密集型蒸发过程。

[0179] 在使用金属茂催化剂体系的单个反应器和串联反应器装置中，可以通过  $\beta$ -氢负离子提取制备变化量的氢气，即使当没有将氢气注入反应器中时。所述量可以随所选的金属茂而变。其分子量降低效果可以通过反应器操作温度的合适选择的调和。相当大量的这种氢气可以在反应器流出物料流 11 中保持未反应。按上述方式减少在这种料流中循环的氢气的量可以有利于允许不依赖于聚合操作温度而通过除去产生的氢气或通过从外部源（一般在原料导管 2 中）添加氢气调节分子量。

[0180] 在本文所述的串联反应器操作中，可以有利地利用除去氢气的能力来扩展反应器之间的分子量分流和拓宽分子量分布到超越其它可能的范围。供给上游反应器的原料可以具有小于如果通过  $\beta$  氢负离子消除产生的氢气保持在循环物质中时将获得的氢含量。可以将附加的额外氢气添加到下游反应器中以提供大于如果得自  $\beta$  氢负离子消除的氢气将保持在循环物质中时将保持的氢含量。

[0181] 氢气的有效除去因此提供使串联反应器布局中制备的双模态组成的范围能够增加的设施。还允许选择更宽范围的金属茂催化剂体系，不论它们经由  $\beta$  氢负离子消除产生氢气的倾向或它们对聚合混合物中氢气存在的敏感度如何。

[0182] 一些更高级烯烃原料流，例如丁烯作为单体是有价值的，原因在于它们的  $\alpha$ -烯

烃含量。然而，此类单体流通常含有少量，通常少于 10wt%，有时少于 1wt%，有时甚至少于 0.1wt% 的惰性饱和烃，例如丙烷和 / 或丁烷，有时其它异构体和二 - 烯烃，例如丁二烯和 / 或异丁烯和 / 或除可能损害催化剂活性的  $\alpha$  - 烯烃以外的单烯烃。此类物质还发现充当链转移剂，从而降低反应器中制得的聚合物的分子量。另外，这些轻质杂质例如丙烷、丁烷、二 - 烯烃和不合需要的异构体可能在循环溶剂中浓缩到降低能引入反应器原料的新鲜单体的量的水平，原因在于它们提高蒸气压 - 有时到可能引起气泡在反应器进料泵中形成的程度。这种现象可能损害泵。此类物质还可能降低是反应器流出物的聚合物、溶剂、残留单体等的混合物的总体密度，从而使产物加热器 16 结垢有与大部分混合物分离的聚合物。出于所有这些原因，通过从留下激冷器 39 的轻质馏分料流吹扫更多气体以更快的速率汽提这些不合需要的物质是有利的。这可以通过降低压缩机出料压力和 / 或通过提高压缩机下游的冷却器和闪蒸鼓的操作温度达到。

[0183] 富聚合物相的处理

[0184] 让浓缩的富聚合物相流到低压分离器 34，其中将蒸发的溶剂和单体与从液相分离器 14 流出的更浓缩聚合物溶液分离。

[0185] 让蒸发的溶剂和单体相在气相中通过导管 35 到纯化塔 36：该纯化塔 36 通过蒸馏操作而在一方面将易挥发溶剂和未反应的乙烯和丙烯的轻质馏分分离并且在另一方面将更重质不太挥发性组分例如己烷和用来溶解催化剂或活化剂和未反应的二烯型共聚单体的任何甲苯分离。在合适的情形下通过催化剂组分和催化剂制备条件（例如提高催化剂溶液温度以提高催化剂组分的溶解性达到其中存在如此少甲苯以致不要求除去甲苯的独立方法的时机）的合适选择减少甲苯的使用。

[0186] 齿轮泵 38 此刻将更加浓缩的聚合物输送到真空脱挥发分挤出机或混合器 40，其中再次抽出气相以便纯化，冷凝，然后泵送到纯化塔 50。用作催化剂溶剂的甲苯和二烯例如乙烯降冰片二烯 (ENB) 共聚单体或 1- 辛烯共聚单体的重质级分通过这种纯化塔 50 回收。ENB 或辛烯可以经由出口 54 循环。可选的重质共聚单体，例如 ENB 和辛烯从而可以储存在独立的储存容器 55, 56 中，这促进不同产物族（例如 EP(D)M 和 EO 塑性体）之间的快速产物转变，同时仍使有价值的未反应共聚单体能够最终回收。这种能力进一步提高这种方法的灵活性而制备各种各样的相异产物。

[0187] 然后可以在水下造粒机中将从 40 流出的聚合物熔体造粒，用在 42 激冷的水进料，洗涤并在 44 旋转干燥而形成适合于在 46 装袋或打包的粒料。

[0188] 处理来自脱挥器的蒸气以回收和循环溶剂。在一个实施方案中，蒸气可以穿过洗涤塔、制冷换热器，然后穿过一系列压缩机和泵。最后的泵是液体环式泵，其将液体冷凝物供给鼓，蒸气从该鼓去火炬。任选地，将氮气鼓泡进入从该液体环式泵排出的液体冷凝物以帮助携带丁烷和丙烷及其它 C4 杂质到火炬。氮气的添加可以与温度的提升独立地或同时地进行或通过减少在图 1 的装备 39 下游的轻质馏分压缩机的操作进行。

