

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480012818.X

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100362025C

[22] 申请日 2004.4.1

[21] 申请号 200480012818.X

[30] 优先权

[32] 2003.4.17 [33] EP [31] 03076135.7

[32] 2003.6.26 [33] US [31] 60/482,702

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003638 2004.4.1

[87] 国际公布 WO2004/092228 英 2004.10.28

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.11

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 G·彭佐 G·梅 G·迈耶

[56] 参考文献

EP1041087A2 2000.10.4

WO0241986A1 2002.5.30

EP0825204A1 1998.2.25

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

气相烯烃聚合方法

[57] 摘要

一种用于在流化床反应器中连续聚合烯烃的方法，所述方法包括在反应条件下、在聚合反应催化剂存在下连续地将包括一种或多种 α -烯烃单体的气体流输送通过所述流化床，从所述反应器中排出聚合产物和未反应的流体，将部分所述未反应流体冷却至露点以下以形成气体和冷凝液体的两相混合物，将所述两相混合物再引入所述反应器中，所述方法的特征在于：所述两相混合物在所述反应器的分配板下方再引入，使得部分冷凝液体从所述气体中分离，随后通过外部管线从所述流化床的上方进料，所述外部管线连接所述反应器的底部与高于聚合物颗粒流化床的上限的位置。

1.一种用于在流化床反应器中连续聚合烯烃的方法，所述方法包括在反应条件下、在聚合反应催化剂存在下连续地将包括一种或多种 α -烯烃单体的气体流输送通过所述流化床，从所述反应器中排出聚合产物和未反应的流体，将部分所述未反应流体冷却至露点以下以形成气体和冷凝液体的两相混合物，将所述两相混合物再引入所述反应器中，所述方法的特征在于：所述两相混合物在所述反应器的分配板下方再引入，使得部分冷凝液体从所述气体中分离，随后通过外部管线从所述流化床的上方进料，所述外部管线连接所述反应器的底部与高于聚合物颗粒流化床的上限的位置。

2.权利要求1的方法，其中所述两相混合物在所述分配板的下方沿着所述反应器壁的切向再引入。

3.权利要求1的方法，其中所述部分冷凝液体通过离心作用从所述气体中分离。

4.权利要求1的方法，其中所述部分冷凝液体通过液滴的凝聚，随后通过重力下落，而从所述气体分离。

5.权利要求1-4中任一项的方法，其中所述经分离的液体汇集在所述分配板下方的区域的底部，随后进入所述外部管线。

6.权利要求1-4中任一项的方法，其中所述进入外部管线的液体占所述冷凝液体总重量的20-50%。

7.权利要求6的方法，其中所述液体无需泵吸装置在所述外部管线内向上流动。

8.权利要求6的方法，其中所述液体在高于所述流化床的上限且低于所述减速区的位置引入所述流化床反应器。

9.权利要求6的方法，其中所述液体通过注入装置喷射在所述流化床的顶部。

10.权利要求6的方法，其中所述液体占进入所述外部管线的气体

重量的 10-20%。

11. 权利要求 1-4 中任一项的方法，其中所述外部管线的直径为 $0.01-0.15D_R$ ，其中 D_R 为所述流化床反应器的直径。

12. 权利要求 1-4 中任一项的方法，其中所述冷凝液体的剩余部分通过所述分配板进入所述流化床。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述连续通过所述流化床的气体流包含一种或多种式 $CH_2=CHR$ 的单体，其中 R 为氢或具有 1-12 碳原子的烃基。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述气体流还包含作为惰性可冷凝气体的一种或多种 C_4-C_8 烷烃或环烷烃。

