



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103402951 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201180066462. 8

(22) 申请日 2011. 11. 07

(30) 优先权数据

2723515 2010. 12. 01 CA

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2011/001231 2011. 11. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02012/071644 EN 2012. 06. 07

(71) 申请人 诺瓦化学品(国际)股份有限公司

地址 瑞士弗莱博格

(72) 发明人 I. 贾伯 I. R. 乔布 P. S. 基斯霍姆

A. 克日维基 C. A. G. 卡特

K. E. 塞尔哈尔 E. 克拉维勒

S. J. 布朗 R. K. 阿歇尔

K. W. 贝森斯基 V. L. 斯特罗姆

Y. 拉孔布 A. S. 梅吉斯

M. A. 哈里斯 M. 伯格曼斯

O. 戈洛夫琴科 D. A. 西本

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 赵苏林 李进

(51) Int. Cl.

C07C 2/36 (2006. 01)

B01J 31/24 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

乙烯低聚中的热管理

(57) 摘要

采用乙烯低聚来提供对己烯和 / 或辛烯具有选择性的低聚产物, 所述乙烯低聚使用具有杂原子配体的铬催化剂。但是, 这种方法也通常产生一些聚合物作为不期望的副产物。本发明涉及对乙烯选择性低聚的改进, 其中乙烯选择性低聚方法利用热交换器提供热量使得可能发生反应器的聚合物副产物结垢。

1. 用于乙烯低聚的溶液方法,所述方法包括使乙烯与如下成分接触:

- a) 低聚催化剂;
- b) 活化剂;和
- c) 用于所述催化剂的溶剂,

所述方法在低聚反应器系统中在低聚条件下进行,其特征在于所述方法借助工艺设备进行,所述工艺设备包括:

- 1) 用于向所述方法供热的第一热交换器;和
- 2) 用于从所述低聚反应器系统中除去热的第二热交换器。

2. 权利要求 1 的方法,其中:

- a) 所述催化剂基本上由可溶于所述溶剂的铬源和桥连二膦配体构成;且
- b) 所述活化剂基本上由铝氧烷构成。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述低聚反应器系统包含至少一个满液体连续搅拌釜反应器。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述低聚反应器系统包含连续搅拌釜反应器和管式反应器,进一步的条件在于:

- a) 所述连续搅拌釜反应器在所述管式反应器上游;
- b) 向所述管式反应器进给下列的组合:
 - i) 来自所述连续搅拌釜反应器的第一产物;和
 - ii) 包含乙烯和溶剂的新鲜进料,另外的条件在于所述新鲜进料比所述第一产物更冷。

5. 权利要求 4 的方法,其特征进一步在于第一产物在送入所述管式反应器之前预先在热交换器中冷却。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述低聚反应器系统包含串联的两个连续搅拌釜反应器,进一步的条件在于:

- a) 具有第一反应器体积的上游连续搅拌釜反应器产生第一低聚产物;和
- b) 将所述第一低聚产物和包含乙烯和溶剂的新鲜进料送入具有比所述第一反应器体积更大的第二反应器体积的下游连续搅拌釜反应器。

7. 权利要求 3 的方法,其中所述至少一个连续搅拌釜反应器各自的特征在于具有搅拌轴封,该搅拌轴封内包含允许用流体冲洗所述搅拌轴的流体通道。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征进一步在于一部分所述乙烯在所述反应器系统外的溶液吸收器中溶解在溶剂中,进一步的条件在于,所述溶液吸收器配有用于除去吸收热的第三热交换器。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中:

- 1) 所述低聚催化剂包含:
 - 1.1) 可溶于所述溶剂的铬源;和
 - 1.2) 由式 $(R^1)(R^2)-P^1-$ 桥 $-P^2(R^3)(R^4)$ 限定的配体,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自烷基和杂烷基且所述桥是与两个磷原子都键合的二价结构部分;
- 2) 所述活化剂包含铝氧烷;
- 3) 所述低聚条件包括 10 至 100°C 的温度和 5 至 100 大气压的压力。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述桥是 $-N(R^5)-$,其中 R^5 选自氢、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳氧基、取代芳氧基、卤素、烷氧基羰基、羰氧基、烷氧基、氨基羰基、羰基氨基、二烷基氨基、甲硅烷基或它们的衍生物和被任何这些取代基取代的芳基。