[0189] 图 3 示出了根据本发明的第一、第二、第三和第四个方面的装置的一个实施方案。图 3 示出了具有经设置以并联操作的主反应器 101 和副反应器 102 的聚合设备的一部分。每个反应器是配备有由塔顶电动机驱动的垂直搅拌器轴的连续搅拌釜式反应器。图 3 还示出了每个反应器的原料共混装置。经由管线 103 和 104 供给管线的氢气，从储槽（未显示）经由管线 105 和 106 提供呈 TNOA 形式的清除剂并且从低压力管线（未显示）经由导管 107

和 108 提供新鲜乙烯。是循环异己烷和补充异己烷的混合物并且还含有少量的残留乙烯的异己烷与丙烯和 1-丁烯的任选的加料一起经由管线 109 和 110 进入。乙烯供给管线 107 利用呈多孔板形式的喷雾器向导管 109 供给乙烯，经过该呈多孔板形式的喷雾器乙烯鼓泡进入正经由导管 109 携带的异己烷流。导管 105 和 103 将活化剂和氢气供给导管 109 中的溶剂以形成流经第一换热器 111、第二换热器 112、离心泵 113、第三换热器 114，然后流入主反应器 101 的原料。

[0190] 按类似的方式，经由相似的喷雾器单元将乙烯经由导管 108 供给穿过导管 110 的溶剂。乙烯喷雾器导管 106 和 104 的下游连接用于供给活化剂和氢气的导管 110，从而制备用于副反应器 102 的副原料。该副原料穿过第四换热器 115、离心泵 116 和第五换热器 117，然后进入副反应器 102。

[0191] 将催化剂和活化剂的混合物经由管线 118 供给主反应器 101。相似地，将催化剂和活化剂的混合物经由管线 119 供给副反应器 102。聚合反应在反应器 101 和 102 内发生而在其中形成含聚合物的聚合混合物。主反应器 101 大于副反应器 102，这两个反应器的内部体积按 70:30 的比例。那样，按 70% 的量包含在主反应器中制得的第一组分和按 30% 的量包含在副反应器 102 中制得的第二组分的共聚物共混物可以按其中主和副反应器每一个中的停留时间近似相等并因此都可以保持在可控水平的方法制备。在一个实施方案中，反应器可以切换到串联操作，例如当制备 EPDM 等级或当要求特别定制的分子量分布时，其中可能希望在第一和第二反应器之间达到 20:80 分流，在其它时候，80:20 分流。含聚合物的聚合流出物经由导管 120 离开主反应器 101 并且含聚合物的聚合流出物经由导管 121 离开第二反应器 102。导管 120 和 121 在混合接头 122 处汇合并且合并的流出物流经导管 123，而甲醇从槽 124 作为催化剂扼杀剂注入该导管 123。

[0192] 第一、第二、第三、第四和第五换热器 111、112、114、115 和 117 中的每一个是具有四通配置包括两排水平安装在壳中的 U 形管的壳包管式换热器。所述壳供给有来自三阶段压缩机（图 3 中没有显示）的作为制冷剂的丙烯。第一换热器 111、第二换热器 112 和第三换热器 115 具有 1 英寸 (25.4mm) 管子，然而第三交换器 114 和第五交换器 117（分别在泵 113 和 116 下游并因此经历高压）具有 [3/4] 英寸 (19.05mm) 管子。

[0193] 经由导管 109 进入的异己烷通过循环换热器（未显示）冷却到大致 12°C 的温度并通过一排干燥剂床而除去存在的甲醇和任何水。单体料流经由导管 107 和 105 进入并且氢气经由导管 103 进入将原料的温度提升到大致 16°C。第一换热器 111 将原料冷却到 12°C 并且第二换热器 112 将它进一步冷却至 -17°C。原料然后进入泵 113，这泵将它压缩到 120 巴的压力并且该压缩导致原料的温升升到 -10°C。第三换热器 114 将温度降至大致 -35°C，然后该原料进入主反应器 101。

[0194] 穿过导管 110 到副反应器 102 的副原料在第四换热器 115 的上游具有大致 16°C 的温度并且该第四换热器将原料冷却到 -17°C。穿过将原料压缩到大致 120 巴的泵 116 将略微提升副原料的温度。第五换热器 117 将副原料的温度降低到 -35°C，然后该副原料进入副反应器 102。换热器的布局并且尤其是在所述泵 113 和 116 下游的换热器存在于每个进料管线中使由那样泵引起的温升能够反转。为了获得额外的生产率，那些下游换热器 114 和 117 如果需要的话能将原料的温度还进一步降至由大约 -42°C 的丙烯制冷剂施加的实际限度。

[0195] 图 4 示出了用来为设备中的各种制冷换热器供给制冷剂丙烯的制冷系统的示意性形式的布局。制冷剂系统包括共用三阶段离心式压缩机 150，其由电动机 151 驱动。丙烯制冷剂组合物是 99wt% 丙烯和 1wt% 丙烷。该压缩机将丙烯压缩到大约 1700kPag 的压力并且加压的丙烯从出口 152 流过换热器 153，该换热器 153 由冷却水冷却并将高压丙烯完全地冷凝成流入收集器鼓 154 的液体。将液体丙烯制冷剂从收集器供给在溶剂循环系统中的溶剂循环换热器 155 并供给在进料管线中的第一换热器 111 到主反应器 101 并任选地到设备中的其它换热器，例如，用于冷却造粒机冷却水。（为了清楚，所有那些换热器由图 4 中的单一符号表示）。将换热器 111、155 中蒸发的丙烯气体送回到第一抽吸鼓 156，在其中将丙烯蒸气与丙烯液体分离。丙烯蒸气作为塔顶馏出物料流在 -42°C 的温度下流入第一抽吸口 157。