气相烯烃聚合方法

本发明涉及一种用于在流化床反应器中气相聚合烯烃的方法。

Ziegler-Natta(齐格勒-纳塔)型高活性和高选择性催化剂的发展以及近来金属茂型高活性和高选择性催化剂的发展,使得在固体催化剂存在下在气态介质中进行的烯烃聚合反应方法广泛用于工业规模的生产。所述气相聚合反应方法的一个实例包括使用流化床反应器,其中通过气态单体的向上流动使聚合物颗粒床保持在流化状态。在聚合反应中,通过单体的催化聚合生成新的聚合物,随后连续地将聚合物产物排出以保持恒定的床体积。工业方法使用分配板来分配通往该床的流化气体,并且当气体供给停止时,该分配板用作床的支撑。通常通过位于反应器下部的靠近分配板的排出管将聚合物产物从反应器中排出。流化床包含成长的聚合物颗粒与催化剂颗粒的床。通过流化气体连续的向上流动使该反应混合物保持在流化状态,该流化气体包括循环气体和补充的单体。流化气体进入反应器的底部并通过分配板输送至流化床。

烯烃的聚合反应为放热反应,因此需要采取措施冷却该床以移走聚合反应的热量。如果不将该床冷却,将使温度升高,例如导致催化剂失活或聚合物颗粒部分熔化。在流化床聚合反应中,优选移走聚合反应热量的方法为往聚合反应器中输入温度低于所需聚合温度的循环气体流。这种气体流在通过流化床的同时带走了聚合反应的热量。循环气体流从反应器的上部区域排出,通过外置的换热器冷却并循环回该反应器。可通过换热器调节循环气体的温度以保持流化床在所需的聚合温度。根据该冷却反应器的方法,循环气体流通常除了包含气态单体外,还包含惰性气体和稀释气体(如丙烷)和气体链转移剂(如氢)。因此,循环气体流为反应床提供单体、流化反应床并同时保持所需的床温。通常通过往循环气体流中加入补充气体

来补充聚合反应消耗的单体。

众所周知工业气体流化床反应器的空时收率(用单位体积反应器在单位时间内生产的聚合物的重量表示)受可从所述反应器移走聚合反应热量的最大速率限制。例如可通过增加循环气体的速度和/或降低循环气体的温度来增加移热速率。但是,可用于工业实践中的循环气体的速率是有限的。超出该极限后,反应床会变得不稳定,或者甚至随着气体流被升高至反应器外,导致循环管线堵塞并损坏循环气体压缩机。在实践中循环气体可被冷却的程度也是有限的。这主要取决于经济方面的原因,并且实际上通常取决于就地可得到的工业冷却水的温度。如果需要可以采用冷冻,但这增加了生产成本。

因此,在工业实践中使用冷却的循环气体作为从气体流化床反应器中移走聚合反应热量的唯一手段的不足之处在于限制了最大生产速率。为了克服该不足之处,已提出不同的方法从流化床聚合工艺中移走聚合反应的热量。

EP 89 691 涉及一种用于在烯烃聚合的连续气体流化床方法中提高空时产率的方法。根据该专利,尽量将循环气体流冷却至其露点以下,以产生两相气/液混合物,但条件是应使所述混合物的液相仍夹带在其气相中。通过在反应器的下部区域、最优选在反应器的底部的某个位置往反应器引入所述两相混合物来移走聚合反应的热量,以保证向上通过流化床的流体流的均匀性。液相的蒸发发生在聚合反应床内部,这保证了更有效地移出聚合反应的热量。该技术称作以“冷凝模式”操作。通过在“冷凝模式”下操作,循环流的冷却能力通过以下两方面得以提高:夹带在循环流中的冷凝液体的蒸发以及加入的循环流与反应器之间较大的温度梯度。EP 89 691 的说明书阐述了气相中包含的冷凝液体的量不应当超过约 20%重量,优选不应当超过约 10%重量,条件是两相循环流的速率足够高使得液相悬浮在气体中并且足以支持反应器中的流化床。该专利中描述的循环体系是指这样的体系,所有的冷凝液体在流化床的下部区域

