



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112154159 B

(45) 授权公告日 2021.07.02

(21) 申请号 201980034259.9

(22) 申请日 2019.06.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112154159 A

(43) 申请公布日 2020.12.29

(30) 优先权数据
18179141.9 2018.06.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/066121 2019.06.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/243384 EN 2019.12.26

(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

(72) 发明人 E·达姆 R·屈尔 R·卡瓦雅尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 杨思捷

(51) Int.Cl.
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 6/24 (2006.01)

(56) 对比文件
EP 0905151 A1, 1999.03.31
EP 1041090 A1, 2000.10.04
WO 2013154907 A2, 2013.10.17
US 2014171603 A1, 2014.06.19
US 6204345 B1, 2001.03.20

审查员 肖刚

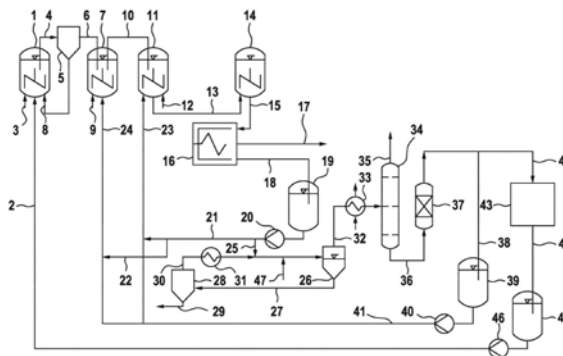
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

用于在反应器级联中制备乙烯共聚物的悬浮方法

(57) 摘要

一种用于在包含第一聚合反应器和一个或多个后续聚合反应器的反应器级联中悬浮制备多峰乙烯共聚物的方法,包含将在反应器级联中形成的悬浮液分离成多峰乙烯共聚物颗粒和回收的悬浮介质,在用于生产回收的悬浮介质的纯化的组分的纯化区段中纯化回收的悬浮介质的一部分,并且将回收的悬浮介质的纯化的组分的至少一些或一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器中,其中再循环至第一聚合反应器的回收的悬浮介质的纯化的组分(其包含稀释剂)在引入第一聚合反应器之前经历催化氢化,以及一种用于在反应器级联中悬浮聚合烯烃单体的装置。



1. 一种在包含第一聚合反应器和一个或多个后续聚合反应器的反应器级联中悬浮制备多峰乙烯共聚物的方法,包含:

在反应器级联中,在40-150℃的温度和0.1-20 MPa的压力下在聚合催化剂的存在下聚合乙烯和一种或多种C₃-C₁₂-1-烯烃,并在包含稀释剂的悬浮介质中形成多峰乙烯共聚物颗粒的悬浮液,

将所述多峰乙烯共聚物颗粒的悬浮液转移到分离器中,其中将所述悬浮液分离成多峰乙烯共聚物颗粒和回收的悬浮介质,

在用于生产所述回收的悬浮介质的纯化的组分的纯化区段中纯化所述回收的悬浮介质的一部分,并且

将回收的悬浮介质的纯化的组分的至少一些或一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器中,

其中再循环到第一聚合反应器的回收的悬浮介质的纯化的组分,其包含稀释剂,在引入到第一聚合反应器中之前经历催化氢化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中再循环到所述第一聚合反应器的所述回收的悬浮介质的所述纯化的组分占所述回收的悬浮介质的5至70重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在第一聚合反应器中制备乙烯均聚物和在后序聚合反应器中制备乙烯共聚物。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中进料至所述反应器级联的所述共聚单体中的一种的标准沸点与所述稀释剂的标准沸点之间的差,或者如果所述稀释剂为组分的混合物,在进料至所述反应器级联的所述共聚单体中的一种的标准沸点与所述稀释剂的初始标准沸点或最终标准沸点之间的差不超过15℃,所述标准沸点被定义为在1013.25 hPa下的沸点。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述多峰乙烯共聚物是乙烯-1-己烯共聚物。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述多峰乙烯共聚物包含至少两种共聚单体。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述多峰乙烯共聚物包含至少1-己烯和1-丁烯作为共聚单体。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将所述回收的悬浮介质的一部分直接再循环至后序聚合反应器。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中用于生产所述回收的悬浮介质的所述纯化的部分的所述方法包括蒸发所述回收的悬浮介质的一部分并且然后再冷凝所述悬浮介质的所述蒸发的部分的步骤。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中用于生产所述回收的悬浮介质的所述纯化部分的所述方法包括蒸馏步骤。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中用于生产所述回收的悬浮介质的所述纯化的组分的所述方法包括除蜡步骤。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将从所述反应器级联的第一聚合反应器中取出的聚乙烯颗粒的悬浮液进料至分离器中,在所述分离器中将所述悬浮液介质的一部分与所述悬浮液分离并且再循环至所述反应器级联的第一聚合反应器中,并且将聚乙烯颗粒的浓缩悬浮液转移至所述反应器级联的下一个聚合反应器中。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述反应器级联包含至少3个聚合反应器,并且将从所述第二聚合反应器中取出的聚乙烯颗粒的悬浮液进料到分离器中,其中将所述悬浮液介质的一部分从所述悬浮液中分离并且再循环到所述第二聚合反应器中,并且将聚乙烯颗粒的浓缩悬浮液转移到所述第三聚合反应器中。

14. 一种用于在反应器级联中悬浮聚合烯烃单体的装置,包含:

- 形成反应器级联的至少两个串联连接的聚合反应器,
- 用于分离聚烯烃颗粒中的悬浮液和回收的悬浮介质的分离器,
- 用于将聚烯烃颗粒在悬浮介质中的悬浮液从反应器级联的一个聚合反应器转移到反应器级联的下一个聚合反应器和从反应器级联的最后一个聚合反应器转移到分离器的转移管线,和

- 用于将回收的悬浮介质的一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器的再循环管线,

其中用于将回收的悬浮介质的一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器的再循环管线配备有催化氢化单元。