[0196] 从第一抽吸鼓 156 的底部抽吸液体丙烯并供给设备中的各种换热器，包括第二和第四换热器，即在主和副原料到主和副反应器中的紧接着泵 113 和 116 上游的两个换热器 112 和 115。同样，为了清楚，在图 4 中仅显示了一个换热器符号。蒸发的丙烯从那些换热器经由导管回到第二抽吸鼓 158，在 -29°C 的温度下的丙烯蒸气从该第二抽吸鼓 158 吸入压缩机 150 的第二抽吸口 159。从抽吸鼓 158 的底部抽吸液体丙烯并供给第三和第五换热器 114、117，它们分别位于泵 113 和 116 的下游和主反应器 101 和 102 的上游。同样，为了清楚，那两个换热器在图 4 中由单一符号表示。丙烯蒸气从那些换热器 114、117 回到第三抽吸鼓 160，它在大约 0°C 的温度下从该第三抽吸鼓 160 被吸入压缩机 150 的第三抽吸口 161。压缩机 150 将进入第一抽吸器 161 的丙烯蒸气压缩，然后将该压缩蒸气与进入第二抽吸口 159 的丙烯蒸气混合以便压缩和与进入第一抽吸口 157 的蒸气混合。在经由出口 152 离开压缩机之前再一次将该合并的蒸气加压。

[0197] 图 5a-5c 在示意性形式示出了用于本发明的第七和第八个方面的四通 U 形管釜换热器的布局。图 5a 是从上显示穿过溶剂循环换热器 155 的水平截面的视图，图 5b 是从侧面显示穿过换热器的垂直段的视图。换热器 155 具有入口和出口端 155a 和釜或壳部分 155b。釜部分 155b 的底部具有来自压缩机 150 的收集器鼓 154 的制冷剂丙烯的入口 155c 和釜 155b 的塔顶具有返回到压缩机 150 的第一抽吸鼓 156 的丙烯蒸气的出口 155d。

[0198] 在釜部分 155b 内部，上排 U 形管 202（以便清楚，图 5a 中仅显示了一个 U 形管）从入口 / 出口部分 155a 沿着釜部分 155b 的几乎全长延伸。在所述上排 U 形管 202 下面，下排 U 形管 203 相似地从入口 / 出口部分 155a 沿着釜部分 155b 的几乎全长延伸（图 5b 中仅显示了一个上管 202 和一个下 U 形管 203）。

[0199] 在使用中，循环溶剂流经入口 207 进入入口 / 出口部分 155a 并向下流到上排 U 形管 202 的一个支线 202c 并经由 U 形管 202 的另一个支线 202d 回到入口 / 出口部分。循环溶剂然后向下流到下排 U 形管 203 的一个支线并沿着另一个支线回到入口 / 出口部分 155a。冷却的循环溶剂然后经由出口 212 离开入口 / 出口部分 155a 去下游干燥器并回到原料共混段。

[0200] 通过图 5c 中更详细所示的端板 201 将入口 / 出口部分 155a 与釜部分 155b 分离。

[0201] 换热器的圆形端板 201 配备有到上排 U 形管 202 的入口 202a，这 U 形管 202 在板 201 后面伸出并在管子出口 202b 处回到板 201。图 5c 也显示了到下排 U 形管 203a 的入口 203a 和出口 203b。

[0202] 板 201 形成其一个壁的换热器 155 的入口 / 出口部分 155a 由垂直分割挡板 205 提供, 该垂直分割挡板 205 将上管入口 202a 与上管出口 202b 和下管入口 203a 与下管出口 203b 分离。端室还配备有水平挡板 206, 该水平挡板 206 将上排 U 形管 202 的上入口 202a 与下排管 203 的下出口 203b 分离。

[0203] 在位于将溶剂(任选地含某种残留单体)循环回到原料共混设备的循环线路中的换热器 155 的使用中, 循环溶剂(主要是异己烷)经由入口 207 进入换热器 155。该循环溶剂进入由垂直挡板 205、水平挡板 206 的上半部、换热器的圆柱壁 208 和换热器的端壁 213 连同板 201 界定的扇形室。循环溶剂离开经由入口 202a 离开该扇形室 209 到上 U 形管 202 并沿着换热器壳中的上 U 形管 202 运载, 经由出口 202b 返回。出口 202b 流注入由垂直挡板 205、换热器的圆柱壁 208、板 201 和端壁 213 界定的半圆形室 210。循环溶剂经由入口 203a 离开室 210 到下排 U 形管 203 并经由出口 203b 返回到扇形室 211 中。

[0204] 循环溶剂经由出口 212 离开室 211 到包括干燥床的下游设备以便进一步纯化, 然后返回到原料共混设备。

[0205] 换热器 155 超长时间使用, 上排 U 形管变得结垢有从循环溶剂沉积的聚合物。结垢在其中初始冷却效果最大的。上排 U 形管中是最坏的当希望为换热器去垢时, 减少或切断向釜或壳部分 155b 供给丙烯以致釜部分 155b 内部的丙烯部分地沸腾掉而让上排管 202 暴露。此时, 流经上排管 202 的循环溶剂开始变热并将使该上排管 202 结垢的聚合物再溶解。一旦聚合物已经再溶解, 就恢复向壳的丙烯供给, 从而再一次用液体丙烯制冷剂覆盖上排管 202。