导入流化床。因此，在流化床上部区域的循环流的冷却能力非常差。

US 4,588,790 也涉及一种在以“冷凝模式”操作的流化床反应器中烯烃的聚合方法。该专利解决循环流中夹带固体颗粒的问题。最小的聚合物颗粒(也称作“微细物”)被气体流夹带并与液相一起循环至反应器，使得它们能在流化床内产生不期望的“泥浆”。这种“泥浆”可通过微细物的润湿、附聚和积聚以“块状物”形式在该体系速率较低的区域(例如靠近气体分配板)形成。为了减少“泥浆”的形成，US 4,588,790 说明书阐述了循环流中液体与固体的重量比例不应当低于约 2:1。所述比率越高，采用“冷凝模式”时块状物形成的可能性越小。就往流化床内引入冷凝液体而言，该专利公开了将两相混合物分成多个独立的流的可能性，其中的某些可直接导入流化床。但是，在流化床下方引入的气体必须足以支持流化床并保持其在流化状态。因此，两相气/液混合物的主要部分必须在低于流化床的位置加入，这种限制使得流化床上部区域的循环流的冷却能力不足。

EP 699 213 涉及一种以“冷凝模式”操作的用于烯烃聚合的连续的流化床方法。根据该专利，将循环流冷却至其露点以下后，至少部分冷凝液体被气相分离，并被直接引入流化床。为了最大程度地冷却流化床，分离的液体必须引入床中这样的区域，该区域的温度基本接近离开该反应器的气相流的温度。分离的液体的引入可在流化床该区域的多个位置进行，这些位置可在该区域的不同高度。例如液体引入流化床的位置可高于流化栅板约 50-70cm。

需要注入装置，优选喷嘴，可以基本垂直伸入流化床的方式安装，或可以基本水平方向从反应器壁伸出的方式安装。所述注入装置的存在会产生不希望的湍流和结垢的严重风险，这是由于在喷嘴或类似的注入装置附近产生了死体积。该方法的另一个缺点是循环管线中需要额外的设备来从气相中分离冷凝的液体，具体是旋风分离器、除雾器类气液分离器或液体洗涤器。此外，为了让注入的分离的液体沿着流化床的轴向流动，必须在分离器的下游安装泵。因

此，在该专利中描述的循环系统增加了设备的成本和设备安装的复杂性。

US 6,306,981 的方法也需要分离步骤，其中通过分离器从气相中分离至少部分冷凝液体。根据该发明的描述，所分离的液体经泵输送至反应器中，并在靠近反应器壁的位置引入流化床的上部。形成液体膜，该膜沿着反应器壁向下流。所述液膜的气化使流化床的上部区域冷却，而不会在流化床的中心区域产生不希望的湍流。该专利中描述的方法提高了流化床的冷却水平，但是在这种情况下，循环管线上的气/液分离器和泵也增加了装置的成本和装置安装的复杂性。

根据 EP 825 204，将通过冷却循环流得到的气/液混合物输送至流化床反应器的底部，在此在集成于该流化床反应器中的分离器中将冷凝的液体从气态流中分离。从所述集成的分离器的底部排出该液体，并引入流化床的较低部分。该方法也需要使用注入装置，优选喷嘴，可以基本垂直伸入流化床的方式设置，或可以基本水平方向从反应器壁伸出。所述注入装置的存在可产生不希望的湍流和结垢的严重风险，这是由于在喷嘴或类似的注入装置附近死体积的产生。此外，为了往流化床中引入冷凝液体并且保持连续的循环以及搅拌集成分离器底部的液体，该方法需要在集成分离器的下游提供泵。

需要通过避免使用直接伸入聚合物颗粒的流化床中的液体注入装置来改进 EP 825 204 中描述的方法，同时简化循环管线中涉及的装置。现已发现气/液混合物的循环管线的特定的布置可更有效地冷却流化床反应器，其优点在于降低装置安装的复杂性以及避免使用直接伸入流化床的注入装置。