15. 根据权利要求14所述的装置,其中用于将聚烯烃颗粒的悬浮液从所述反应器级联的第一聚合反应器转移到所述反应器级联的下一个聚合反应器的转移管线配备有用于将悬浮介质的一部分从转移自所述反应器级联的所述第一聚合反应器到所述反应器级联的所述下一聚合反应器的所述悬浮液中分离的分离器,并且所述装置还包含用于将从所述分离器中的所述悬浮液分离的所述悬浮介质再循环到所述反应器级联的所述第一聚合反应器的再循环管线,所述分离器安装在所述反应器级联的所述第一聚合反应器和所述反应器级联的所述下一个聚合反应器之间。

用于在反应器级联中制备乙烯共聚物的悬浮方法

技术领域

[0001] 本公开提供了一种用于在反应器级联中悬浮制备多峰乙烯共聚物的方法。本公开尤其提供了一种用于在反应器级联中悬浮制备多峰乙烯共聚物的方法,其中将在反应器级联中形成的多峰乙烯共聚物颗粒的悬浮液转移到分离器中并分离成多峰乙烯共聚物颗粒和回收的悬浮介质,在用于生产所述回收的悬浮介质的纯化的组分的纯化区段中纯化所述回收的悬浮介质的一部分,并且将回收的悬浮介质的纯化的组分的至少一些或一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器中。

背景技术

[0002] 一种用于在反应器级联中悬浮制备乙烯共聚物的方法是用于生产乙烯聚合物的已建立的方法,并且例如在EP 0 905 152 A1或WO 2012/028591 A1中公开。这样的方法允许在聚合反应器中设定不同的反应条件,并由此在单独的聚合反应器中生产不同的聚合物组合物。因此,所生产的多峰乙烯共聚物的特征在于具有例如产品性能和加工性能的良好组合。用于制备乙烯聚合物的悬浮方法通常使用烃或烃混合物作为稀释剂。然而,除了稀释剂作为主要组分之外,形成悬浮液的液相或超临界相的悬浮介质还包含其他组分如溶解的乙烯、共聚单体、烷基铝和氢以及溶解的反应产物如低聚物和蜡。在反应器级联中悬浮生产多峰乙烯共聚物的原理例如于F. Alt等人, *Macromol. Symp.* 2001, 163, 135-143中所公开。

[0003] 众所周知,所生产的乙烯共聚物的聚合物性质不仅取决于参数如分子量分布或共聚单体含量,而且还取决于引入的共聚单体。随着共聚单体链长的增加,产品性能如膜性能或耐环境应力开裂性(ESCR)通常增加。尽管如此,具有相对短链共聚单体的乙烯共聚物如乙烯/1-丁烯共聚物仍然是商业上重要的聚合物。

[0004] 为了能够操作商业上成功的乙烯聚合方法,需要将聚合反应器排出的未反应单体与所产生的聚合物一起再循环至聚合方法。在悬浮聚合方法中,还需要尽可能经济地回收悬浮介质的其它组分。因此,直接再循环悬浮介质而不分离组分是一种选择。然而,为了生产具有良好机械性能如高ESCR的多峰乙烯共聚物,通常需要在聚合反应器的一个聚合是乙烯均聚。这意味着,进料到这种聚合反应器的所有流必须不含共聚单体。从混合物中除去液体组合物中不需要的组分的常用方法是蒸馏。然而,为了能够以经济的方式通过蒸馏进行有效的分离,组分的沸点必须相隔足够远。

[0005] 因此,用于悬浮制备乙烯聚合物的常用技术采用共聚单体和稀释剂的特定组合。商业上使用的组合是例如1-己烯作为共聚单体和异丁烷作为稀释剂或1-丁烯作为共聚单体和己烷作为稀释剂。然而,这些技术不允许在一个聚乙烯生产设备中在各自经济上有利的条件下掺入具有与用于生产具有乙烯均聚物组分的乙烯共聚物的稀释剂的沸点非常相似的沸点的共聚单体。

[0006] 因此,需要克服现有技术的缺点并提供一种方法,所述方法允许生产多峰乙烯共聚物,所述多峰乙烯共聚物在具有任何沸点的共聚单体的反应器级联中具有产物性质和加工性能的良好组合,并且仍然允许将悬浮介质的组分经济地再循环至反应器级联的反应

器。

发明内容

[0007] 本公开提供了一种用于在包含第一聚合反应器和一个或多个后续聚合反应器的反应器级联中悬浮制备多峰乙烯共聚物的方法,包含:

[0008] 在反应器级联中,在40-150°C的温度和0.1-20MPa的压力下在聚合催化剂的存在下聚合乙烯和一种或多种C₃-C₁₂-1-烯烃,并在包含稀释剂的悬浮介质中形成多峰乙烯共聚物颗粒的悬浮液,

[0009] 将所述多峰乙烯共聚物颗粒的悬浮液转移到分离器中,其中将所述悬浮液分离成多峰乙烯共聚物颗粒和回收的悬浮介质,

[0010] 在用于生产所述回收的悬浮介质的纯化的组分的纯化区段中纯化所述回收的悬浮介质的一部分,并且

[0011] 将回收的悬浮介质的纯化的组分的至少一些或一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器中,

[0012] 其中再循环到第一聚合反应器的回收的悬浮介质的纯化的组分(其包含稀释剂)在引入到第一聚合反应器中之前经历催化氢化。

[0013] 在一些实施方案中,再循环到所述第一聚合反应器的所述回收的悬浮介质的所述纯化的组分占所述回收的悬浮介质的5至70wt.-%。

[0014] 在一些实施方案中,在第一聚合反应器中制备乙烯均聚物和在后聚合反应器中制备乙烯共聚物。

[0015] 在一些实施方案中,进料至所述反应器级联的所述共聚单体中的一种的标准沸点与所述稀释剂的标准沸点之间的差,或者如果所述稀释剂为组分的混合物,在进料至所述反应器级联的所述共聚单体中的一种的标准沸点与所述稀释剂的初始标准沸点或最终标准沸点之间的差不超过15°C,所述标准沸点被定义为在1013,25hPa下的沸点。

