



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104520338 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201280059108.7

G·费拉罗

(22)申请日 2012.12.04

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(30)优先权数据

11192070.8 2011.12.06 EP

代理人 韦欣华 万雪松

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.30

(51)Int.Cl.

C08F 10/00(2006.01)

C08F 2/34(2006.01)

C08F 2/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/074324 2012.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/083548 EN 2013.06.13

(56)对比文件

US 4495337 A, 1985.01.22,

WO 2008/074632 A1, 2008.06.26,

CN 101346174 A, 2009.01.14,

(73)专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

审查员 方佳明

(72)发明人 M·考瓦茨 G·彭佐 G·梅

G·梅 P·巴伊塔 G·梅尔

A·德卢恰 U·舒勒尔

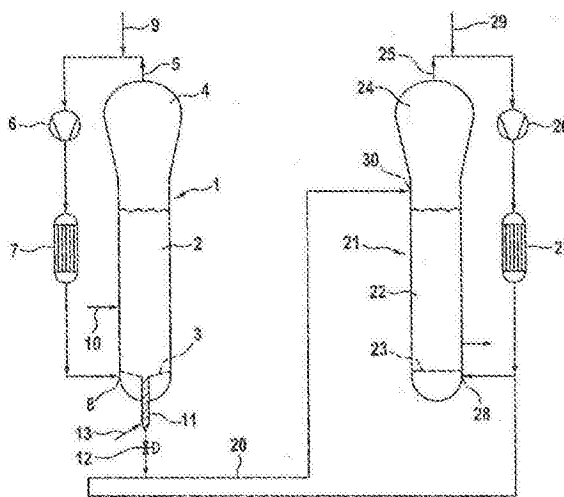
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

烯烃的多级聚合方法

(57)摘要

本发明涉及一种在至少两个串联的气相聚合反应釜中发生的烯烃多级聚合时将聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜传输至第二气相聚合反应釜中的方法。其中第一气相反应釜为包括气体分布格栅和沉降管的流化床反应釜,沉降管的上部开口整合到分配格栅上,且沉降管还包括一个能够在沉降管内从顶部至底部移动的聚合物颗粒床层。方法包括以下步骤:向沉降管中引入一定量的流体,并使所引入的量满足在聚烯烃颗粒床层上生成的上升气流高于流体引入点;从沉降管的下端取出聚烯烃颗粒;以及将取出的聚烯烃颗粒传输至第二气相聚合反应釜。烯烃聚合方法包括传输聚烯烃颗粒这样一个过程,在烯烃的聚合过程中和将聚烯烃颗粒从流化床反应釜中排出过程中,所采用的反应釜适合作为第一气相聚合反应釜。



1.一种用于将烯烃多级聚合中的聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜中传输至第二气相聚合反应釜的方法,此烯烃多级聚合发生在至少两个串联的气相聚合反应釜中,

其中,所述第一气相聚合反应釜为流化床反应釜,所述流化床反应釜包括气体分布格栅和沉降管,所述沉降管的上部开口整合到所述气体分布格栅上,所述沉降管还包括能够在沉降管内从顶端至底端移动的聚烯烃颗粒床层,

所述方法包括以下步骤:

向所述沉降管中引入一定量的流体,并使所引入的量需满足在聚烯烃颗粒床层上生成的上升气流高于流体引入点;

从所述沉降管的下端取出聚烯烃颗粒;以及

将取出的所述聚烯烃颗粒传输至所述第二气相聚合反应釜。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述沉降管基本上垂直设置。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述沉降管的下端呈圆锥形。

4.根据权利要求 1 或 2所述的方法,其中所述聚烯烃颗粒床层以塞流的方式在所述沉降管内从顶端至底端移动。

5.根据权利要求 1 或 2所述的方法,其中所述聚烯烃颗粒在所述沉降管内被连续取出。

6.根据权利要求 1 或 2所述的方法,其中从所述沉降管中取出的所述聚烯烃颗粒被所述第二气相聚合反应釜中的反应气体传输至所述第二气相聚合反应釜中。

7.根据权利要求 1 或 2所述的方法,其中所述烯烃的多级聚合反应为乙烯的多级聚合或乙烯和共聚单体的多级聚合,且在所述第一气相聚合反应釜中的聚合反应是在有氢的条件下进行的。

8.根据权利要求 1 或 2所述的方法,其中引入所述沉降管内的流体是惰性气体。

9.一种采用至少两个串联的气相聚合反应釜且在聚合催化剂催化作用下、温度为30℃-140℃,压力为1.0MPa-10MPa下进行的烯烃多级聚合方法,其中采用权利要求 1 至 8 中任一项所述的用于将烯烃多级聚合中的聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜中传输至第二气相聚合反应釜的方法。

烯烃的多级聚合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在至少两个串联的气相聚合反应釜中发生的烯烃多级聚合时将聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜传输至第二气相聚合反应釜中的方法。本发明进一步涉及包括传输聚烯烃颗粒过程的烯烃聚合方法。而且,本发明涉及一种在烯烃聚合过程中适合作为第一气相聚合容器的反应釜以及从流化床反应釜中释放聚烯烃颗粒的方法。

[0002] 通过在两个或多个串联气相反应釜中发生烯烃聚合反应,能够得到性能改善的烯烃聚合物,和/或简化了现有的生产工艺。可以通过在第二反应釜或者后续的反应釜中选择不同于第一聚合反应釜的反应条件来实现。典型地,烯烃聚合物在含有催化剂成分的颗粒上生长,即使当聚合物颗粒被传输至连续气相反应釜时,该催化剂成分也会继续发挥其催化活性。从第一气相反应釜中获得的聚合物被传输至第二气相反应釜中,第二气相反应釜内继续在不同的反应条件下进行聚合反应。因此,通过在各个气相反应釜内保持不同的气相混合组分,即使不同的聚合物片段也能够相同的颗粒上生长。