本发明的一个目标是一种用于在流化床反应器中连续聚合烯烃的方法，所述方法包括在反应条件下、在聚合反应催化剂存在下连续地将包括一种或多种 α -烯烃单体的气体流输送通过所述流化床，

从所述反应器中排出聚合产物和未反应的流体，将部分所述未反应流体冷却至露点以下以形成气体和冷凝液体的两相混合物，将所述两相混合物再引入所述反应器中，所述方法的特征在于：所述两相混合物在所述反应器的分配板下方再引入，使得部分冷凝液体从所述气体中分离，随后通过外部管线从所述流化床的上方进料，所述外部管线连接所述反应器的底部与高于聚合物颗粒流化床的上限的位置。

在本发明中，术语“外部管线”是指设置在流化床反应器外面的管线，所述管线的入口设于反应器的底端，所述管线的出口设于高于聚合物颗粒的流化床上方。

根据本发明的一个实施方案，在低于露点的温度下冷却未反应的流体形成两相混合物，将该两相混合物沿着反应器壁的切向再引入流化床反应器中。由于该切向入口，部分冷凝液体在分配板下面的区域通过“离心作用”从气体中分离。通常两相混合物进入反应器的入口位置接近且刚好低于分配板，以便利用分配板下面的所有空间来进行上述的分离。

根据另一个实施方案，通过一个或多个置于两相混合物再引入反应器的位置附近的折流板来实现上述的分离。在这种情况下，部分冷凝液体通过液滴在所述折流板上凝聚，随后通过重力下落，而从气体中分离。

在所述两个实施方案中，在分配板下方的区域的底部收集分离的液体，随后进入外部管线。进入外部管线的液体的量通常占所述总冷凝液体重量的 20-50%。另一方面，剩余的冷凝液体(通常占总冷凝液体重量的 50%-80%)穿过分配板的槽进入流化床。

在分配板下方的反应器区域中仅从气体中部分分离和粗分离出液体，这样在外部管线的入口附近收集富含液体的两相混合物，并通过所述管线，同时富含气体的两相混合物通过分配板。后者提供保持聚合物床在流化状态的流化气体。

通过实施本发明的方法可实现各种优点。第一方面，在流化床上方引入冷凝液体，改善了流化床上部区域的冷却，而不会引起任何的湍流以及影响聚合物床的流化状态。同时，冷凝液体的剩余部分穿过分配板向上移动，以便使下部区域的床实现良好的冷却。为了获得这些优点，必需配置一根管子将反应器底部与流化床上方的反应器区域相连。

根据本发明，无需泵吸装置即能实现液体在外部管线中向上流动。事实上，分配板下方的区域和聚物流化床上方的区域之间存在压力梯度 Δp ，使得流体自由地沿着所述管线向上流动。在现有技术实施方案未知的一种方法中，通过循环压缩机实现的压力梯度可用来将冷凝液体引入反应器，而无需使用额外的泵或类似装置。

已知流化床反应器包括在其顶端的降速区，该区域的直径通常比反应器的流化床部分的直径大。在外部管线的出口，优选液体在高于流化床的上限且低于降速区的位置引入流化床反应器中。液体可简单地倒在流化床的上部或可通过注入装置(如多个喷嘴)喷射在流化床的上部。可在流化床上方沿着圆周设置一个或多个进料点。

优选以这样的方式操作，在外部管线中建立液体的环形流，同时其中心部分优选被向上流动的气体占据。通过这种操作方式，液体紧密地附着于管壁，以便减小堵塞管线的可能性。为了形成所述的液体环状膜，外部管线的直径应当考虑液体的流速和外部管线的入口和出口的压力梯度 Δp 来进行选择。已发现当进入外部管线的液体为进入所述管线的气体重量的 10-20%时，有利于形成液体环状流。至于外部管线的直径，通常选择该参数小于 $0.15D_R$ ，其中 D_R 为流化床反应器的直径。高于该上限时，过量的气体进入外部管线，因此通过分配板的气体不足以支持聚物流化床。外部管线直径的适合范围为 $0.01-0.15D_R$ ，优选 $0.02-0.08D_R$ 。