乙烯低聚中的热管理

技术领域

[0001] 本发明涉及选择性的乙烯低聚反应。

背景技术

[0002] α 烯烃在工业上通过在简单的烷基铝催化剂存在下(在所谓的“链增长”方法中)或在有机金属镍催化剂存在下(在所谓的 Shell 高级烯烃或“SHOP”法中)的乙烯低聚生产。这两种方法通常都产生具有含偶数碳原子数的 α 烯烃(即丁烯 -1、己烯 -1、辛烯 -1 等)的宽分布的粗低聚物产物。该粗低聚物产物中的各种 α 烯烃随后通常在一系列蒸馏塔中分离。丁烯 -1 通常是这些烯烃中价值最低的,因为其也作为各种裂化和精炼工艺中的副产物大量产生。己烯 -1 和辛烯 -1 通常定价较高,因为这些烯烃作为线性低密度聚乙烯(LLDPE)的共聚单体存在高需求量。

[0003] 响应对己烯 -1 的需求,乙烯选择性三聚成己烯 -1 的技术最近已投入工业使用。专利文献公开了包含铬源和 pyrrolide (吡咯烷酮)配体的催化剂可用于此方法 - 参见例如美国专利 (“USP”) 5, 198, 563 (Reagen 等人,转让给 Phillips Petroleum)。

[0004] Wass 等人在 WO 02/04119(如今为美国专利 7, 143, 633 和 6, 800, 702)中公开了另一类高活性三聚催化剂。Wass 等人公开的催化剂由铬源和螯合二膦配体形成并由 Carter 等人更详细描述 (Chem. Comm. 2002, p 858-9)。如 Chem. Comm. 论文中所述,这些催化剂优选包含二膦配体,其中两个膦原子都键合到各自被邻甲氧基取代的两个苯基上。由这些催化剂以高活性和高选择性制造己烯 -1。

[0005] Blann 等人在 W004/056478 和 WO 04/056479 (如今为 US 2006/0229480 和 US 2006/0173226)中公开了类似的二膦 / 四苯基配体。但是,与 Wass 等人的配体相比,Blann 等人公开的二膦 / 四苯基配体通常在邻位不含极性取代基。‘480 申请中要求保护的“四苯基”二膦配体在所有四个苯基上都绝不能有邻位取代基(任何种类),‘226 中要求保护的“四苯基”二膦配体的特征在于在间位或对位中具有极性取代基。这两种方法都显示出降低制成的己烯量和提高辛烯量(与 Wass 等人的配体相比)。在文献中公开了可用于乙烯选择性低聚的其它桥连二膦配体。作为副产物形成聚合物是许多这些配体的常见问题。

[0006] 发明公开

在一个实施方案中,本发明提供用于乙烯低聚的溶液方法,所述方法包括使乙烯与以下成分接触:

- a) 低聚催化剂;
- b) 活化剂;和
- c) 用于所述催化剂的溶剂,

所述方法在低聚反应器系统中在低聚条件下进行,其特征在于所述方法借助工艺设备进行,所述工艺设备包括:

- 1) 用于向所述方法供热的第一热交换器;和
- 2) 用于从所述低聚反应器系统中除去热的第二热交换器。

[0007] 本领域技术人员会认识到,本发明的与众不同之处在于,既向低聚过程提供热,又从低聚过程中除去热。这种方法被公认为从能量效率角度看不是最佳的。但是,本发明方法提供了改进温度控制的能力,特别是在非稳态运行过程中,例如工艺流或毒物水平的波动(尤其在启动过程中)使反应器变得不稳定时遇到的非稳态运行过程中。

[0008] 我们已经观察到当低聚反应器中的温度骤降时严重的反应器结垢,本发明方法减轻了这一问题。本发明通常可用于任何选择性低聚过程。在催化剂包含桥连二膦配体时在反应器系统包括满液体 CSTR 时它尤其有用。

[0009] 为了更清楚:上述两个热交换器彼此独立 - 也就是说,它们可以同时运行。(这使本发明有别于可能使用单个热交换器来加热或冷却工艺料流的常见设计)。

[0010] 在另一实施方案中,乙烯进料流配有第三热交换器以冷却该进料流(如下文论述,参照所谓的“溶液吸收器”)。在一个优选实施方案中,“第一热交换器”(即可用于向该方法供热的热交换器)位于第三热交换器的“下游” - 即第三热交换器可用于在将进料流送往反应器之前加热该进料流。简而言之,第一热交换器可用于加热来自“第三”热交换器的经冷却的进料。本领域技术人员公认的是,这种冷却/加热周期(cycle)不节能并应在稳态运行过程中避免。但是,这种冷却和加热进料流的能力已被发现有助于减轻非稳态运行过程中的不想要的聚合物形成(如在启动时或在反应器失常期间遇到的)。