[0003] 在一种多级气相聚合方法制备聚合物的实施例中,通过在各个反应釜内保持不同浓度的链终止剂如氢气进而制备双模式或多模式聚合物,通过聚合不同的单体和共聚单体获得随机或多相共聚物。该术语“多相共聚物”还包括反应釜内的共混聚合物。

[0004] 将该聚合物从一种气相反应釜传输至另一种气相反应釜是多级聚合工艺中的一个关键步骤。将聚合物从上游反应釜直接传输至下游反应釜时,由于传输至下游反应釜中的聚合物所产生的气体以及分解的碳氢化合物的数量,不允许在下游反应釜中保持完全不同的聚合条件。

背景技术

[0005] 在较长的一段时间内,目前所采用的方法是对从上游反应釜中排出的固体聚合物进行脱气,然后将脱气后的聚合物经压缩步骤后传输至下游的聚合反应釜中。上述处理方法已被EP192427A1所公开,该专利中描述了压缩步骤的处理工艺,其是利用下游反应釜中的反应气体混合物并在低于下游反应釜温度至少20℃的条件下进行的。WO 2008/058839A2公开了一种烯烃多级聚合方法,该方法能够连续地将上游反应釜中的聚合物和气体反应混合物排入到传送装置中,并利用该具有分离腔室和至少一对间歇地平行工作的闭锁式料斗的传送装置将来自传送装置的聚合物连续地输送给下游反应釜,在分离腔室中除去聚合物中的气体反应混合物。

[0006] EP050013A2涉及到一种多级气相烯烃聚合方法,该方法在至少两个相对独立且又通过传输通道彼此相连的聚合区域中进行,通过传输通道将从第一聚合区域得到的含聚合物的气流传输至第二聚合区域。该方法的特征在于传输通道内设置有惰性气体区,含聚合物的气流中至少有一部分气体成分被惰性气体所取代。

[0007] 这些方法具有一个缺点,即需要包括减压步骤,通过该减压步骤可以将第一反应釜中的聚合物中去除的反应气体与聚合物颗粒分离。然而,为了使得反应气体循环至上游反应釜,还需要再次压缩反应气体。这需要特定的设备,增加了过程成本并且浪费能量。

[0008] EP1040868A2公开了一种多级气相聚合方法,至少含有乙烯、 α -烯烃和氢的原料气体混合物在上游设置的流化床反应釜中发生聚合反应。采用气体对从上游设置的流化床反应釜中取出的聚合物粉末进行处理以降低聚合物粉末中 α -烯烃气体和氢气的含量,然后输送至下游设置的反应釜中。

[0009] 美国专利第7,465,772B2号中描述了一种在多个串联设置的气相聚合反应釜中进行的连续性烯烃聚合方法,反应釜具有上游反应釜和下游反应釜,两个反应釜彼此相邻且通过设置有气体分布板的气体交换器连接。来自上游反应釜的聚合物粉末被暂时性地收集到该气体交换室内,从上游反应釜与聚合物粉末一起引入的以及存在于聚合物粉末中的第一气体与送入气体交换器的第二气体至少部分交换。然后聚合物粉末被陆续地从气体交换器内传送到下游反应釜。

[0010] 美国专利第2010/0029867A1号公开了一种气相聚合设备,该设备包括气相聚合反应釜和气体分离器,该气体分离器通过传送管连接到气相聚合反应釜上。聚合物粉末与气体的混合物被引入气体分离器,在气体分离器中混合物中的气体被替换气体所替换。然而,除了反应釜外,该公开的设备还附加有压力容器,以避免该气体分离器出现传送管被聚合物粉末堵塞的风险。

[0011] W02007/071527A1中描述了一种从流化床反应釜中排出聚合物颗粒的方法,其中聚合物在外部循环回路中从气体分布格栅持续循环到流化床反应釜的上部区域,然后退出循环回路。W02008/074632A1公开了一种流化床反应釜的气体分布格栅,该流化床反应釜具有被放置在分配格栅中心的排放管道入口。被排出的聚合物颗粒通过该排放管道被传输至脱气与挤出机构。

发明内容

[0012] 因此,本发明的目的是找到一种可以将聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜传输至第二气相聚合反应釜的简便方法,该方法不仅能够可靠地防止第一气相反应釜内的反应气体混合物传输至第二气相反应釜中,而且也有利于第一气相反应釜和第二气相反应釜内的持续性聚合反应,且该方法不需要很多设备,即不需要高投资成本即可实现,并且无需再压缩或再循环第一气相聚合反应中的大量反应气体,即能够在低运行成本下运行。

[0013] 我们发现,通过在至少两个串联的气相聚合反应釜中发生的烯烃多级聚合中,通过将聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜中传输至第二气相聚合反应釜的方法就可实现本发明的目的,

[0014] 其中,第一气相反应釜为包括气体分布格栅和沉降管的流化床反应釜,沉降管的上部开口整合到分配格栅上,且沉降管还包括能够在沉降管内从顶部至底部移动的聚合物颗粒床层,

[0015] 该方法包括以下步骤:

[0016] 向沉降管中引入一定量的流体,并使所引入的量需满足在聚烯烃颗粒床层上生成的上升气流高于流体引入点;

[0017] 从沉降管下端取出聚合物颗粒;以及

[0018] 将取出的聚合物颗粒传输至第二气相聚合反应釜。

[0019] 此外,本发明还涉及一种在聚合催化剂催化作用下且在温度为30℃~140℃,压力

为1.0MPa~10MPa下进行的烯烃多级聚合方法,该聚合方法是在至少两个串联的气相聚合反应釜中进行的,且该方法包括传输聚烯烃颗粒的过程。我们还发明了一种用于在聚烯烃颗粒流化床中聚合烯烃的反应釜,该反应釜包括气体分布格栅、减速区和循环气体管路,该循环气体管路用于将反应气体从减速区的顶部传输至位于气体分布格栅下方的反应釜部分中,该循环气体管路配备有压缩器和热交换器,其中反应釜还包括沉降管,沉降管的上部开口整合到分布格栅上,分布格栅上配置有用于将流体引入沉降管的入口,我们还发明了一种用于从流化床反应釜中排出聚烯烃颗粒的方法。