[0016] 在一些实施方案中,多峰乙烯共聚物是乙烯-1-己烯共聚物。

[0017] 在一些实施方案中,多峰乙烯共聚物包含至少两种共聚单体。

[0018] 多峰乙烯共聚物包含至少1-己烯和1-丁烯作为共聚单体。

[0019] 在一些实施方案中,将回收的悬浮介质的一部分直接再循环至后续聚合反应器。

[0020] 在一些实施方案中,用于生产所述回收的悬浮介质的所述纯化的部分的所述方法包括蒸发所述回收的悬浮介质的一部分并且然后再冷凝所述悬浮介质的所述蒸发的部分的步骤。

[0021] 在一些实施方案中,用于生产所述回收的悬浮介质的所述纯化部分的所述方法包括蒸馏步骤。

[0022] 在一些实施方案中,用于生产所述回收的悬浮介质的所述纯化的组分的所述方法包括除蜡步骤。

[0023] 在一些实施方案中,将从所述反应器级联的第一聚合反应器中取出的聚乙烯颗粒的悬浮液进料至分离器中,在所述分离器中将所述悬浮液介质的一部分与所述悬浮液分离并且再循环至所述反应器级联的第一聚合反应器中,并且将聚乙烯颗粒的浓缩悬浮液转移至所述反应器级联的下一个聚合反应器中。

[0024] 在一些实施方案中,所述反应器级联包含至少3个聚合反应器,并且将从所述第二聚合反应器中取出的聚乙烯颗粒的悬浮液进料到分离器中,其中将所述悬浮液介质的一部分从所述悬浮液中分离并且再循环到所述第二聚合反应器中,并且将聚乙烯颗粒的浓缩悬浮液转移到所述第三聚合反应器中。

[0025] 在一些实施方案中,本公开提供了用于在反应器级联中悬浮聚合烯烃单体的装置,包含:

[0026] -形成反应器级联的至少两个串联连接的聚合反应器,

[0027] -用于分离聚烯烃颗粒中的悬浮液和回收的悬浮介质的分离器,

[0028] -用于将聚烯烃颗粒在悬浮介质中的悬浮液从反应器级联的一个聚合反应器转移到反应器级联的下一个聚合反应器和从反应器级联的最后一个聚合反应器转移到分离器的转移管线,和

[0029] -用于将回收的悬浮介质的一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器的再循环管线,

[0030] 其中用于将回收的悬浮介质的一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器的再循环管线配备有催化氢化单元。

[0031] 在装置的一些实施方案中,用于将聚烯烃颗粒的悬浮液从所述反应器级联的第一聚合反应器转移到所述反应器级联的下一个聚合反应器的转移管线配备有用于将悬浮介质的一部分从转移自所述反应器级联的所述第一聚合反应器到所述反应器级联的所述下一聚合反应器的所述悬浮液中分离的分离器,并且所述装置还包含用于将从所述分离器中的所述悬浮液分离的所述悬浮介质再循环到所述反应器级联的所述第一聚合反应器的再循环管线,所述分离器安装在所述反应器级联的所述第一聚合反应器和所述反应器级联的所述下一个聚合反应器之间。

附图说明

[0032] 图1示意性地示出了用于制备根据本公开的方法的多峰乙烯共聚物的机构

具体实施方式

[0033] 本公开提供了一种用于在反应器级联中悬浮制备多峰乙烯共聚物的方法。术语“多峰”在此是指获得的乙烯共聚物的形态,并且表示乙烯共聚物包含在不同反应条件下获得的聚合物的至少两个级分,独立地,该形态是否可以被认为是凝胶渗透色谱法(GPC)曲线中的分离的最大值。不同的聚合条件可以例如通过在不同的聚合反应器中使用不同的氢浓度和/或通过使用不同的共聚单体浓度来实现。如本文所用的术语“多峰”还应包括“双峰”。

[0034] 所述乙烯共聚物通过在聚合催化剂的存在下聚合乙烯和一种或多种 C_3-C_{12} -1-烯烃制备。 C_3-C_{12} -1-烯烃可以是直链或支链的。优选的 C_3-C_{12} -1-烯烃是直链 C_3-C_{10} -1-烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯或1-癸烯或支链 C_2-C_{10} -1-烯烃如4-甲基-1-戊烯。还可以聚合两种或更多种 C_3-C_{12} -1-烯烃的混合物。优选的共聚单体是 C_3-C_8 -1-烯烃,特别是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和/或1-辛烯。所制备的多峰乙烯共聚物中衍生自引入的共聚单体的单元的量优选为0.01wt.%至25wt.%,更优选0.05wt.%至15wt.%特别是0.1wt.%至12wt.%。特别优选其中乙烯与0.1wt.%至12wt.%1-己烯和/或1-丁烯,特别是

0.1wt.%至12wt.%1-己烯共聚的方法。

[0035] 在本公开的优选实施方案中,多峰乙烯共聚物是乙烯-1-己烯共聚物,即,通过共聚作为主要单体的乙烯和作为共聚单体的1-己烯获得的乙烯共聚物。

[0036] 在本公开的另一个优选的实施方案中,多峰乙烯共聚物包含至少两种共聚单体,即多峰乙烯共聚物是三元共聚物或包含多于两种共聚单体的共聚物。特别优选的乙烯共聚物包含至少1-己烯和1-丁烯作为共聚单体。