[0011] 本发明的最佳实施方式

A 部分 催化剂体系

本发明方法中所用的优选催化剂体系必须包含三种基本组分,即:

- (i) 可溶于工艺溶剂的铬源;
- (ii) 二膦配体;和
- (iii) 活化剂。

[0012] 下面论述这些组分各自的优选形式。

[0013] 铬源(“组分(i)”)

可以使用可溶于工艺溶剂并能进行本发明的低聚过程的任何铬源。优选的铬源包括三氯化铬;2-乙基己酸铬(III);乙酰丙酮铬(III)和铬羰基络合物,如六羰基铬。优选使用极高纯度的铬化合物,因为这些通常预计使不合意的副反应最小化。例如,纯度高于99%的乙酰丙酮铬可购得(或容易由97%纯度的材料制造 - 使用本领域技术人员公知的重结晶技术)。

[0014] 低聚过程中所用的配体(“组分(ii)”)

一般而言,本发明的低聚过程中所用的配体由式 $(R^1)(R^2)-P^1-$ 桥 $-P^2(R^3)(R^4)$ 限定,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自烃基和杂烃基,该桥是与两个磷原子都键合的二价结构部分(moiety)。

[0015] 本文所用的术语烃基意在表达其常规含义 - 即仅含碳和氢原子的结构部分。该烃基结构部分可以是直链;其可以是支链(本领域技术人员公认的是,支链基团有时被称作“取代的”);其可以是饱和的或包含不饱和并且其可以是环状的。优选的烃基包含1至20个碳原子。芳基 - 尤其是苯基 - 尤其优选。苯基可以是未取代的(即简单的 C_6H_5 结构部分)或包含取代基,特别是在邻(或“o”)位。

[0016] 类似地,本文所用的术语杂烃基意在表达其常规含义 - 更特别是包含碳、氢和杂

原子(如 O、N、R 和 S)的结构部分。杂烃基可以是直链、支链或环状结构。它们可以是饱和的或包含不饱和。优选的杂烃基包含总共 2 至 20 个碳 + 杂原子(为清楚起见,包含 2 个碳原子和一个氮原子的假设基团具有总共 3 个碳 + 杂原子)。

[0017] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自优选是苯基(在一个或多个苯基的邻位上存在任意的取代基)。

[0018] 非常优选的配体是其中 R^1 至 R^4 独立地选自苯基、邻甲基苯基(即邻甲基苯基)、邻乙基苯基、邻异丙基苯基和邻-氟苯基的那些。尤其优选地, R^1 至 R^4 无一在邻位上包含极性取代基。所得配体可用于乙烯选择性四聚成辛烯-1, 也产生一些副产物己烯。本文中针对配体使用的术语“桥”是指与该配体中的两个磷原子都键合的二价结构部分, 换言之, 该“桥”在 P^1 和 P^2 之间形成链接。合适的桥基包括烃基和选自 $N(CH_3)-N(CH_3)-$ 、 $-B(R^6)-$ 、 $-Si(R^6)_2-$ 、 $-P(R^6)-$ 或 $-N(R^6)-$ 的无机结构部分, 其中 R^6 选自氢、烃基和卤素。

[0019] 该桥尤其优选是 $-N(R^5)-$, 其中 R^5 选自氢、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳氧基、取代芳氧基、卤素、烷氧基羰基、羰氧基、烷氧基、氨基羰基、羰基氨基、二烷基氨基、甲硅烷基或它们的衍生物和被任何这些取代基取代的芳基。高度优选的桥是氨基异丙基(即当 R^5 是异丙基时)。

[0020] 在一个实施方案中, 使用两种不同类型的配体来改变制成的己烯和辛烯的相对量。为清楚起见: 主要产生己烯的配体可以与主要产生辛烯的配体结合使用。

[0021] 活化剂(“组分 (iii)”)