[0206] 通过循环溶剂的料流的最大容许温度测定釜 155b 中丙烯的最小液面。许多变型是可能的。例如, 换热器可以是具有一排直管和下排直管的两通交换器。

[0207] 设备中的其它换热器可以按同样的方式去垢。

[0208] 单词“壳”和“釜”在这里可互换地使用。

[0209] 不同聚合物的聚合

[0210] 参照下页上的表 1 示出了图 1 的设备和本发明的设备的操作。表 1 作为实施例使用聚合方法制备:(1)低分子量塑性体, 如上面一般描述那样, (2)高分子量弹性体, 如上所述, 和(3)聚合的高丙烯含量乙烯共聚物, 如上所述。

[0211] 表 1-按变化操作模式的设备 / 方法的工艺条件

[0212]

	进入反应器的原料	反应器内的聚合	泄压阀上游的聚合物溶液	泄压阀下游的聚合物溶液	贫聚合物相	富聚合物相
塑性体	50 或低至 -15 °C； 总 120 巴； 50 巴单体分压	130-200 ℃； 100-130 巴； 7-22wt % 聚合物	220 °C； 100-130 巴； 15-22wt % 聚合物	220°C； 30-45 巴； 15-22wt % 聚合物	220 °C； 30-45 巴； <0.3 wt % 聚合物	220 °C； 30-40 巴； 25-40wt % 聚合物
弹性体	50 或低至 -15 °C； 总 120 巴； 50 巴单体分压	85 °C -150 °C； 100-130 巴； 8-15wt % 聚合物	220 °C； 100-130 巴； 8-15wt % 聚合物	220°C； 30-45 巴； 8-15wt % 聚合物	220 °C； 30-45 巴； <0.3 wt % 聚合物	220 °C； 30-40 巴； 25-40wt % 聚合物
主要丙烯 含量 共聚物	50 或低至 -35 °C； 总 120 巴； 50 巴单体分压	50-80°C； 100-130 巴； 5-15wt % 聚合物	200 °C； 100-130 巴； 5-15wt % 聚合物	200°C； 30-45 巴； 5-15wt % 聚合物	200 °C； 30-45 巴； <0.3 wt % 聚合物	220 °C； 30-40 巴； 20-40wt % 聚合物

[0213] 为了制备图 1 中的塑性体, 原料温度通过激冷器 6 降低到 0°C。按适合于原料的毒物含量的量添加烷基铝作为清除剂。或者, WO97/22635 (Turner 等人) 的方法。压力通过离心泵提高到 120 巴。主要包含溶剂和最高 50 巴分压的乙烯和丁烯或己烯或辛烯共聚单体的原料然后进入两个串联反应器 8 的第一个。按产生所需聚合温度的量将催化剂和活化剂添加到反应器 8 中, 该聚合温度又与所需分子量有关。聚合热将温度提高到 150°C 至 200°C 以在没有使用氢气的情况下形成塑性体 (但是可以使用 H<sub>2</sub>)。在第二串联反应器的出口处, 聚合物浓度在 15wt% -22wt% 的范围内。一般条件可以如 WO 99/45041 所述。

[0214] 然后在 10 供给水以破坏或抑制聚合反应, 否则聚合反应可能在残存的催化剂、未反应的单体和升高的温度存在下继续。

[0215] 换热器 12 最初提升温度, 然后另一个换热器 16 使温度进一步上升到 220°C。随着聚合混合物穿过泄压阀 18 进入液相分离器, 产生快速压降, 压力迅速地从 100 巴降到 40 巴。在泵 3 的出口和泄压阀 18 的出口之间的压差仅仅担负使原料和聚合物流经反应器 8 和包括换热器 12 和 16 的导管 11。

[0216] 在分离器 14 内部, 形成含少于 0.1wt% 聚合物的上部贫相和含 30wt% -40wt% 聚

合物的下部富聚合物相。浓度大约是供给分离器 14 的聚合混合物的两倍至三倍。在低压分离器 34 和挤出机 40 中进一步除去溶剂和单体后,可以从设备取出含少于 1wt %, 优选 0.3wt %或更少,更加优选<0.1wt %挥发物(包括水)的聚合物。

[0217] 如果现在将所述设备的应用与表 1 中标记弹性体的那排相比,可以看出,虽然聚合温度低于塑性体,并且从反应器流出的聚合物浓度更低(其粘度将类似于塑性体的粘度),可以使用相同的分离方法和设备获得略微更低的输出(反映聚合方法在更低温度下降低的效率)。采用串联的两个反应器,可以使用 WO 99/45047 (Harrington 等人) 的公开内容。一般而言,在串联布局中,优选第一反应器在 0°C -110°C 的温度下操作并且第二反应器在 40°C -140°C 的温度下操作。优选地,第一反应器在 10°C -90°C 的温度下操作并且第二反应器在 50°C -120°C 的温度下操作。更优选,第一反应器在 20°C -70°C 的温度下操作并且第二反应器在 60°C -110°C 的温度下操作。采用工艺条件和毒物水平的适当控制,当仅使用一个反应器或在相同工艺条件下使用两个反应器时,也可以获得这种数量级的温度。

[0218] 同样可以从表 1 中标记“主要丙烯含量共聚物”的那排看出,其中降低温度以使得较低反应性的丙烯单体形成足够高分子量。可以使用 WO00/01745 中描述的一般条件。在该试验中,聚合温度在 28°C -70°C 之间变化。