[0037] 烯烃的聚合可以使用所有常规的烯烃聚合催化剂进行。这意味着聚合可以例如使用基于氧化铬的Phillips催化剂,使用基于钛的齐格勒-纳塔催化剂(Ziegler-或Ziegler-Natta-catalysts),使用单中心催化剂或使用这些催化剂的混合物进行。出于本公开的目的,单点催化剂是基于化学上均匀的过渡金属配位化合物的催化剂。此外,还可以将这些催化剂中的两种或更多种的混合物用于烯烃的聚合。这种混合催化剂通常称为混合催化剂。这些用于烯烃聚合的催化剂的制备和使用通常是已知的。

[0038] 优选的催化剂是齐格勒型催化剂,优选包含钛或钒的化合物、镁的化合物和任选的电子给体化合物和/或粒状无机氧化物作为载体材料。

[0039] 齐格勒型催化剂通常在助催化剂的存在下聚合。优选的助催化剂是元素周期表第1、2、12、13或14族金属的有机金属化合物,特别是第13族金属的有机金属化合物,特别是有机铝化合物。优选的助催化剂为例如有机金属烷基、有机金属醇盐或有机金属卤化物。

[0040] 优选的有机金属化合物包含烷基锂、烷基镁或烷基锌、烷基卤化镁、烷基铝、烷基硅、硅醇盐和烷基卤化硅。更优选地,所述有机金属化合物包含烷基铝和烷基镁。还更优选地,有机金属化合物包含烷基铝,最优选三烷基铝化合物或其中烷基被卤素原子(例如氯或溴)替代的这类化合物。这样的烷基铝的实例是三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝或氯化二乙基铝或其混合物。

[0041] 本公开的方法包含在介质(所谓的悬浮介质)中发生的聚合,所述介质在相应聚合反应器中的条件下处于液体或超临界状态,并且其中所产生的乙烯聚合物不可溶并且形成固体颗粒。所述悬浮液的固体含量通常在10至80wt.%的范围内,优选在20至40wt.%的范围内。

[0042] 形成悬浮液的液相或超临界相的悬浮介质通常包含稀释剂作为主要组分,但还包含其它组分,例如溶解的单体或共聚单体,溶解的助催化剂或清除剂(如烷基铝)、溶解的反应助剂(如氢)或聚合反应的溶解的反应产物(如低聚物或蜡)。合适的稀释剂应当是惰性的,即应当在反应条件下不分解。此类稀释剂是例如具有3至12个碳原子的烃,并且特别是饱和烃如异丁烷、丁烷、丙烷、异戊烷、戊烷、己烷或辛烷,或这些的混合物。在优选的实施方案中,稀释剂是烃混合物。对于由原料生产烃混合物,与生产特定烃相比,对于分离原料组分的需求较低,因此烃混合物作为稀释剂在经济上更有吸引力,但显示出与特定烃相同的稀释剂性能。然而,烃混合物可以具有沸点范围。

[0043] 当与具有接近稀释剂的沸点或在稀释剂的沸点范围内的共聚单体进行乙烯共聚时,通过蒸发或蒸馏从稀释剂中分离共聚单体在经济上是不可能的。当使用组分的混合物作为稀释剂时,这甚至可能意味着需要将稀释剂分离成较高沸点组分和较低沸点组分。因此,当稀释剂和共聚单体中的一种的沸点接近或重叠时,本公开的方法是特别合适的,因为该方法允许将稀释剂再循环至其中进行乙烯均聚的聚合反应器,而不将共聚单体与稀释剂

分离。

[0044] 因此,在本公开的优选实施方案中,进料至所述反应器级联的所述共聚单体中的一种的标准沸点与所述稀释剂的标准沸点之间的差,或者如果所述稀释剂为组分的混合物,在进料至所述反应器级联的所述共聚单体中的一种的标准沸点与所述稀释剂的初始标准沸点或最终标准沸点之间的差不超过15°C,优选不超过10°C,并且特别是不超过6°C,其中所述标准沸点被定义为在1013,25hPa下的沸点。

[0045] 本公开的方法可以使用所有工业上已知的悬浮聚合方法在40至150°C,优选50至130°C和特别优选60至90°C的温度下和在0.1至20Mpa和特别优选0.3至5MPa的压力下进行。这些类型的反应器通常是本领域技术人员已知的。

[0046] 本公开的方法在串联连接的至少两个聚合反应器的反应器级联中进行。所述反应器级联包含第一聚合反应器和一个或多个后续聚合反应器。这些反应器不限于任何具体设计,然而优选这些反应器为环流反应器或搅拌釜反应器。本发明的方法可以仅在级联的两个反应器中进行,第一聚合反应器和作为后续反应器的第二聚合反应器。然而,也可以存在布置在第一聚合反应器下游的两个或更多个后续聚合反应器。优选地,在每个聚合反应器中建立不同的聚合条件。反应器级联还可以包含一个或多个另外的聚合反应器,例如第一聚合反应器上游的预聚合反应器。

[0047] 在本公开方法的优选实施方案中,乙烯均聚物在第一聚合反应器中制备,乙烯共聚物在后续聚合反应器中制备。为了能够在第一聚合反应器中制备乙烯均聚物,既不将共聚单体直接进料到第一聚合反应器,也不将共聚单体作为引入反应器级联的第一聚合反应器中的进料流或再循环流的组分进料到第一聚合反应器。如果反应器级联包含一个或多个预聚合反应器,则预聚合优选在不添加共聚单体的情况下进行。

[0048] 本公开的方法的聚合反应器优选为单一反应器。然而,特别是对于第一聚合反应器,还可以具有并联或串联布置的两个或更多个反应器,以在相同的条件下或在基本相同的条件下操作并充当本公开的方法的第一聚合反应器。

[0049] 在本公开的优选实施方案中,本公开的多峰乙烯共聚物在第一反应器和一个后续聚合反应器的级联中制备,其中在第一聚合反应器中制备的聚乙烯是乙烯均聚物,优选低分子量乙烯均聚物,并且在后续聚合反应器中制备的聚乙烯是乙烯共聚物,优选高分子量共聚物。如此获得的多峰乙烯共聚物优选包含35-65wt%在第一聚合反应器中制备的乙烯均聚物和35-65wt%在后续聚合反应器中制备的乙烯共聚物。