活化剂(组分 (iii)) 可以是与组分 (i) 和 (ii) 生成用于乙烯低聚的活性催化剂的任何化合物。也可以使用活化剂的混合物。合适的化合物包括有机铝化合物、有机硼化合物和无机酸和盐, 如四氟硼酸醚合物、四氟硼酸银、六氟锑酸钠等。合适的有机铝化合物包括式 AlR_3 的化合物, 其中各 R 独立地为 $C_1 - C_{12}$ 烷基、氧或卤素, 和诸如 $LiAlH_4$ 之类的化合物。实例包括三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、三异丁基铝 (TIBA)、三正辛基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、三氯化乙基铝、三氯化甲基铝和铝氧烷。铝氧烷在本领域中公知为通常是可通过水受控添加到烷基铝化合物(如三甲基铝)上制得的低聚化合物。这样的化合物可以是直链、环状、笼形或它们的混合物。市售铝氧烷通常被认为是直链和环状化合物的混合物。环状铝氧烷可以由式 $[R^6AlO]_s$ 表示且直链铝氧烷由式 $R^7(R^8AlO)_s$ 表示, 其中 s 是大约 2 至 50 的数, 且其中 R^6 、 R^7 和 R^8 代表烃基, 优选 C_1 至 C_6 烷基, 例如甲基、乙基或丁基。烷基铝氧烷, 尤其是甲基铝氧烷 (MAO) 是优选的。

[0022] 本领域技术人员公认的是, 市售烷基铝氧烷可能包含一定比例的三烷基铝。例如, 市售 MAO 通常包含大约 10 重量 % 的三甲基铝 (TMA), 且市售“改性 MAO”(或“MMAO”) 包含 TMA 和 TIBA。烷基铝氧烷的量在本文中通常基于铝的摩尔数给出(并包括这样的“游离”三烷基铝)。

[0023] 合适的有机硼化合物的实例是环硼氧烷(boroxine)、 $NaBH_4$ 、三甲基硼、三乙基硼、四(苯基)硼酸二甲基苯基铝、三苯甲基四(苯基)硼酸盐、三苯基硼、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基铝、四[(双-3, 5-三氟甲基)苯基]硼酸钠、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和三(五氟苯基)硼。

[0024] 活化剂化合物 (iii) 也可以是或包含充当还原剂或氧化剂的化合物, 例如钠或锌金属等, 或氧等。

[0025] 在本发明中所用的催化剂体系的制备中, 容易通过简单试验测定要用的活化化合

物的量:例如制备小试样,其可用于使少量乙烯低聚并由此测定制成的催化剂的活性。通常发现,用量足以提供相对每摩尔铬 0.5 至 1000 摩尔铝(或硼)。MAO 是目前优选的活化剂。1/1 至 500/1 的 Al/Cr 摩尔比是优选的。

[0026] B 部分 工艺条件

铬(组分(i))和配体(组分(ii))可以以产生低聚物的任何摩尔比存在,优选 100:1 至 1:100,最优选 10:1 至 1:10,特别是 3:1 至 1:3。通常,(i)和(ii)的量大致相等,即 1.5:1 至 1:1.5 的比率。

[0027] 本发明中所用的催化剂体系的组分(i)-(iii)可以在存在或不存在乙烯的情况下在任何合适的溶剂中同时或以任何次序相继地添加到一起,以产生活性催化剂。例如,组分(i)、(ii)和(iii)和乙烯可以同时接触在一起,或组分(i)、(ii)和(iii)可以同时或以任何次序相继地添加到一起,然后与乙烯接触,或组分(i)和(ii)可以添加到一起形成可分离的金属-配体络合物,然后添加到组分(iii)中并与乙烯接触,或组分(i)、(ii)和(iii)可以添加到一起形成可分离的金属-配体络合物,然后与乙烯接触。适合与所述催化剂或催化剂体系的组分接触的溶剂包括,但不限于,烃溶剂,如庚烷、甲苯、1-己烯等,和极性溶剂,如二乙醚、四氢呋喃、乙腈、二氯甲烷、氯仿、氯苯、丙酮等。优选溶剂是通过本发明方法制成的低聚物产物或它的一些馏分,如己烯、辛烯或两者的混合物。