本发明的另一个优点为与循环流的切向入口相关的离心作用有利于循环的“微细物”在反应器底部浓缩，以便驱使大部分微细物

进入外部管线。因此，本发明的方法使微细物通过旁路至流化床反应器的上部区域，从而最大程度地减少了通过流化床反应器底部的产物排放阀排放的微细物的量。这样的话，可增加催化剂的产率。

根据本发明，连续通过流化床的气体流包含一种或多种 α -烯烃单体。适合的 α -烯烃单体为那些式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的单体，其中 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烷基。所述气体流也可包含作为可惰性冷凝气体的一种或多种烷烃或环烷烃。优选 C_4 - C_8 烷烃或环烷烃作为惰性可冷凝气体，特别是丁烷、戊烷或己烷。

通常在露点以下的温度将循环流冷却至形成的冷凝液体的量不超过液体与气体总重量的 20% 的程度。优选冷凝液体的量不超过液体与气体总重量的 12%。冷凝的液体来自可冷凝的单体，如丙烯、1-丁烯、1-己烯、辛烯和惰性可冷凝气体(如丙烷、丁烷、戊烷或己烷)。

现参考附图 1-2 详细描述本发明，附图用于示例的目的，而不是用于限制本发明的范围。

图 1 表示流化床反应器，所述流化床反应器包含反应器主体 1，该主体包括聚物流化床 2、流化板(fluidization plate)3 和减速区 4。通常减速区 4 的直径比反应器的流化床部分的直径大。离开减速区 4 顶部的气体流除了包含未反应的单体外，还包含惰性可冷凝气体(如异丙烷)以及惰性不可冷凝气体(如氮)。将所述气体流压缩、冷却并循环至流化床反应器的底部：气体流自减速区 4 的顶部，通过循环管线 5 输送至压缩机 7，随后输送至换热器 8。在适当的情况下，循环管线 5 配有管线 6 以加入单体、分子量调节剂和任选的惰性气体。气体流通过换热器 8 冷却至其露点以下，形成气体和冷凝液体的两相混合物。通过管线 9 将在换热器 8 的出口形成的所述两相混合物输送至流化床反应器的底部。反应器中管线 9 的入口恰好位于分配板 3 的下方，并且所述管线 9 的入口方向与反应器壁相切。所述切向入口有利于分配板 3 下方区域的“离心作用”，使得包含在两相混合物中的部分液体在所述区域的底部汇集。因此，富含液体的液/

气混合物流过外部管线 10, 同时富含气体的液/气混合物穿过分板 3 的槽。通过这种方法, 保证了足以保持床为流化状态的向上流动的气体的量。

外部管线 10 的入口位于流化床反应器的底端, 管 10 的出口高于流化床 2 的上限且低于减速区 4。无需泵吸装置来保证冷凝液体向上流动进入外部管线 10。在外部管线 10 的出口, 通过注入装置(未表示)将液体喷射在流化床 2 的顶部。

通常通过管线 11 往反应器中加入各种催化剂, 管线 11 优选位于流化床 2 的下部。可通过位于流化床 2 底部的管线 12 排出聚合物。也可通过管线 13 以液体或气体形式往反应器中补充单体。

图 2 为反应器主体 1 在恰好位于分板 3 下方对应于反应器中管线 9 的入口位置的平面的剖面图, 如图所示, 管线 9 的入口方向与反应器壁相切。

本发明方法必须在流化床中的气速大于或等于流化该床所需要的气速下操作。优选使用 40-100cm/s、更优选使用 50-80cm/s 的气速进行聚合反应。分板 3 可为常规设计的分板, 例如在其表面或多或少均匀分布有多个槽的平板或中凹板。本发明优选采用矩形的槽并具有一定的开口(例如 12 x 40mm), 这样的槽便于含有夹带液滴的气体流过。