[0050] 在本公开的另一个优选实施方案中,本公开的多峰乙烯共聚物优选在三个聚合反应器的级联中制备,即在第一聚合反应器和两个后续聚合反应器中制备,其中在第一聚合反应器中制备的聚乙烯为乙烯均聚物,优选低分子量乙烯均聚物,在一个后续聚合反应器中制备的聚乙烯是乙烯共聚物,优选高分子量共聚物,并且在另一个后续聚合反应器中制备的聚乙烯是较高分子量的乙烯共聚物,优选超高分子量共聚物。如此获得的多峰乙烯共聚物优选包含30-60wt%,更优选45-55wt%的在第一聚合反应器中制备的乙烯均聚物,30-65wt%,更优选20至40wt%的在一个后续聚合反应器中制备的乙烯共聚物,和1至30wt%,更优选15至30wt%的在另一个后续聚合反应器中制备的较高分子量乙烯共聚物。

[0051] 在本公开的方法中,将在反应器级联中形成的多峰乙烯共聚物颗粒的悬浮液转移到分离器中,在分离器中将多峰乙烯共聚物颗粒与悬浮介质分离。这种分离成多峰乙烯共

聚物颗粒和回收的悬浮介质可以在所有合适的分离装置如离心机、倾析器、过滤器或其组合中进行。优选地，分离器是离心机。在本公开的优选实施方案中，首先将从反应器级联中取出的悬浮液转移到分离器进料容器中并从分离器进料容器输送到分离器。

[0052] 典型地，回收的悬浮介质包含大于80wt. %的稀释剂。回收的悬浮介质的其它组分是乙烯、共聚单体、烷基铝和氢以及溶解的反应产物如低聚物和蜡。

[0053] 优选地，回收的悬浮介质的大部分再循环至反应器级联。优选地，反应器级联的所有聚合反应器配备有回收的悬浮介质的再循环部分。优选地，将回收的悬浮介质的90-99.99wt.-%，更优选95-99.5wt.-%，特别是98-99wt.-%再循环至反应器级联。未再循环至反应器级联的回收的悬浮介质的部分包括，例如，泵连续冲洗，可以排出以净化进物流的气态杂质或聚合过程的气态副产物的废气或溶解的反应产物(如蜡)，其被有意地从回收的悬浮介质中除去。

[0054] 优选地，首先将回收的悬浮介质进料到悬浮介质收集容器中，并且为了再循环至反应器级联的聚合反应器，将回收的悬浮介质从悬浮介质收集容器中取出。

[0055] 在分离器中获得的多峰乙烯共聚物颗粒通常仍然是湿的，并且优选具有15wt.-%至40wt.-%范围内，更优选20wt.-%至35wt.-%范围内的悬浮介质含量。因此，分离的多峰乙烯共聚物颗粒优选地进料至两阶段干燥区段，在所述两阶段干燥区段中，残留的悬浮介质用热氮气在闭合回路中从多峰乙烯共聚物颗粒中汽提。优选将干燥的多峰乙烯共聚物颗粒气动输送至挤出区段，在该挤出区段中加入合适量的添加剂并将混合物熔融、均化和造粒。优选地，在干燥过程中与多峰乙烯共聚物颗粒分离的悬浮介质的大部分组分被收集并再循环至反应器级联。

[0056] 在本公开的方法中，回收的悬浮介质的一部分在用于生产回收的悬浮介质的纯化的组分的纯化区段中纯化。在本公开的上下文中，纯化是指将组合物分离成一种或多种分离的组合物，或者将组合物的一种或多种组分从组合物中除去，并且获得不含除去的组分或至少基本上不含除去的组分的纯化的组合物。然而，纯化甚至可以进行到分离组合物的各个组分的程度。这样的纯化方法可以例如包括从回收的悬浮介质中除去回收的悬浮介质的沸点显著低于稀释剂的组分，和/或从回收的悬浮介质中除去悬浮介质的沸点显著高于稀释剂的组分，例如低聚物或蜡。通过纯化区段的回收的悬浮介质的量优选为再循环至反应器级联的回收的悬浮介质的1至90wt.-%，更优选5至80wt.-%。在纯化方法的优选实施方案中，回收的悬浮介质被分离成两种或更多种组分，其在单独的再循环回路中再循环至反应器级联。在分离之后，每个单独的再循环回路可以包含进一步的纯化步骤。除了稀释剂之外，可以在单独的再循环回路中再循环到反应器级联的回收的悬浮介质的组分可以是乙烯和共聚单体。回收的悬浮介质的纯化的组分可以转移到反应器级联的任何反应器中。

[0057] 优选地，用于生产回收的悬浮介质的纯化的组分的方法包括蒸发所述回收的悬浮介质的一部分并且然后再冷凝所述悬浮介质的所述蒸发的部分的步骤。典型地，所回收的悬浮介质的蒸发部分包含乙烯、氢、具有低于或类似于所使用的稀释剂的沸点的那些共聚单体，以及部分稀释剂。这意味着，当例如正己烷或己烷异构体的混合物用作稀释剂并且1-丁烯用作共聚单体时，包含在回收的悬浮介质中的大部分1-丁烯形成悬浮介质的蒸发部分的一部分。优选地，将回收的悬浮介质的大部分蒸发部分在单独的再循环回路中再循环至一个或多个聚合反应器，最优选在已经通过一个或多个进一步的纯化步骤之后。