[0028] 为了更清楚起见:催化剂组分可以在低聚反应器中混合在一起,或者,可选择地一些或所有催化剂组分可以在低聚反应器外混合在一起。一般而言,优选在反应器外将催化剂组分混合(因为比较容易控制),然后在此后不久将该催化剂添加到反应器中(因为“老化的”催化剂可能发生一定的活性损失)。在实施例中例示了这种催化剂合成方法。用于制备所述催化剂的溶剂优选是该反应器制成的烯烃产物(或其一部分)。我们已经发现,使用辛烯通常表现良好。但是,一些催化剂组分在辛烯中具有比较低的溶解度。例如,仅用三甲基铝制成的 MAO(不同于还包含一些高级烷基铝,如三异丁基铝的“改性 MAO”)在辛烯中的溶解度低于在一些环烃如二甲苯或四氢化萘中。因此,当一个或多个催化剂组分在低聚反应器外混合在一起时,使用邻二甲苯或四氢化萘作为溶剂可能是优选的。二甲苯可以是邻、间和对异构体的混合物,即不必使用纯异构体。

[0029] 各种方法已知用于提纯低聚过程中所用的溶剂,包括使用分子筛(3A)、吸附剂氧化铝和负载型脱氧铜催化剂。该提纯系统的几种构造是已知的并取决于要除去的杂质的性质、所需提纯效率和提纯器材料与工艺溶剂的相容性。在一些构造中,工艺溶剂首先与分子筛、接着是吸附剂氧化铝、接着是负载型脱氧铜催化剂,且最后是分子筛接触。在另一些构造中,工艺溶剂首先与分子筛、接着是吸附剂氧化铝、且最后是分子筛接触。在再一构造中,使工艺溶剂与吸附剂氧化铝接触。在所述方法中使用 α 烯烃溶剂时,优选的提纯系统由分子筛、接着是吸附剂氧化铝、且最后是另一组分子筛构成。

[0030] 本发明中所用的催化剂组分(i)、(ii)和(iii)可以是非负载型的或负载在载体材料,例如二氧化硅、氧化铝、 $MgCl_2$ 或氧化锆上,或负载在聚合物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(氨基苯乙烯)上。如果需要,可以在载体材料存在下原位形成该催化剂,或载体材料可以同时或相继地用一个或多个催化剂组分预浸渍或预混。所用载体材料的量可以在宽范围内不等,例如相对过渡金属化合物中存在的每克金属为 100,000 至 1 克。在一些情况下,该载体材料也可充当活化剂化合物(iii)或其组分。实例包括包含铝氧烷结构部

分的载体。

[0031] 低聚反应可通常在溶液相、淤浆相、气相或体相条件下进行。合适的温度为 10°C 至 +300°C, 优选 10°C 至 100°C, 尤其是 20 至 80°C。合适的压力为大气压至 800 大气压(表压), 优选 5 大气压至 100 大气压, 尤其是 10 至 50 大气压。

[0032] 无论所用工艺条件如何, 低聚通常在基本排除氧、水和充当催化剂毒物的其它材料的条件下进行。此外, 该反应器优选在引入催化剂之前用非反应性气体(如氮气或氩气)吹扫。也可以用 MAO 和 / 或烷基铝的溶液清洗以降低催化剂毒物的初始水平。低聚也可以在添加剂存在下进行以控制选择性、增强活性和降低低聚过程中形成的聚合物的量。可能合适的添加剂包括, 但不限于, 氢或卤化物源(尤其是美国专利 7, 786, 336, Zhang 等人中公开的卤化物源)。其它(任选)添加剂包括抗静电剂(如以商标 Stadis® 出售的聚矾聚合物)和 / 或减轻反应结垢的碳氟化合物; 或改变产物低聚物的己烯 / 辛烯比的胺(如美国申请 20090118117, Elowe 等人中公开)。尤其优选使用氢, 因为已经观察到它能降低形成的聚合物的量。低聚产物可能也充当溶剂或稀释剂, 这落在本发明的范围内。本发明的优选催化剂主要生成己烯和辛烯(如实施例中所示), 但也生成更少量的丁烯和 C₁₀₊ 烯烃。可以使用例如常规蒸馏系统将粗产物流分离成各种馏分。将“整个”低聚物产物或它的一些馏分再循环至该反应以用作低聚溶剂 / 稀释剂落在本发明的范围内。例如, 通过将富丁烯料流再循环, 可以降低蒸馏中的制冷负荷。可选择地, C₁₀₊ 馏分可优先再循环以改进催化剂体系的一个或多个组分的溶解度。也可以使用惰性稀释剂或溶剂的混合物。优选的稀释剂或溶剂是脂族和芳族烃和卤代烃, 例如, 异丁烷、戊烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯、均三甲苯、庚烷、环己烷、甲基环己烷、1-己烯、1-辛烯、氯苯、二氯苯等, 和混合物, 如 Isopar™。