[0219] 本文引用的所有文献均通过参考完全引入,前提是此种引入被允许并且不与本发明的描述相矛盾。被要求优先权的所有文献通过参考完全引入,前提是此种引入被允许。虽然从属权利要求根据美国实践具有单一依赖性,但是任何从属权利要求中的每个特征可以与一个或多个其它从属权利要求的每个特征结合,这取决于同一个独立权利要求。

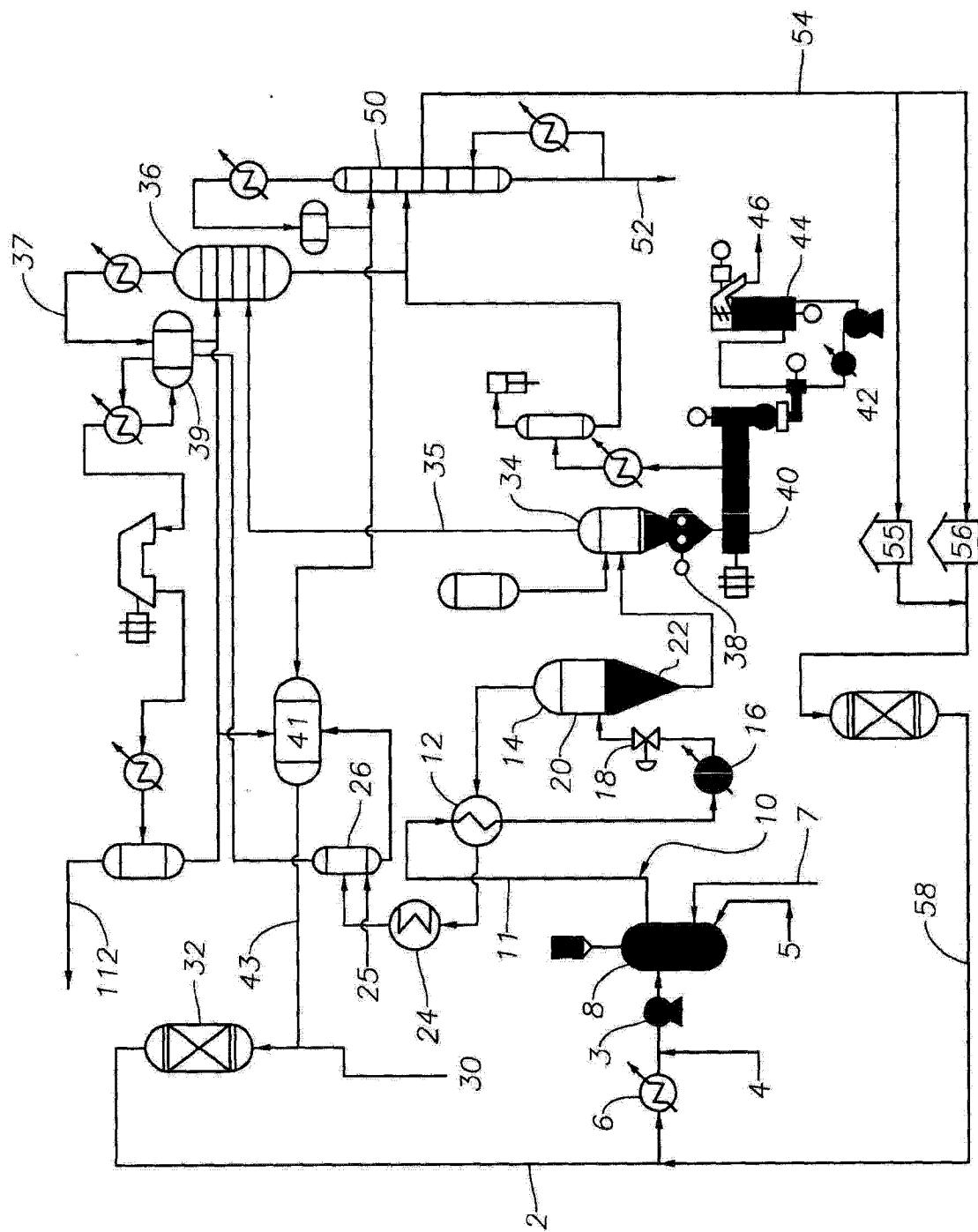


图 1