可容易地从图 1 所示的实施方案得知, 本发明方法在反应器冷却方面的显著优点在于简化了循环管线上配置的设备(仅包含压缩机和换热器), 并且避免了使用直接伸入流化床的注入冷凝液体的装置。

本发明的方法特别适用于生产 α -烯烃的聚合物或共聚物, 如高密度聚乙烯(HDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯(PP)、乙烯和丙烯的无规共聚物(RACO)、乙烯或丙烯与其他 α -烯烃的无规共聚物、二元乙丙橡胶(EPR)、三元乙丙橡胶(EPDM)和多相聚合物(HECO)。

所述聚合反应通常在 0.5-6MPa、30-130℃下进行。例如根据催

化体系的活性, LLDPE 适合的生产温度为 80-90℃, HDPE 的生产温度通常为 85-105℃。

本文描述的聚合物方法不限于使用任何具体类型的聚合催化剂。本发明可用于使用任何催化剂的任何放热聚合反应, 无论该催化剂为负载型或非负载型, 也不管其是否以预聚合的形式。

所述聚合反应可在 Ziegler-Natta 型催化剂存在下进行。Ziegler-Natta 催化剂体系为固体催化剂体系, 所述体系包含以下组分的反应产物:

A) 固体组分, 所述固体组分包含以活性形式负载在卤化镁上的含钛化合物和任选的给电子化合物(内部给体);

B) 烷基铝化合物, 任选存在给电子化合物(外部给体)。

适合的钛化合物为钛的卤化物(例如 TiCl_4 、 TiCl_3)、钛的醇化物、钛的卤代醇化物。这种高活性催化剂体系能在较短的时间产生大量的聚合物, 避免了从聚合物中除去催化剂残留物的步骤。

其他有用的催化剂为钒基催化剂, 该催化剂包含钒化合物与铝化物的反应产物, 任选存在卤化的有机化合物。任选的钒化合物可负载在无机载体(如二氧化硅、氧化铝、氯化镁)上。适合的钒化合物为 VCl_4 、 VCl_3 、 VOCl_3 和乙酰丙酮根合钒。

其他适合的催化剂为单活性中心催化剂, 即元素周期表 IIIA-VIIIA 族(IUPAC 命名法)金属(包括稀土族元素)通过 π 键与一个或多个环戊二烯基类环连接的化合物, 该催化剂与适合的活化化合物(通常为铝氧烷)一起使用, 这类催化剂如那些 EP 129 368 中描述。作为单活性中心催化剂的实例, 可使用如 EP 416 815 中所描述的“几何限定”催化剂。

众所周知的几何限定催化剂见述于 EP-A-0 416 815、EP-A-0 420 436、EP-A-0 671 404、EP-A-0 643 066 和 WO-A-91/04257。金属茂络合物也可称作单活性中心催化剂, 例如 WO 98/22486、WO 99/58539、WO 99/24446、USP 5,556,928、WO 96/22995、EP-485822、EP-485820、

USP 5,324,800 和 EP-A-0 129 368 中所描述的催化剂。也可使用杂环金属茂，如 WO 98/22486 和 WO 99/24446 中所描述的催化剂。