[0020] 下面结合说明书和附图,进一步理解本发明的特征和优点,图1和图2示出了烯烃多级气相聚合的结构示意图。

[0021] 本发明提供了一种在烯烃多级聚合过程中用于将聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜传输至第二气相反应釜中方法,适合该类聚合的烯烃优选1-烯烃,即具有末端双键的烃类,本发明优选但并不局限于此。然而,适合的烯烃单体也可以是官能化的烯属不饱和化合物,例如丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰胺衍生物,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烯腈。优选非极性烯烃化合物,包括芳基取代的1-烯烃。特别优选地,1-烯烃是线性或支化 C_2-C_{12} -1-链烯烃,尤其是线性 C_2-C_{10} -1-烯烃,诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯或支化的 C_2-C_{10} -1-链烯,如4-甲基-1-戊烯,共轭和非共轭二烯烃,例如1,3-丁二烯,1,4-己二烯或1,7-辛二烯或乙烯基芳族化合物,如苯乙烯或取代的苯乙烯。其还可以对各种1-烯烃的混合物进行聚合。适合的烯烃还包括一类,其中双键为环状结构的一部分,可以具有一个或多个环体系。具体如环戊烯、降冰片烯、共聚四环乙烯或甲基降冰片烯或者二烯,诸如5-亚乙基-2-降冰片烯、降冰片二烯或乙基降冰片二烯。也可以是上述两种或多种烯烃的混合物聚合。

[0022] 本发明的方法尤其适用于乙烯或丙烯的多级均聚或共聚反应。作为乙烯聚合的共聚单体,优选采用重量含量高达40%的 C_3-C_8 -1-烯烃,特别是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和/或1-辛烯。优选地,在丙烯聚合反应中,共聚单体占到乙烯/丁烯重量的40%。特别优选地,该方法中参与共聚的乙烯的重量占1-己烯共聚和/或1-丁烯的20%。

[0023] 根据本发明,在烯烃多级聚合反应中,聚烯烃颗粒传输发生在一种气相反应釜至另一种气相反应釜中,其中第一气相反应釜为含有气体分布格栅和沉降管的流化床反应釜,沉降管向上的开口整合在分布格栅上。

[0024] 流化床聚合反应釜是指在聚合物颗粒床层中发生聚合反应的反应釜,通过在反应釜下端通入反应气体使得聚合物颗粒保持流体状态,一般从位于具有气流分发功能的气体分布格栅的下方通入反应气体,该气体在反应釜的上端再次释放。反应气体通过配置有压缩器和热交换器的循环管路返回反应釜下端。该循环反应气体通常为待聚合的烯烃混合物,惰性气体如氮气和/或低碳烷烃诸如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷或己烷和任选的一种分子量调节剂,如氢。如果能够与更低的低碳烷烃混合使用,优选采用氮气或丙烷作为惰性气体。反应气体的速率必须足够高,首先以便流化管中装填的细碎聚合物的混合床,使其能够作为聚合区域使用;其次有效地除去聚合反应中的热量。聚合也可以在冷凝或超冷凝模式下进行,其中部分循环反应气体被冷却到露点以下,然后分别以液态和气态独立地返回反应釜,或者同时以气-液两相混合态的形式以便冷却反应气体的蒸发焓具有额外用处。

[0025] 在气相流化床反应釜中,建议工作压力为0.1~10MPa,优选0.5~8MPa,特别优选

为1.0~3MPa。此外,冷却能力取决于流化床中的聚合温度。该方法优选在30~140℃下实施,特别优选为65~125℃,当需要聚合物具有相对较高的密度时,优选上述数值范围的较高部分,当需要聚合物具有相对较低的密度时,优选上述数值范围的较低部分。

[0026] 本发明的烯烃聚合反应可以采用常规的烯烃聚合催化剂。这意味着可以使用基于氧化铬的菲利普斯催化剂体系,基于钛系的齐格勒-或齐格勒-纳塔型催化剂体系,或使用单中心催化剂进行聚合反应。为了实现本发明的目的,单中心催化剂是指基于化学上的均一过渡金属配位化合物的催化剂。特别适合的单中心催化剂是指那些包含大体积 σ -或 π -键的有机配体,例如基于单-Cp配合物催化剂、基于双-Cp配合物催化剂,这些催化剂通常被指定为茂金属催化剂、或基于后过渡金属配合物催化剂,特别是铁二亚胺配合物催化剂。此外,也可以使用上述的两种或多种催化剂的混合物用于该烯烃聚合反应中。这种混合的催化剂通常被称作复合催化剂。上述催化剂的制备及在烯烃聚合反应中的使用方法均是本领域的公知常识。

[0027] 齐格勒型催化剂体系中优选含钛或钒化合物的催化剂,含镁化合物和任选的无机氧化物粒子作为载体。

[0028] 含钛化合物通常采用金属卤化物或三价钛醇盐或四价钛醇盐,钛烷氧基卤化物或各种钛化合物的混合物也可能作为钛化合物。可选的钛化合物如 TiBr_3 、 TiBr_4 、 TiCl_3 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 或 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 。优选采用含氯等卤素的钛化合物。同样优选采用卤化钛,即除去钛元素外仅含卤,并且在这些卤化钛中优选氯化钛,特别是四氯化钛。在含钒化合物中,优选卤化钒、钒卤氧化物、钒的醇盐和钒乙酰丙酮盐。在含钒化合物中优选氧化价态为3~5。

[0029] 在固体组分的制备中,优选添加至少一种含镁化合物,该类型的可选化合物为含卤素镁化合物,如卤化镁,特别是氯化镁或溴化镁,这些含卤素的镁化合物通常可以以常规的方法例如通过与卤化剂反应获得。基于本发明目的,卤素选自氯、溴、碘或氟或两种或多种卤素的混合,优选氯或溴,特别优选氯。