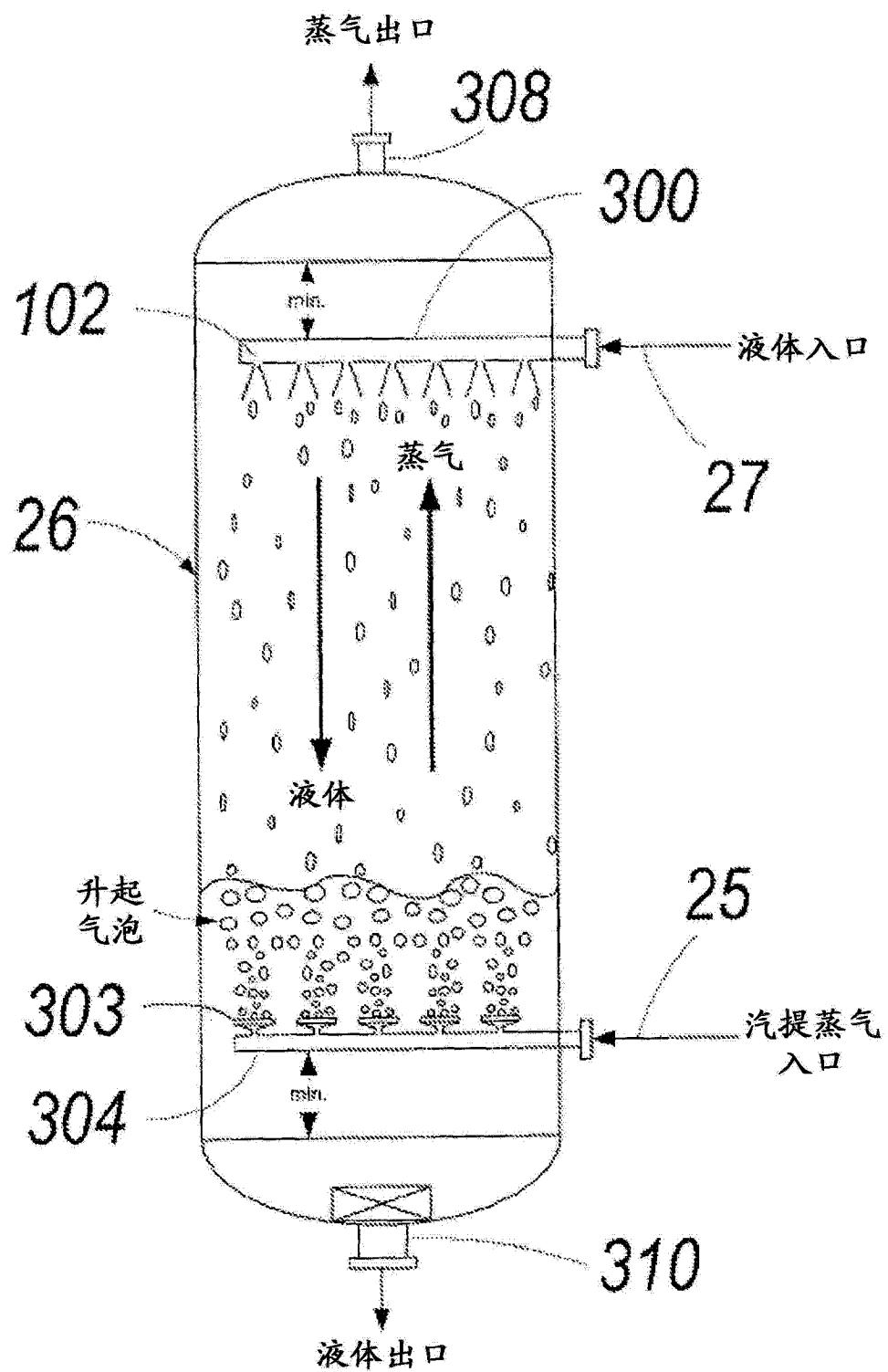


图 2

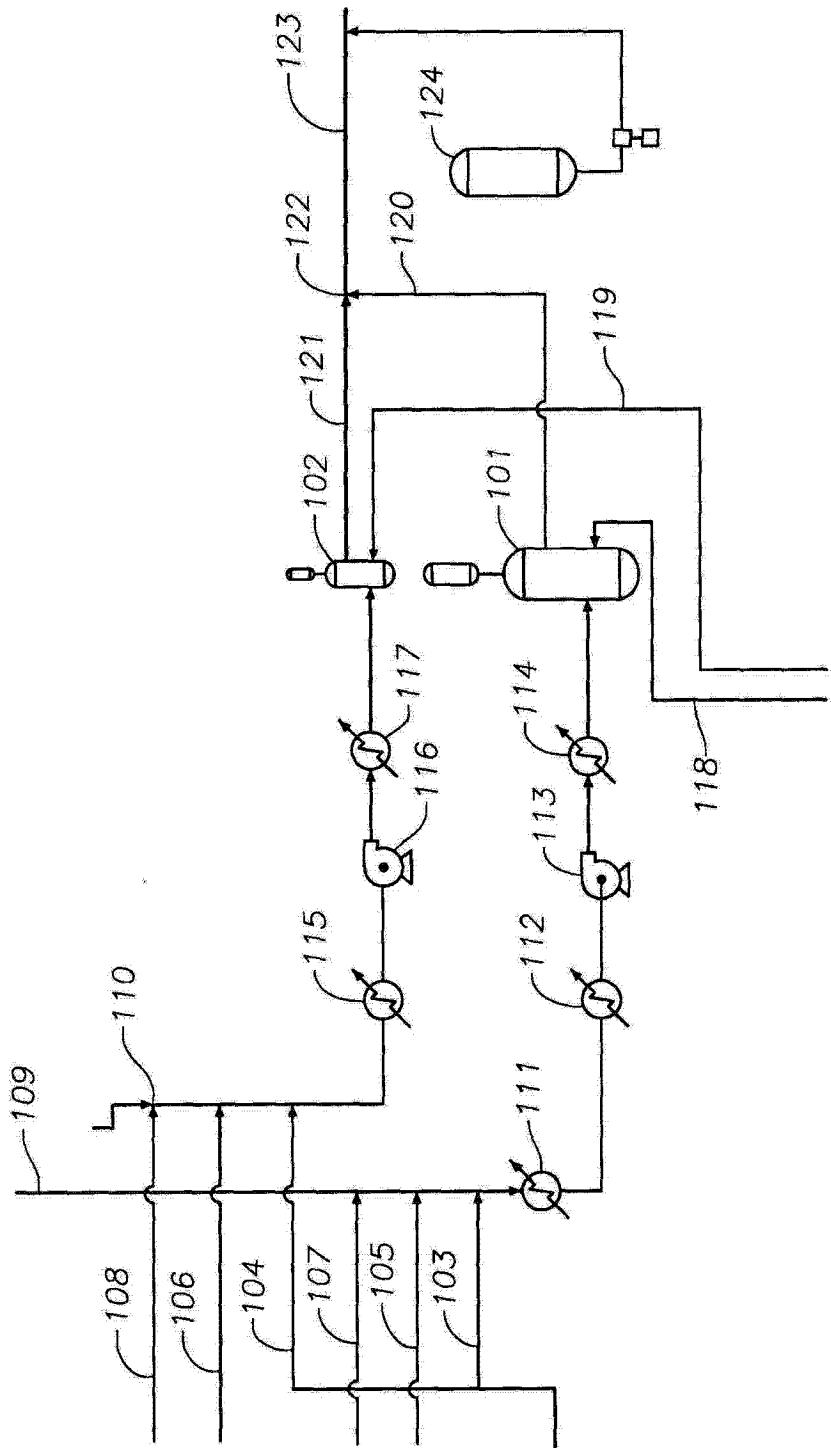


图 3

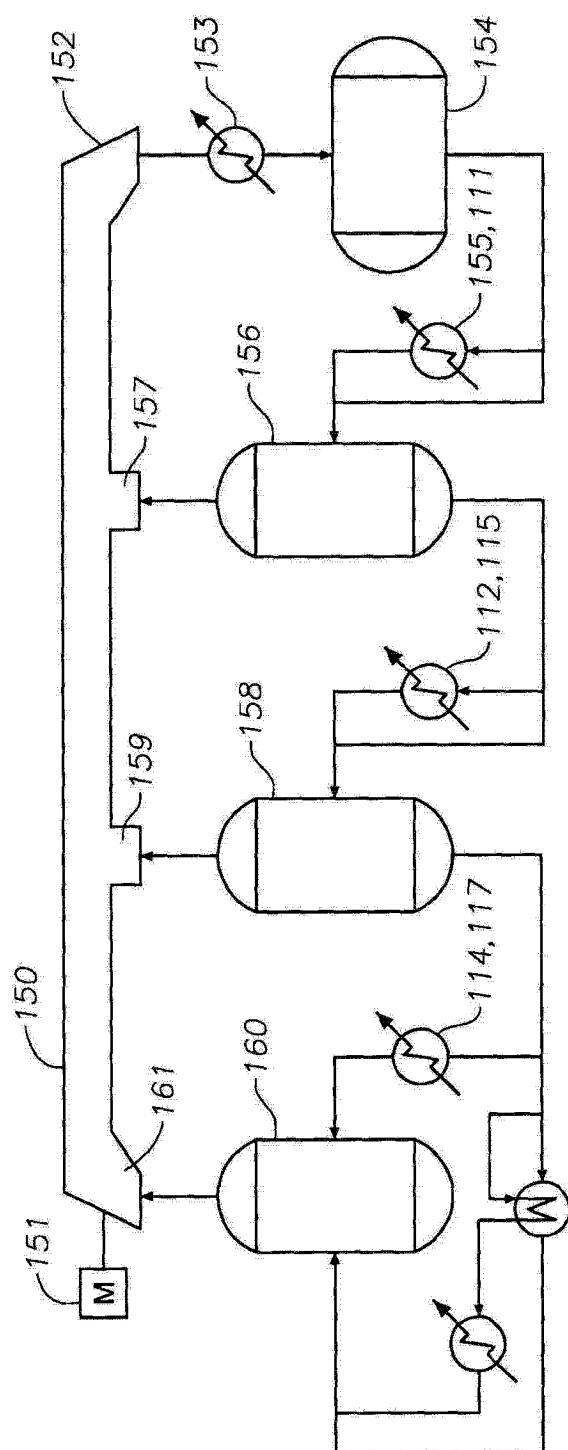