[0058] 在本公开的一个特别优选的实施方案中,用于生产回收的悬浮介质的纯化的组分的方法包括蒸馏步骤。优选地,通过蒸馏获得的较低沸点组分包含乙烯、氢、具有低于或类似于所用稀释剂的沸点的那些共聚单体,以及部分稀释剂。这意味着,当例如正己烷或己烷异构体的混合物用作稀释剂并且1-丁烯用作共聚单体时,包含在回收的悬浮介质中的大部分1-丁烯形成通过蒸馏获得的较低沸点组分的一部分。优选地,通过蒸馏获得的大部分较低沸点组分在单独的再循环回路中,最优选在已经通过一个或多个进一步的纯化步骤之后再循环至一个或多个聚合反应器。

[0059] 优选地,通过蒸馏获得的较高沸点组分包含大部分稀释剂和具有类似于或高于所用稀释剂的沸点的那些共聚单体。优选地,将通过蒸馏获得的大部分较高沸点组分再循环至一个或多个聚合反应器,最优选在已经通过一个或多个进一步的纯化步骤之后。

[0060] 优选地,用于在纯化区段中生产回收的悬浮介质的纯化的组分的方法包括除蜡步骤。从聚合过程中取出的蜡可以燃烧以产生能量或者可以作为聚合过程的副产物出售。

[0061] 用于生产回收的悬浮介质的纯化的组分的方法可以进一步包含另外的纯化步骤,例如像通过吸附的纯化、通过吸收的纯化,或通过膜纯化方法的纯化。

[0062] 在本公开的方法中,将回收的悬浮介质的纯化的组分的至少一些或一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器。优选再循环到反应器级联的第一聚合反应器的回收的悬浮介质的组分是稀释剂和乙烯。这些组分优选在单独的再循环回路中再循环。

[0063] 优选地,将5至70wt.-%回收的悬浮介质作为回收的悬浮介质的纯化的组分再循环至反应器级联的第一聚合反应器,更优选将10至60wt.-%,特别是15至50wt.-%回收的悬浮介质再循环至反应器级联的第一聚合反应器。

[0064] 根据本公开的方法,再循环到第一聚合反应器的回收的悬浮介质的纯化的组分(其包含稀释剂)在引入到第一聚合反应器中之前经历催化氢化。催化氢化是不饱和化合物与氢在氢化催化剂存在下反应的化学反应。可以包含在悬浮介质中以再循环至第一聚合反应器的不饱和化合物可以是作为进料流的杂质引入反应器级联中或已经在聚合方法的副反应中形成的各种化合物。然而,根据本公开氢化的不饱和化合物的主要部分是剩余的乙烯,并且主要是共聚单体或多个共聚单体。

[0065] 催化氢化可以在液相或气相中进行,优选在液相中进行。

[0066] 作为氢化催化剂,可以使用通常用于氢化的催化剂,例如基于铂、钯、铑或过渡金属如钌、钨、铬或铁、钴、铜和镍的催化剂,它们可以单独使用或混合使用,通常应用于载体如活性炭、陶瓷等。氢化通常在50至300℃,优选100至250℃下进行。

[0067] 用于在气相中氢化的氢化催化剂的实例是铂或钯基组合物,特别优选的是氧化铝上的铂或钯。用于液相中方法氢化的氢化催化剂的实例为由三烷基铝活化的钴或镍基催化剂,例如钴(乙酰丙酮)或镍(辛酸;铑催化剂,例如威尔金森催化剂($\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$);钌催化剂,例如 $\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ 。或者,多相铂、氧化铂或钯催化剂可作为反应介质中的悬浮液使用。可用于方法1)和2)的氢化催化剂描述于“催化氢化”(R.L. Augustine, publisher Dekker, New York, 1965)和“高等有机化学(Advanced Organic Chemistry)”,第4版,第771-780页(J. March, publisher Wiley, New York, 1992)。

[0068] 在本公开的优选实施方案中,将回收的悬浮介质的一部分直接再循环至后续聚合反应器。优选地,反应器级联的所有后续聚合反应器设置有回收的悬浮介质的直接再循环

部分。这意味着,优选将回收的悬浮介质的一部分再循环至第二和任选的另外的后续聚合反应器,所述聚合反应器除稀释剂之外还包含未反应的乙烯和共聚单体、助催化剂或清除剂(如烷基铝)、溶解的反应助剂(如氢气)和溶解的聚合反应的反应产物(如低聚物或蜡)。分离的悬浮介质的直接再循环节省了材料后处理的努力并且使得能够再利用所包含的助催化剂和共聚单体或多个共聚单体,从而降低总体运行成本。优选地,将回收的悬浮介质的10至99wt.-%,更优选20至95wt.-%直接再循环至反应器级联。

[0069] 优选地,引入反应器级联中以替代稀释剂损失的新鲜稀释剂不直接进料到聚合反应器之一中,而是进料到纯化区段的组分中或添加到转移到纯化区段中的回收的悬浮介质的一部分中。

[0070] 本公开的方法允许在在经济上有利的条件下在反应器级联中生产具有产物性质和加工性能的良好组合的多峰乙烯共聚物,因为再循环至反应器级联的第一聚合反应器的回收的悬浮介质不含共聚单体,因此有可能在第一聚合反应器中生产乙烯均聚物,但仍然使用悬浮介质的再循环组分以在第一聚合反应器中形成悬浮介质的主要部分。

[0071] 在本公开的优选实施方案中,将从所述反应器级联的第一聚合反应器中取出的聚乙烯颗粒的悬浮液进料至分离器中,在所述分离器中将所述悬浮液介质的一部分与所述悬浮液分离并且再循环至所述反应器级联的第一聚合反应器中,并且将聚乙烯颗粒的浓缩悬浮液转移至所述反应器级联的下一个聚合反应器中。用于将悬浮介质的一部分与从第一聚合反应器取出的悬浮液分离的合适分离器可以是离心机、过滤器、旋风分离器、浓缩器(浓缩机)或其组合。通过将第一聚合反应器取出的悬浮液的悬浮介质的一部分直接再循环回第一聚合反应器,降低了代替从第一聚合反应器取出的悬浮液所需要的回收的悬浮介质的氢化组分的量,并且因此降低了这种操作成本。