[0030] 在可选的含卤素的镁化合物中,优选镁的氯化物或镁的溴化物。从含卤素的镁化合物中能够得到,例如,烷基镁、镁基、镁烷氧基化合物或镁芳氧基化合物或格利雅化合物。可选的卤化剂如卤素、卤化氢、 SiCl_4 或 CCl_4 ,优选氯或氯化氢。

[0031] 举例来说,适合的镁基无卤化合物有二乙基镁、二正丙基镁、二异丙基镁、二正丁基镁、2-仲丁基镁、2-叔丁基镁、二戊基镁、正丁基乙基镁、正丁基-仲丁基镁、正丁基辛基镁、二苯基镁、二乙氧基镁、2-正-丙基氧基镁、二异丙氧基镁、2-正-丁基氧基镁、2-仲丁氧基镁、二-叔-丁基氧基镁、二戊氧基镁、正丁基氧乙氧基镁、正丁氧秒丁氧基镁、正丁基氧镁辛和二苯氧基镁。其中,优选正丁基乙基镁或正丁基辛基镁。

[0032] 格利雅化合物的例子有甲基氯化镁、氯化乙基镁、乙基溴化镁、碘乙基镁、正丙基氯化镁、正丙基溴化镁、正丁基氯化镁、正丁基溴化铵、仲-丁基氯化镁、仲-丁基溴化镁、叔丁基氯化镁、叔丁基溴化镁、己基氯化镁、辛基氯化镁、戊基氯化镁、异戊氯化镁、苯基氯化镁和苄基溴化镁。

[0033] 作为制备固体粒子的镁化合物,除了二氯化镁、二溴化镁外,优选使用二($\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷

基)镁化合物。优选地,齐格勒-纳塔催化剂包含选自钛、锆、钒、铬的过渡金属。

[0034] 齐格勒型催化剂通常在助催化剂的存在下催化聚合。优选的助催化剂为元素周期表第1、2、12、13或14族金属的有机金属化合物,优选第13族金属的有机金属化合物,特别优选有机铝化合物。优选的助催化剂例如烷基有机金属、烷氧基有机金属、或卤化有机金属化合物。

[0035] 优选的有机金属化合物包括烷基锂、烷基镁或烷基锌,卤化烷基镁、烷基铝、烷基硅、烷氧基硅和卤化烷基硅。更优选地,有机金属化合物包括烷基铝和烷基镁。最优选地,有机金属化合物包含烷基铝,优选三烷基铝。优选地,烷基铝包括,例如,三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝等等。

[0036] 聚烯烃以聚合物粒子具有基本规则的形貌和尺寸的方式生长,且依赖于催化剂的形貌、尺寸和聚合条件。根据所使用的催化剂不同,聚烯烃颗粒通常具有从几百到几千微米的平均粒径。在使用铬催化剂时,平均粒径通常约为400~1600 μm ,在使用齐格勒-纳塔催化剂时,平均粒径通常约为600~3000 μm 。

[0037] 用于将聚烯烃颗粒传输至第二气相反应釜的流化床反应釜的特征在于,其装备有用于排出聚烯烃颗粒的沉降管。该沉降管设置为其上部开口整合到分布格栅上,优选地,沉降管基本上垂直设置,其中基本上垂直设置意味着沉降管纵向与垂直方向的角度不超过40°,优选不超过10°。在本发明的一个优选实施例中,沉降管的下端呈圆锥形以防止聚合物颗粒被卡形成死区。

[0038] 来自流化床的聚烯烃颗粒因重力作用落入沉降管并在那里形成聚烯烃颗粒致密层。在沉降管的下端,聚烯烃颗粒被移出并传输至第二气相反应釜中。因此,沉降管内的聚烯烃颗粒在重力作用下从沉降管的顶端向底端移动。优选地,聚烯烃颗粒以塞流的方式在沉降管内从顶端向底端移动。

[0039] 在沉降管的下端设置有排出阀,通过该排出阀聚烯烃颗粒从沉降管内排出。可选的排出阀例如节段性球(弓形球阀)或球阀或旋塞阀。优选地,排放阀为弓形球阀。通过调节阀门来控制排放流量进而保持流化床反应釜内的聚烯烃颗粒床层恒定。可以连续或间歇地排出聚烯烃颗粒,优选连续地从沉降管中排出聚烯烃颗粒。假如聚烯烃颗粒为间歇式排出,则排放阀的开口间隔以流化床反应釜内的连续聚合反应没有被干扰或至少仅最低限度地被干扰的方式来设置。

[0040] 向沉降管中引入一定量的流体,并使所引入的量需满足在聚烯烃颗粒床层上生成的上升气流高于流体引入点。优选流体被引入到沉降管下部三分之一处,特别是靠近沉降管下端的位置上。也可以将流体从多个位置引入沉降管。流体最好以分布在沉降管流体导入点以上区域的整个截面中这样的方式引入。可能实现用简单方法添加流体这样一种分布;不过,也可以利用气体分配器。在沉降管中蒸发的条件下,引入的流体可以是气体也可以是液体,或者是气液混合物。被引入沉降管中的流体最好是气体。因此,引入的流体取代了流化床反应釜中的反应气体并作为屏障,以防止第一气相聚合反应釜的反应气体被传输到第二聚合反应釜。优选引入的流体是第一和第二气相聚合反应釜的反应气体混合物的组成部分。优选其为惰性成分,特别优选为饱和碳氢化合物,如丙烷。优选引入流体的数量以这样一种方式来调节,就是在流体引入点以上的聚烯烃颗粒床中的流体有效上升流中被诱发和可靠的持续。然而,进一步优选引入少量流体,因为一方面,沉降管中的床层膨胀可能