[0033] 改变低聚反应的产物分布的技术包括控制工艺条件(例如组分(i)-(iii)的浓度、反应温度、压力、停留时间)和适当选择该工艺的设计, 并且是本领域技术人员公知的。

[0034] 在另一实施方案中, 有意地将生成乙烯均聚物的催化剂以足以将 1 至 5 重量 % 的乙烯进料转化成乙烯均聚物的量添加到反应器中。这种催化剂优选是负载型的。目的是利于除去副产物聚乙烯。

[0035] 用于低聚的乙烯原料可以是基本纯的或可以包含其它烯烃杂质和 / 或乙烷。本发明方法的一个实施方案包括如共同待审的加拿大专利申请 2, 708, 011 (Krzywicki 等人) 中更充分描述的来自其它化学工艺的含乙烯的废料流或来自裂化器的粗乙烯 / 乙烷混合物的低聚。

[0036] 优选使用本领域技术人员公知的技术处理该原料以除去催化剂毒物(如氧、水和极性物类)。用于处理聚合原料的技术适用于本发明并包括上文描述的用于工艺溶剂的类似处理的分子筛、氧化铝和脱氧催化剂。

[0037] 反应器系统

首先提供适用于选择性低聚的反应器的一般综述, 接着详述优选反应器设计。对于低聚反应器有许多选择, 包括间歇、半间歇和连续操作。低聚反应通常可以在本领域技术人员容易想到的一系列工艺条件下进行: 作为在惰性烃稀释剂如甲苯或庚烷存在或不存在的情况下的均相液相反应; 作为两相液 / 液反应; 作为淤浆过程, 其中催化剂为几乎或完全不表现出可溶性的形式; 作为本体过程, 其中基本上净反应物和 / 或产物烯烃充当主要介质; 作为气相过程, 其中经由气态向或从负载形式的催化剂传送至少一部分反应物或产物烯烃。

由一种或多种单体或惰性挥发性液体蒸发冷却是可用于从该反应中除热的一种(现有技术)方法。该反应可以在已知类型的气相反应器,如循环床、垂直或水平搅拌床、固定床或流化床反应器、液相反应器,如活塞流反应器,或连续搅拌釜反应器(CSTR)或环管反应器或它们的组合中进行。用于实施产物、反应物和催化剂分离和/或提纯的诸多方法是本领域技术人员已知的并可以使用:蒸馏、过滤、液-液分离、淤浆沉降、萃取等。一种或多种这些方法可以与低聚反应分开进行或可以有利地将至少一些与该反应整合;其非限制性实例是使用催化(或反应性)蒸馏的方法。包括多于一个反应器、在反应器之间或在最终反应器后的催化剂灭活系统或集成的反应器/分离器/提纯器的方法也可能是有利的。尽管在本发明中可以在单程基础上使用所有催化剂组分、反应物、惰性物和产物,但使这些材料中的一种或多种再循环通常在经济上有利;在催化剂体系的情况下,这可能要求重构一种或多种所述催化剂组分以获得活性催化剂体系。

[0038] 在专利文献中已经描述了更具体的反应器设计:

- 具有“鼓泡”乙烯进料的液相反应器被教导为减轻 PE 形成的手段(WO 2009/060342, Kleingeld 等人);
- 作为改进温度控制的手段提出了具有惰性可冷凝液体的液相反应器(WO 2009/060343, Crildenhuis)。该可冷凝液体从反应液体中沸腾并在塔顶冷凝;和
- 使用液/气相反应器,其中在气相顶部空间中存在冷却盘管(描述在 WO 2007/016996, Fritz 等人中)。

[0039] 本发明提供用于选择性低聚的另外的反应器设计。本发明的特征(部分)在于需要使用非绝热反应器系统。术语“非绝热”是指向低聚反应器中添加热和/或从低聚反应器中除去热。术语“反应器系统”是指使用一个或多个反应器(术语“非绝热反应器系统”是指至少一个反应器配有能向其中加入热或从其中除去热的热交换器)。一个实施方案涉及具有外部热交换器的 CSTR。第二实施方案涉及沿反应器长度配有多个乙烯进料口的管式活塞流。第三实施方案涉及 CSTR 后接管式反应器的组合。第四实施方案提供环管反应器。第五实施方案提供具有内部冷却系统的反应器(如引流管反应器)。