[0072] 在本公开的另一个优选的实施方案中,反应器级联包含至少三个聚合反应器,并且不仅从第一聚合反应器转移到第二聚合反应器的悬浮液通过分离器,而且从第二聚合反应器转移到第三聚合反应器的悬浮液通过分离器。通过将第二聚合反应器取出的悬浮液的悬浮介质的一部分直接再循环回到第二聚合反应器,使从第二聚合反应器转移到第三聚合反应器的悬浮介质的量最小化,并且因此使从第二聚合反应器转移到第三聚合反应器的共聚单体的量最小化。这种方法优选用于在第二和第三聚合反应器中使用不同的共聚单体,或者用于在第二和第三聚合反应器中使用不同组合物的共聚单体混合物。其实例可以主要使用1-丁烯作为第二聚合反应器中的共聚单体和主要使用1-己烯作为第三聚合反应器中的共聚单体,或反之亦然。

[0073] 图1示意性地示出了用于制备根据本公开的方法的多峰乙烯共聚物的机构,其中聚合在三个反应器的级联中进行。

[0074] 为了在第一聚合反应器(1)中悬浮聚合烯烃,将回收的悬浮介质的再循环的纯化的组分经由进料管线(4)进料到反应器(1)。将反应混合物的其它组分如催化剂、乙烯、可能的共聚单体和聚合助剂经由一个或多个进料管线(3)进料到反应器中。作为在反应器(1)中的聚合的结果,形成固体聚乙烯颗粒在悬浮介质中的悬浮液。将该悬浮液经由管线(4)进料到分离器(5),在分离器(5)中将在反应器(1)中形成的悬浮液分离成浓缩悬浮液和液体悬浮液介质,所述浓缩悬浮液经由管线(6)转移到第二聚合反应器(7)中,所述液体悬浮液介质经由管线(8)再循环到第一聚合反应器(1)。

[0075] 在聚合反应器 (7) 内,发生进一步的聚合。直接再循环的回收的悬浮介质经由管线 (21)、(22) 和 (24) 进料至反应器 (7),并且回收的悬浮介质的再循环的纯化的组分可以经由管线 (41) 和 (24) 进料至反应器 (7)。反应混合物的新鲜乙烯、共聚单体或其它组分可以经由一个或多个进料管线 (9) 进料至反应器 (7)。然后将反应器 (7) 的悬浮液经由管线 (10) 进料到第三聚合反应器 (11),在第三聚合反应器 (11) 中进行额外的聚合。直接再循环的回收的悬浮介质经由管线 (21) 和 (23) 进料到反应器 (11),并且回收的悬浮介质的再循环的纯化的组分可以经由管线 (41) 和 (22) 进料到反应器 (11)。一个或多个进料管线 (12) 允许将乙烯、共聚单体或反应混合物的其它组分补充进料至反应器 (11)。

[0076] 在反应器 (11) 中形成的固体多峰乙烯共聚物颗粒的悬浮液经由管线 (13) 连续地转移到分离器进料容器 (14) 中。然后将该悬浮液经由管线 (15) 送到离心机 (16),其中在固体多峰乙烯共聚物颗粒和回收的液体悬浮介质中分离悬浮液。所述分离的多峰乙烯共聚物颗粒经由管线 (17) 被引导至干燥器 (未示出) 并且此后被引导至造粒单元 (未示出)。

[0077] 将回收的悬浮介质经由管线 (18) 转移至悬浮介质收集容器 (19)。由此,回收的悬浮介质可以借助于泵 (20) 经由管线 (21) 和 (22) 以及管线 (23) 和 (24) 再循环至聚合反应器 (7) 和/或聚合反应器 (11)。

[0078] 回收的悬浮介质的一部分从管线 (21) 分支出来并经由管线 (25) 转移到包含蒸发器 (26)、蒸馏塔 (34) 和吸附器单元 (37) 的纯化区段。将通过管线 (21) 分支出的回收的悬浮介质输送至蒸发器 (26) 中。将回收的悬浮介质的较高沸点馏分经由管线 (27) 从蒸发器 (26) 的底部取出并转移到蜡分离器容器 (28) 中。液体蜡经由管线 (29) 从蜡分离器容器 (28) 的底部取出并输送到例如用于产生蒸汽的焚烧单元 (未示出),或输送到用于出售的固化单元 (未示出)。气态馏分通过管线 (30) 从蜡分离器容器 (28) 的顶部取出,通过热交换器 (31) 冷凝并通过管线 (25) 送回蒸发器 (26)。

[0079] 在蒸发器 (26) 中蒸发的回收的悬浮介质的馏分经由管线 (32) 从蒸发器 (26) 的顶部取出,穿过热交换器 (33) 冷凝并转移到蒸馏塔 (34) 中。低沸点组分经由管线 (35) 从蒸馏塔 (34) 的顶部取出。当在具有 1-丁烯作为共聚单体的反应器 (1)、(7) 和 (11) 中操作聚合时,经由管线 (35) 取出 1-丁烯并将其转移到 1-丁烯回收单元 (未示出) 中以纯化 1-丁烯并将 1-丁烯再循环到反应器级联的一个或多个聚合反应器中。

[0080] 将蒸馏塔 (34) 的底部流经由管线 (36) 转移至吸附器单元 (37) 以除去极性杂质。在已经通过吸附器单元 (37) 之后,将再循环至聚合反应器 (7) 和 (11) 的底部流的部分经由管线 (38) 转移至底部流收集容器 (39)。从那里,底部流借助泵 (40) 经由管线 (41) 和管线 (23) 和 (24) 再循环至聚合反应器 (7) 和/或聚合反应器 (11)。