将聚烯烃传送回流化床反应釜,这是应该避免的;另一方面,惰性物质加入量越高,用流体稀释反应气体的程度越高或是对清除一部分反应气体的需求越高。

[0041] 从沉降管下端排出的聚烯烃颗粒被传输至第二气相反应釜,该第二气相反应釜可以选自常用的制备聚烯烃的气相反应釜中的任何类型,例如水平或垂直搅拌的气相反应釜、流化床反应釜或多区域循环反应釜,在多区域循环反应釜中两个聚合区域彼此连接,聚合物交替地多次通过这两个区域。优选第二气相反应釜为流化床反应釜或多区域循环反应釜。优选多区域循环反应釜,例如在专利WO 97/04015和WO 00/02929中所描述的,该多区域循环反应釜具有两个相互连接的聚合区域、提升管和下水管,在提升管中生长的聚合物颗粒在快速流化或者输送条件下向上流动,在下水管中生长的聚合物颗粒在重力作用下以致密形式向下流动。离开提升管的聚合物颗粒进入下水管提升管,离开下水管的聚合物颗粒被再次引入该提升管,从而在这两个聚合区域之间形成聚合物循环。该多区域循环反应釜还允许在两个区域中以不同的聚合条件聚合。

[0042] 根据本发明,在烯烃多级聚合反应中,聚烯烃颗粒传输发生在从一种气相反应釜至另一种气相反应釜中,然而该烯烃的多级聚合反应还可进一步包括在附加的反应釜中发生的附加的聚合步骤。这些附加的聚合反应釜可以是低压聚合反应釜中的任何类型,例如气相反应釜或悬浮液反应釜。如果烯烃的多级聚合反应包括悬浮聚合,则该悬浮聚合优选在气相聚合的上游进行。适合这种悬浮聚合的反应釜例如环流反应釜或搅拌槽反应釜。可选的悬浮介质除其他外为惰性烃,如异丁烷或烃的混合物或者单体本身。在悬浮液中该附加的聚合步骤还可以包括预聚合步骤。如果烯烃的多级聚合包括在附加的气相聚合反应釜的气相中进行的附加的聚合步骤,该附加的气相聚合反应釜可以为气相反应釜中的任一类型,如水平或垂直搅拌气相反应釜、流化床反应釜或多区域循环反应釜。这样一种附加的气相聚合反应釜可以设置在烯烃多级聚合中的第一和第二气相聚合反应釜的上游或下游。根据本发明,在多于两种气相聚合反应釜中进行的多级聚合的优选实施例中,除了串联中的最后一个反应釜外,所有的气相反应釜均为流化床反应釜,该流化床反应釜包括气体分布格栅和沉降管,该沉降管的上部开口整合在分布格栅上。

附图说明

[0043] 图1示出了用于实现本发明方法的两个串联设置的流化床反应釜的结构示意图,即用于烯烃聚合的两个气相反应釜为流化床反应釜。

[0044] 第一气相反应釜,流化床反应釜(1),包括聚烯烃颗粒流化床(2)、气体分布格栅(3)和速减区(4)。与反应釜的流化床部分的直径相比,速减区(4)部分的直径通常是增加的。通过从设置在反应釜(1)底部的气体分布格栅(3)供给向上的气流,从而使得该聚烯烃床层保持一种流化状态。反应气体的气流通过循环线路(5)离开减速区(4)顶部,然后被压缩机(6)压缩后传输至热交换器(7),在热交换器(7)中被冷却,然后循环至流化床反应釜(1)的底部的位于气体分布格栅(3)下方的某一位置(8)。任选地,可以将循环气体冷却至热交换器中的一种或多种循环气体组分的露点以下,以便采用冷凝材料操作反应釜,即在冷凝模式下。除未反应的单体外,该循环气体还可包括惰性可冷凝气体如烷烃以及惰性不可冷凝气体如氮气。可以从反应釜(1)的各种不同位置输入补充单体、分子量调节剂和任选的惰性气体,如从位于压缩机(6)上游的管路(9)处,这并不对本发明的保护范围构成限制。一

般来说,催化剂通过管路(10)被送入反应釜(1)中,管路(10)优选设置在流化床(2)的下部。

[0045] 流化床反应釜(1)还包括沉降管(11),该沉降管(11)的上部开口整合在气体分布格栅(3)上且优选基本垂直设置。该沉降管(11)可以具有均匀直径,优选包括多段且在向下的方向上具有递减的直径。该气体分布格栅(3)可以是平的,但是优选为圆锥形,朝向沉降管(11)的方向向下倾斜设置,以促进聚烯烃颗粒在重力作用下进入沉降管(11)。沉降管(11)的上部开口优选设置在与气体分布格栅(3)对应的中心位置上。

[0046] 在流化床反应釜(1)运行过程中,沉降管(11)内所含的聚烯烃颗粒床层从沉降管的顶端移动到底端。聚烯烃颗粒通过上部开口进入沉降管(11),优选通过排出阀(12)连续排出,该排出阀(12)优选为弓形球阀。

[0047] 流体通过管路(13)进入沉降管(11),优选在靠近沉降管下端的位置且流体以上升流的方式被引入聚烯烃颗粒床层。被引入的流体优选为惰性组分,特别优选为饱和烃,例如丙烷。该丙烷优选取自气体回收装置(未示出),通过蒸馏或分离聚合反应釜中的废气以得到纯丙烷。

[0048] 第二气相反应釜,流化床反应釜(21)的操作类似于流化床反应釜(1)。其包括聚烯烃颗粒流化床(22)、气体分布格栅(23)和减速区(24)。通过从气体分布格栅(23)供给向上的气流从而使得该聚烯烃床层保持一种流化状态。反应气体的气流通过循环管路(25)离开减速区(24)顶部,然后被压缩器(26)压缩后传输至热交换器(27),在热交换器(27)中被冷却,然后循环至流化床反应釜(21)的底部的位于气体分布格栅(23)下方的某一位置(28)。可以将补充单体、分子量调节剂和任选的惰性气体输入反应釜(21),例如通过位于压缩器(26)上游的管路(29)处。

[0049] 排出阀(12)设置在线路(20)的上方,在热交换器(27)的下游线路(20)分支出一个循环气体管路(25)。管路(20)携带一部分第二气相反应釜(21)内的循环气体。聚烯烃颗粒通过排出阀(12)进入管路(20),而后经接入口(30)被传输至第二气相反应釜(21)。如果第二流化床反应釜(21)是在冷凝模式下运行,从位于热交换器(27)上游的循环气路管路(25)中分支出管路(20)来避免液体进入管路(20)是明智的。