[0040] 用于本发明的一种优选 CSTR 配有至少一个外部热交换器 - 意味着所述热交换器的一个或多个表面不包括在 CSTR 壁内。术语“热交换器”意在包括其广义的常规含义。最重要地,热交换器优选设计成能够实现加热反应器内容物(这在启动过程中可能是合意的)和在低聚过程中提供除热。用于 CSTR 的优选外部热交换器包含具有“工艺”侧管系统和用于交换侧的壳的常规壳管式换热器。在一个实施方案中,“工艺侧”(即包含来自低聚过程的流体的交换器侧)是离开反应器并流经热交换壳、然后将经冷却(或加热)的工艺流体再送入反应器的管。为清楚起见:在低聚反应过程中,一部分热反应器内容物或“工艺流体”经由管从反应器流向外部热交换器。管外部与换热器壳程上的冷流体接触,由此冷却工艺流体。随后将经冷却的工艺流体送回反应器。

[0041] 还考虑了使用串联的两个或更多个 CSTR 反应器。特别地,可以使用具有小体积的第一 CSTR、接着是较大的 CSTR 以利于启动。

[0042] 在另一实施方案中,热交换器位于两个 CSTRs 之间。在这种实施方案中,来自第一低聚反应器的产物经出口管离开该反应器。这种出口管中的低聚产物随后导向通过热交换器。在通过热交换器冷却后,将该低聚产物送入第二 CSTR。将另外的乙烯(和任选的催化

剂) 添加到第二 CSTR 中并发生进一步低聚。

[0043] 低聚反应生成的热量与低聚的乙烯量大致成正比。因此, 在高低聚速率下, 在交换器的壳程中需要高冷却剂流率。

[0044] 低聚速率与送入 CSTR 的乙烯和催化剂的量大致成正比。在一个优选实施方案中, 乙烯首先在 CSTR 外的混合容器中与溶剂接触。为方便起见, 这种混合容器在本文中被称作“溶液吸收器”。该溶液吸收器优选配有热交换器以除去吸收热 - 即在乙烯溶解在溶剂中时生成的热, 这种热交换器除去该溶解热。该溶液吸收器可以是 CSTR 或可选择地是简单活塞流管。因此, 使用溶液吸收器上的热交换器提供经冷却的进料。在一个实施方案中, 该热交换器可用于将进料冷却至环境条件以下 - 这对于使反应器吞吐量最大化而言是所期望的。

[0045] 在一个优选实施方案中, 提供能够实现加热进料流的另一热交换器。这种热交换器可以与溶液吸收器直接接触定位, 或者, 可选择地这种热交换器可定位于溶液吸收器与低聚反应器之间。一般而言, 在非稳态条件(如在启动时或反应器失常期间遇到的) 期间使用这种热交换器以向反应器快速供热。

[0046] 在一个非常优选的实施方案中, 通过多个进料口将乙烯 / 溶剂送入 CSTR。在一个这样的实施方案中, 通过包含多个孔并依循围绕 CSTR 内径的圆形的管状环提供进料。优选将乙烯 / 溶剂送入反应器中容纳的液体(而非气体) 中, 再更优选地, 该 CSTR 以满液体模式运行。本文所用的术语“满液体”是指该反应器至少 90% 充满液体(按体积计)。乙烯更优选与氢共同进给(即将氢添加到该溶剂 / 乙烯混合物中)。该 CSTR 再更优选配有沿搅拌轴的长度彼此隔开的至少两个叶轮并将乙烯 / 溶剂 / 氢进料导向一个叶轮的末梢, 和将催化剂进料导向位于沿搅拌轴长度的不同位点的第二叶轮的末梢。

[0047] 可以包括沿 CSTR 的内壁垂直设置的常规挡板以增强混合。

[0048] 乙烯 / 溶剂的平均进料速度优选为 0.1 至 100 mm/s。通过将体积流率 (mm^3/s) 除以进料口中的开孔总面积 (mm^2) 计算进料速度。高进料速度(和多个进料口)有助于快速分散乙烯。最佳进料速度通常受许多变量影响 - 包括反应器几何结构、反应器搅拌和生产速率。进料速率的优化可能需要改变进料口的尺寸和数量 - 但这样的优化和改变完全在本领域普通技术人员的技术范围内。