[0081] 待再循环至第一聚合反应器 (1) 的底部流的一部分在已经通过吸附器单元 (37) 之后经由管线 (42) 转移至催化氢化单元 (43)。经氢化的底部流经由管线 (44) 转移至氢化的底部流收集容器 (45)。从那里,氢化的底部流借助泵 (46) 经由管线 (2) 再循环至第一聚合反应器 (1)。

[0082] 为了替代稀释剂的损失,例如通过将稀释剂与多峰乙烯共聚物颗粒一起排出并且在多峰乙烯共聚物颗粒的干燥过程中不完全回收稀释剂,将新鲜稀释剂经由管线 (47) 进料至纯化区段。

[0083] 本公开还提供了用于在反应器级联中悬浮聚合烯烃单体的装置,包含:

- [0084] -形成反应器级联的至少两个串联连接的聚合反应器，
- [0085] -用于分离聚烯烃颗粒中的悬浮液和回收的悬浮介质的分离器，
- [0086] -用于将聚烯烃颗粒在悬浮介质中的悬浮液从反应器级联的一个聚合反应器转移到反应器级联的下一个聚合反应器和从反应器级联的最后一个聚合反应器转移到分离器的转移管线，和
- [0087] -用于将回收的悬浮介质的一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器的再循环管线，
- [0088] 其中用于将回收的悬浮介质的一部分再循环至反应器级联的第一聚合反应器的再循环管线配备有催化氢化单元。
- [0089] 优选地，用于将聚烯烃颗粒的悬浮液从所述反应器级联的第一聚合反应器转移到所述反应器级联的下一个聚合反应器的转移管线配备有用于将悬浮介质的一部分从转移自所述反应器级联的所述第一聚合反应器到所述反应器级联的所述下一聚合反应器的所述悬浮液中分离的分离器，并且所述装置还包含用于将从所述分离器中的所述悬浮液分离的所述悬浮介质再循环到所述反应器级联的所述第一聚合反应器的再循环管线，所述分离器安装在所述反应器级联的所述第一聚合反应器和所述反应器级联的所述下一个聚合反应器之间。

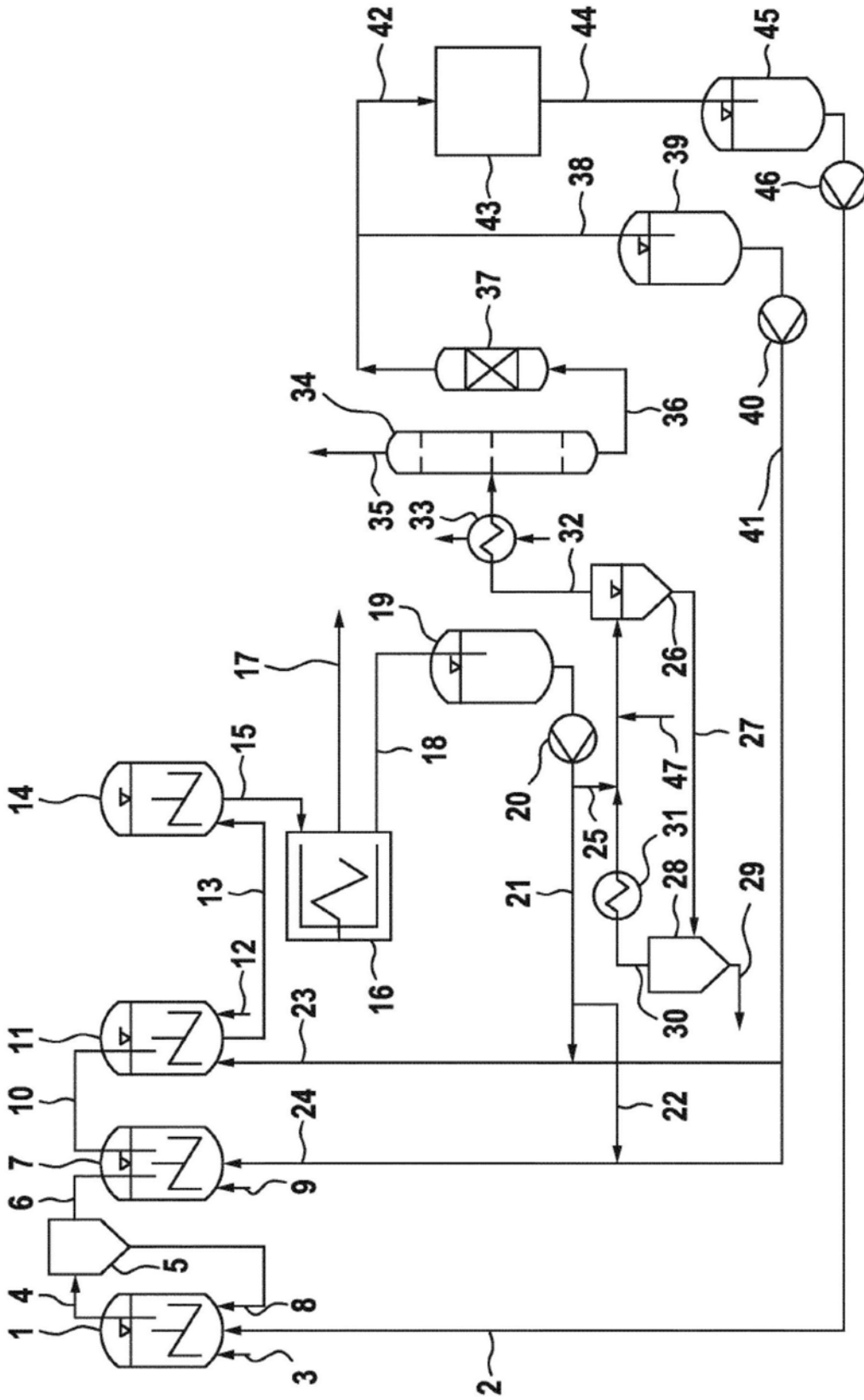


图1