[0050] 图2示出了用于实现本发明方法的两个串联连接的气相反应釜的结构示意图,其中第一气相反应釜为流化床反应釜,第二气相反应釜为在WO 97/04015A1或WO 00/02929A1中所描述的具有两个相互连接反应区域的循环气相反应釜。

[0051] 第一气相反应釜为流化床反应釜(1),其与图1中所示的及以上所描述的流化床反应釜结构相同。

[0052] 第二气相反应釜为具有两个反应区域、提升管(32)和下水管(33)的循环气相反应釜(31),聚烯烃颗粒在其内反复循环通过。在提升管(32)内,聚烯烃颗粒在快速流化条件下沿着箭头(34)的方向向上流动。在下水管(33)内,聚烯烃颗粒在重力的作用下沿着箭头(35)的方向向下流动。

[0053] 提升管(32)和下水管(33)通过互连弯曲管(36)和(37)以适当的方式连接。在流过提升管(32)后,聚烯烃颗粒和气态混合物离开该提升管(32)并被输送到固/气分离区域(38),可通过传统的分离方法如像旋风分离器一样的离心式分离器对固/气进行有效分离。烯烃颗粒从分离区域(38)进入下水管(33)。

[0054] 离开分离区域(38)的气态混合物通过装配有压缩器(40)和热交换器(41)的循环

管路(39)循环到提升管(32)。在热交换器(41)的下游,循环管路(39)分支从而将其内的气体混合物分成两个独立的支流:即一部分循环气体通过管路(42)进入到互连弯曲管(37),同时另一部分循环气体通过管路(43)进入提升管(32)的底部,以便在提升管(32)内形成快速流化条件。

[0055] 可以根据本领域技术人员所掌握的知识在气体循环管路(39)的任何适合的位置上,通过一个或多个管路(44)向循环气相反应釜(31)内输入补充单体、补充单体及任选的惰性气体。获得的聚烯烃颗粒可通过排水管路(45)从下水管(33)的底部连续地排放出去。

[0056] 排出阀(12)设置在管路(46)的上方,管路(46)由循环气体管路(39)分支而成且位于热交换器(41)或分支管路(42)或分支管路(43)的下游。管路(46)内携带有另一部分来自循环气相反应釜(31)内的循环气体。聚烯烃颗粒通过排出阀(12)进入管路(46),之后从接入口(47)送入循环气相反应釜(31)内。

[0057] 本发明还涉及一种在聚合催化剂催化作用下且在温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$,压力为 $1.0\text{MPa}\sim 10\text{MPa}$ 下进行的烯烃多级聚合方法,该聚合方法是在至少两个串联的气相聚合反应釜中进行的,且在该方法中实现了以上所描述的聚烯烃颗粒从第一气相聚合反应釜被传输至第二气相聚合反应釜。

[0058] 本发明的另一方面,涉及一种用于聚合聚烯烃颗粒流化床中的烯烃的聚合反应釜,该聚合反应釜包括气体分布格栅、减速区和循环气体管路,该循环气体管路用于将反应气体从减速区的顶部传输至位于气体分布格栅下方的反应釜部分,该循环气体管路装配有压缩机和热交换器,其中该反应釜还包括上部开口整合到分布格栅上的沉降管。在沉降管下部的三分之一处,优选靠近沉降管下端的位置上设置有用将流体引入沉降管内的入口,并且在沉降管的下端,还设置有用取出聚烯烃颗粒的出口,优选采用排放阀控制出口的关闭。优选沉降管基本垂直设置,进一步优选地,沉降管的下端呈圆锥形。在烯烃多级聚合时所使用的包括两个串联气相聚合反应釜的烯烃聚合装置中,该结构的反应釜特别适合作为第一气相反应釜使用。本发明还涉及一种从这样一种流化床反应釜中排出聚烯烃粒子的方法,其特征在于向沉降管中导入一定量的流体,所述的量需满足在聚烯烃颗粒床层上生成的流体的上升气流高于流体引入点,并且在沉降管下端取出聚烯烃颗粒。这样一种排出方法不仅有利于将排出的聚烯烃颗粒传输至一系列聚合反应釜中的下一个气相反应釜,而且有必要时,还可以将排出的聚烯烃颗粒送入除气和挤压机构。例如,如果烯烃的聚合是乙烯的共聚合,通过本发明的排出方法就可以大幅度降低转移到脱气单元的共聚单体的数量。采用较小的脱气单元就可以实现本发明的聚合方法,由于较小的脱气单元需要更低的构建和操作成本,因此更经济。

具体实施方式

[0059] 实施例

[0060] 熔体流动速率 $\text{MFR}_{2.16}$ 是根据DIN EN ISO1133:2005测定的,其中条件D为温度 190°C 负载 2.16kg 。

[0061] 密度由DIN EN ISO1183-1:2004的方法A(沉浸),通过挤压模塑成 2mm 厚的板材测定。挤压模塑的板材由精密热历史制备:在 180°C 下加压, 20MPa 加压8分钟,随后在沸水中结晶30分钟。

[0062] 粒径分布是根据ASTM E-11-87,通过Combustion Engineering Endecott公司提供的Tyler Testing Sieve Shaker RX-29Model B测定,该机器具有一套六个筛子,目数分别为5、7、10、18、35和200。

[0063] 堆积密度由DIN EN ISO60:2000-01测定。

[0064] 第二流化床反应釜(21)中的氢气浓度由气象色谱分析测定。

[0065] 如图1所示,在两个串联流化床反应釜中的第一流化床反应釜(1)中,在氢气、分子量调节剂和作为惰性稀释剂的丙烷存在下进行乙烯的均聚。流化床反应釜(1)中圆柱反应部分的内径为1000mm,高3500mm。流化床反应釜(1)装配了垂直安装的沉降管(11),其上部开口整合在气体分布格栅(3)上。沉降管(11)的圆柱体部分内径为200mm,长为1250mm,下端的圆锥的长度大于300mm,且距离排出管路的内径40mm。在靠近沉降管下端的位置将丙烷作为流体输入沉降管(11),以防止第一流化床反应釜内的气体组合物被携带至第二流化床反应釜。使用的排放阀被间歇地打开,间隔时间为1s。按照第一流化床反应釜中的聚烯烃颗粒的平均停留时间来调整流化床的上端水平面,聚烯烃颗粒的平均停留时间保持为2.0小时。