图 4

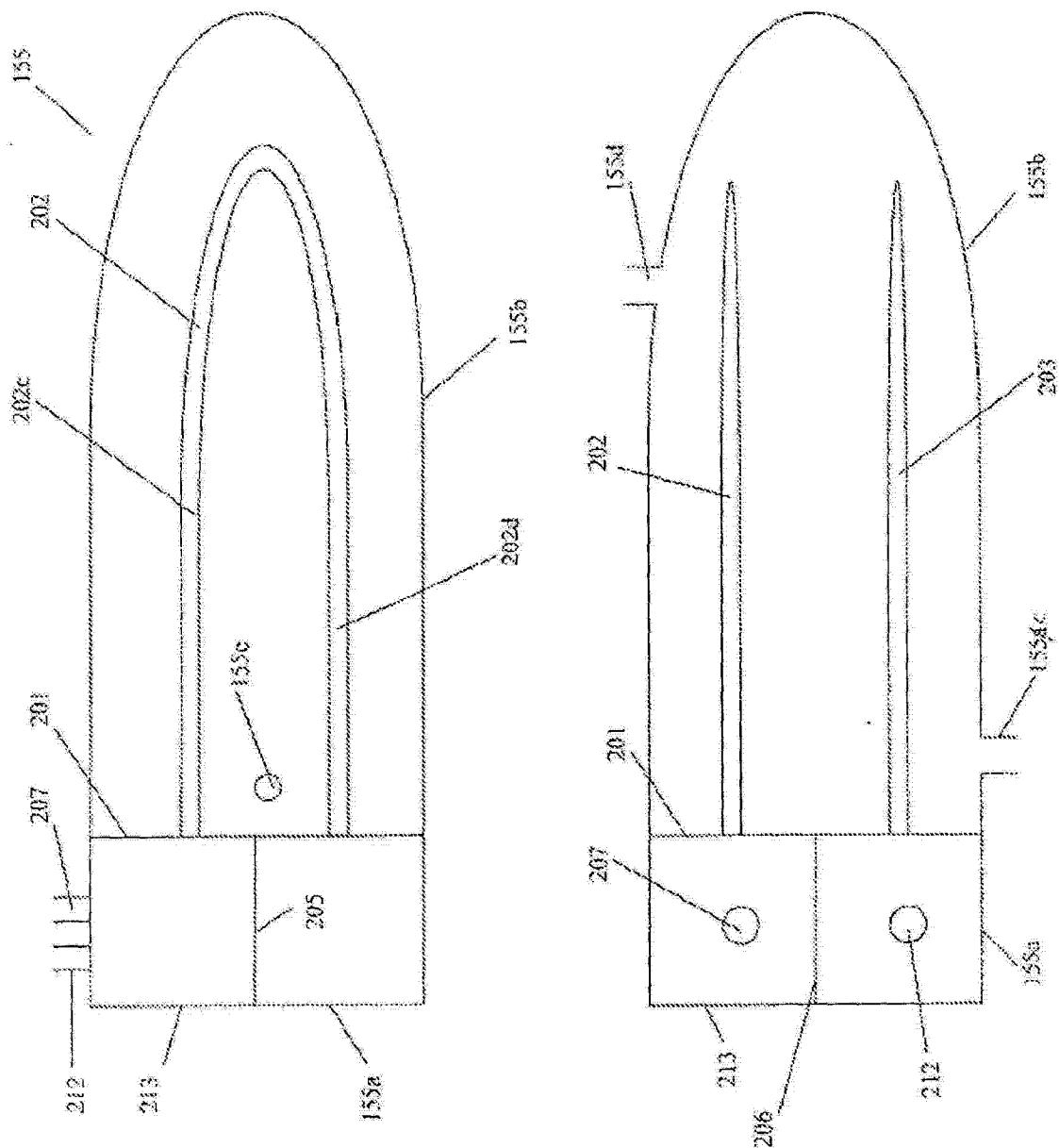


图 5a

图 5b

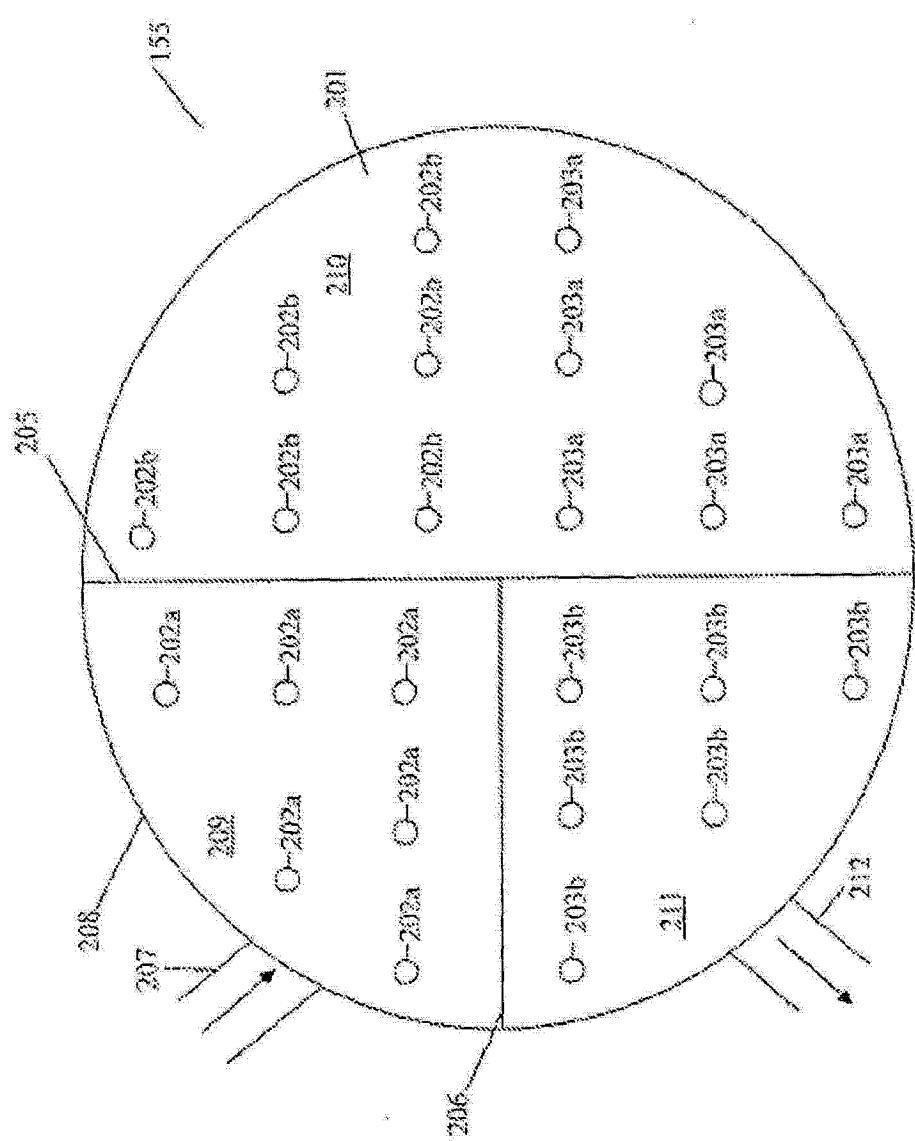


图 5c