其他有用的催化剂为那些基于铬化合物的催化剂，如在二氧化硅上的氧化铬，也称作‘Phillips 催化剂’。

所述催化剂适合以预聚物粉末的形式使用，该粉末预先在上述催化剂的辅助下通过预聚合阶段制备。

所述预聚合可通过任何适合的方法进行。例如使用间歇方法、半连续方法或连续方法在液体烃稀释剂或气相中进行聚合。

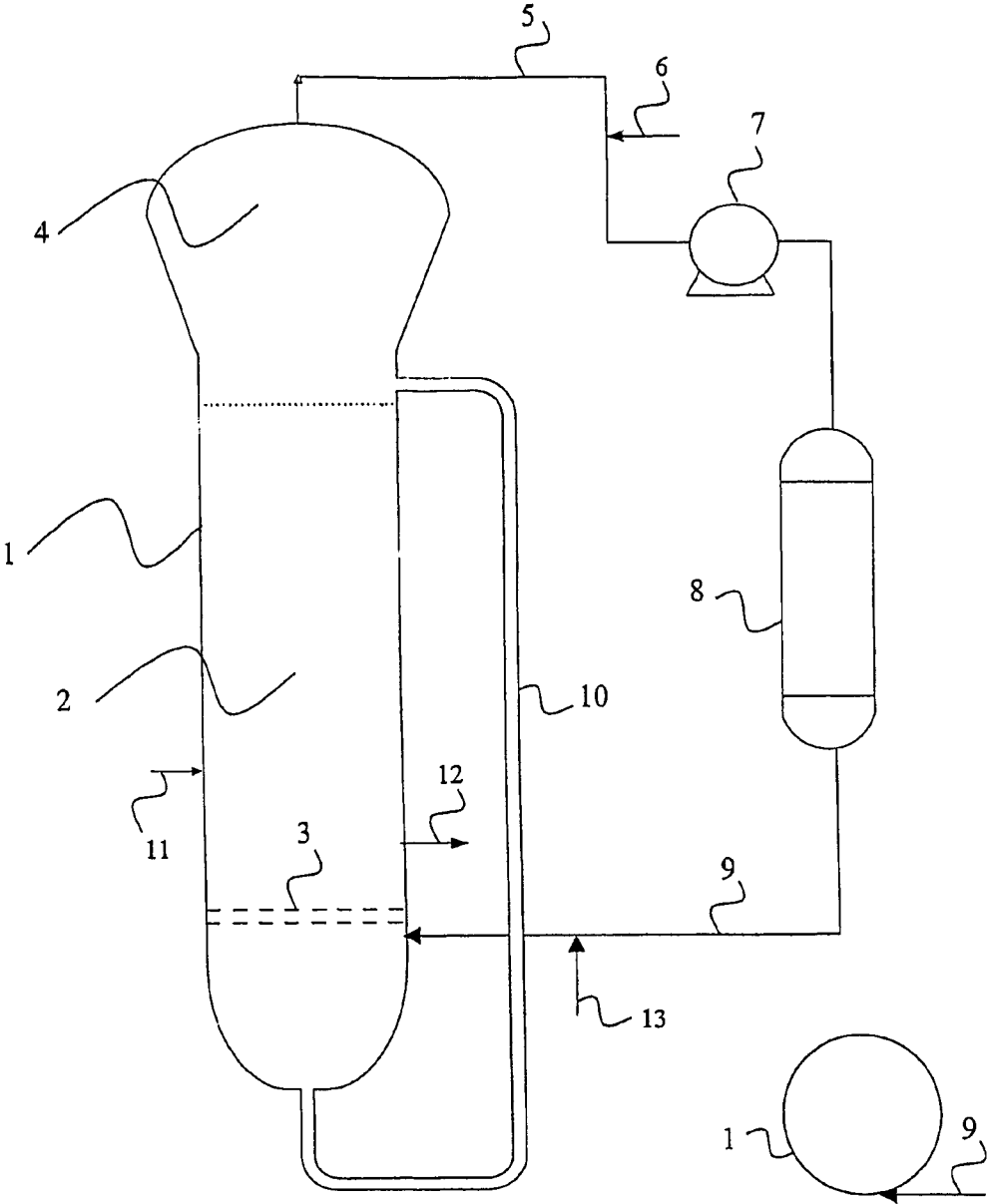


图 1

图 2