[0066] 第二流化床反应釜没有作为聚合反应釜来运行,仅作为卷取装置使用,以传输聚乙烯颗粒,因此,第二流化床反应釜中的气相为纯丙烷。为了保持第二反应釜中的流化床水平面不变,需要从第二反应釜中排出与从第一反应釜中传输来的同样数量的聚合物。需要通入新鲜的丙烷以补偿从第二反应釜中排放聚合物颗粒时造成的气体损失,进而使第二反应釜内的压力恒定不变。

[0067] 为了实现聚合反应,采用了WO 2009/027266中实施例1-6中所描述的方法制备出的齐格勒催化剂,将预聚合的固体催化剂成分与三异丁基铝(TIBAL)在40℃和2.5Mpa压力下溶解在盛放液体丙烷的预接触容器中,按照1g催化剂与2gTIBAL重量比混合,该催化剂在预接触容器中的平均停留时间为36分钟。

[0068] 实施例1

[0069] 在80℃和2.5MPa压力下,在流化床反应釜(1)中以产率80kg/h的速率聚合乙烯。反应气体的组成为6.5mol%的乙烯、19.5mol%的氢气和74mol%的丙烷。生产的聚乙烯的熔体流动速率MFR_{2.16}为140g/10min,密度为0.968g/cm³。所获得的聚乙烯颗粒的平均粒径为970μm,其中0.3%的聚乙烯颗粒的粒径小于180μm,获得的聚乙烯颗粒的容积密度为0.526g/cm³。

[0070] 以50个开口的卸料阀每小时间歇地排出聚乙烯颗粒,因此每个开口平均排出1.6kg聚乙烯颗粒。聚乙烯颗粒被排到压力为2.1MPa的第二流化床反应釜中。

[0071] 将丙烷以18kg/h的量输入沉降管。运行两小时后第二流化床反应釜(21)中氢气的浓度保持在0.1vol%的检测极限之下。这证明了运行条件适宜于阻止第一流化床反应釜(1)的反应气体被传输到第二流化床反应釜(21)。

[0072] 实施例2

[0073] 与实施例1的乙烯聚合的操作类似;但生产速度升至350kg/h。

[0074] 以220个开口的卸料阀每小时间歇地排出聚乙烯颗粒,因此每个开口平均排出1.6kg聚乙烯颗粒。将丙烷以65kg/h的量输入沉降管。

[0075] 运行两小时后第二流化床反应釜(21)中氢气的浓度保持在0.1vol%的检测极限之下。这证明了第一流化床反应釜(1)的反应气体没有被传输到第二流化床反应釜(21)。

[0076] 实施例3

[0077] 重复实施例2的乙烯聚合。

[0078] 聚乙烯粒子是以220个开口的卸料阀每小时间歇地排出的,因此每个开口平均排出1.6kg聚乙烯粒子。将丙烷以50kg/h的量输入沉降管。

[0079] 运行两小时后第二流化床反应釜(21)中氢气的浓度保持在0.1vol%的检测极限之下。这证明了第一流化床反应釜(1)的反应气体没有被传输到第二流化床反应釜(21)。

[0080] 对比例A

[0081] 重复实施例2的乙烯聚合。

[0082] 以120个开口的卸料阀每小时间歇地排出聚乙烯颗粒,因此每个开口平均排出1.6kg聚乙烯粒子。将丙烷以40kg/h的量输入沉降管。

[0083] 由第一到第二流化床反应釜传输聚乙烯粒子开始后不久,第二反应釜中开始检测到氢气。运行一小时后,氢气浓度达到0.5vol%,意味着第一流化床反应釜(1)的反应气体传输到第二流化床反应釜(21)。因此,太低量的丙烷输送到沉降管(11)时可以在沉降管(11)内产生一个在聚乙烯颗粒床层的丙烷的向上气流。

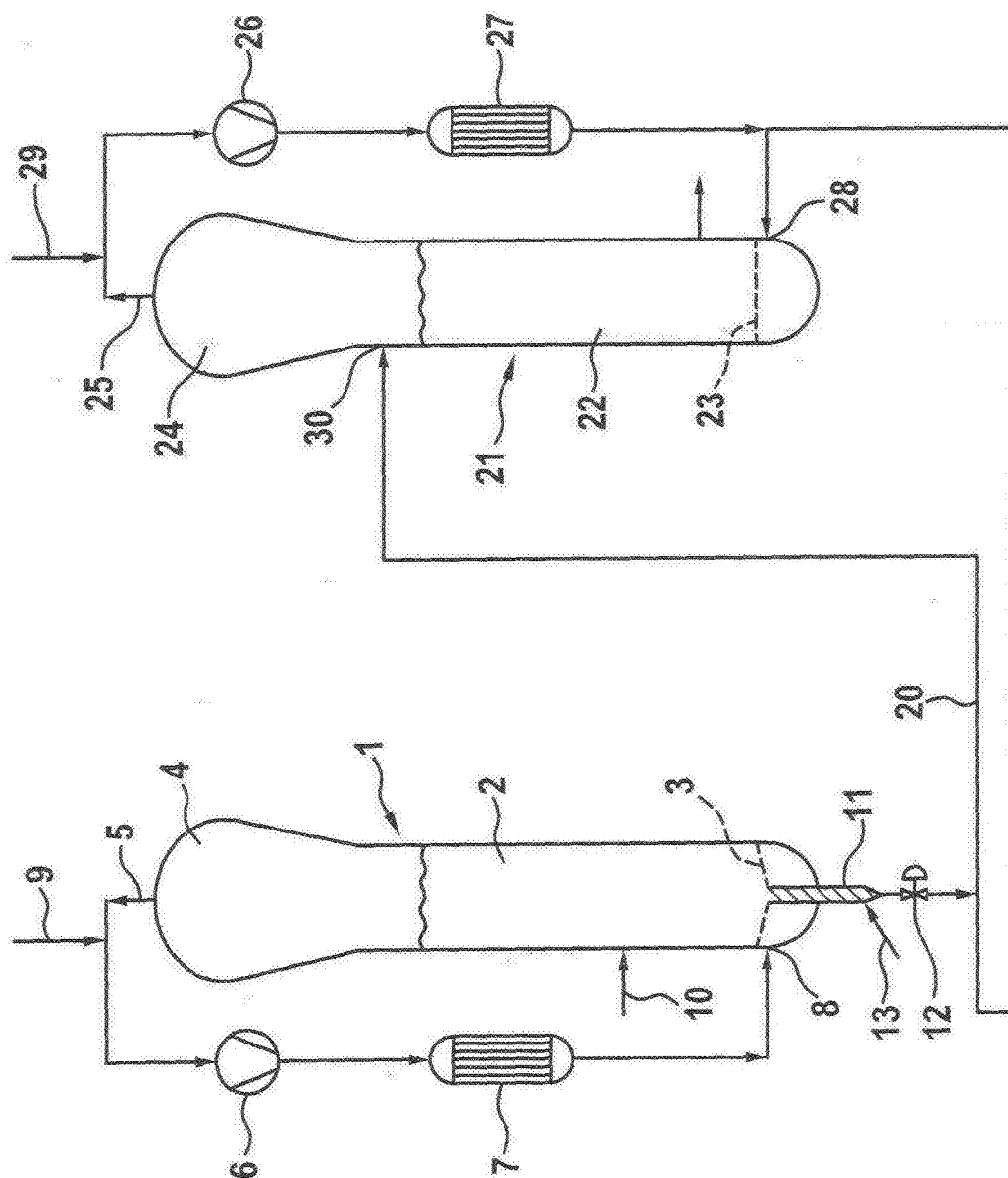


图1

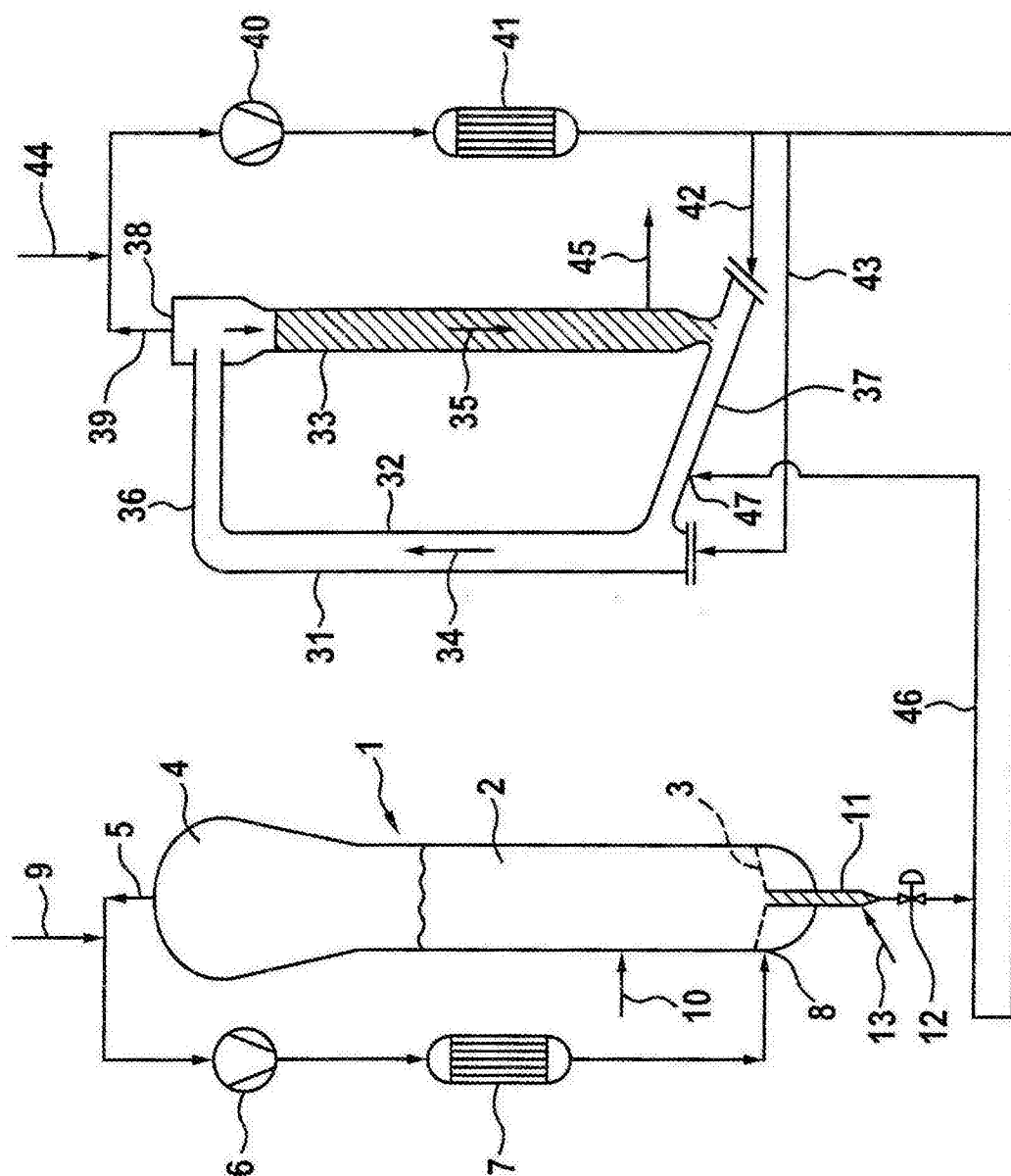


图2