[0049] 所述 CSTR 优选以连续流模式运行 - 即向 CSTR 连续供应进料并连续取出产物。

[0050] 上述 CSTR 可用于提供高的温度控制程度, 我们观察到这与低的聚合物形成程度相关联。

[0051] 在另一实施方案中, 该 CSTR 配有 U. S. P. 6, 319, 996 (Burke 等人) 中描述的一个或多个混合元件。特别地, Burke 等人公开了使用直径大致等于 CSTR 的搅拌器直径的管。这种管沿搅拌轴的长度延伸, 由此形成常被本领域技术人员称作“引流管(draft tube)”的混合元件。本发明中所用的反应器也可以使用 Burke 等人公开的混合螺旋体(该螺旋体位于引流管内并在引流管内形成一类螺旋钻或阿基米德螺旋)。也可以使用固定的内部元件(用于将 CSTR 分成一个或多个区)。在一个这样的实例中, 两个叶轮沿搅拌轴的长度垂直定位, 即一个在反应器的顶部, 另一个在底部。使用内部“环”或“圆环”将 CSTR 分成顶部反应区和底部反应区。该环接合到 CSTR 的直径上并向内朝搅拌轴延伸以提供顶部与底部反应区之间的屏障。该环中心的孔允许搅拌轴自由旋转并在这两个反应区之间提供流体流动

路径。使用这样的环或圆环将 CSTR 分成不同区域是反应器设计领域的技术人员公知的。

[0052] 在另一实施方案中,可以使用具有单独的轴和单独的驱动装置的两个或更多个独立的搅拌器。例如,小叶轮可以以高速 / 高剪切速率运行以在催化剂和 / 或乙烯进入反应器时分散该催化剂和 / 或乙烯,并且可以使用具有引流管的独立(更大的)叶轮提供反应器内的循环。

[0053] 可选择的反应器设计是具有外部热交换器的管式 / 活塞流反应器。管式 / 活塞流反应器是本领域技术人员公知的。通常,这样的反应器包含一个或多个长 / 径比为 10/1 至 1000/1 的管。这样的反应器未配有有源 / 动力搅拌器,但可包括静态混合器。静态混合器的实例包括 Koch-Glitsch Inc. 和 Sulzer-Chemtech 制造和出售的那些。

[0054] 用于本发明的管式反应器优选具有两个特征:

- 1) 外部冷却;和
- 2) 沿管式反应器的长度使用至少一个增量乙烯进料口(即除管式反应器起始处的初始乙烯进料外)。

[0055] 在一个实施方案中,该管式反应器是所谓的“热交换反应器”,其通常构造为壳管式热交换器。在这种反应器的一个或多个管内发生低聚反应。壳程提供热交换流体(用于上述目的,即用于在启动过程中加热该反应和 / 或用于在稳态运行过程中冷却该反应)。

[0056] 在一个实施方案中,将所述管弯曲以形成用于经过壳程的流体的一类静态混合器。这种类型的热交换器是本领域技术人员已知的并可以商品名 SMR 获自(例如) Sulzer-Chemtech。

[0057] 流经管式反应器的管(或多管)的反应流体的雷诺数尤其优选为 2000 至 10,000,000。雷诺数是容易使用下列公式计算的无量纲数:

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu}$$

其中:

V 是平均流体速度(SI 单位: m/s);

L 是特征线性尺寸(例如管的内径);

μ 是流体的动力粘度(Pa·s 或 N·s/m² 或 kg/(m·s));且

ρ 是流体密度(kg/m³)。

[0058] 在一个这样的实施方案中,多个热交换反应器串联。因此,离开第一反应器的工艺流进入第二反应器。向来自第一反应器的工艺流中追加乙烯,但优选不追加催化剂。

[0059] 在另一实施方案中,CSTR 串联到管式反应器上。这种双反应器系统的一个子实施方案包含以绝热模式运行的 CSTR、接着是具有外部热交换器的管式反应器 - 在此实施方案中,在 CSTR 中消耗(即转化成低聚物)的乙烯量小于反应器中消耗的总乙烯的 50 重量%。在这种双反应器系统的另一子实施方案中,配有外部热交换器的 CSTR 连接到以绝热模式运行的下游管式反应器上。在这种实施方案中,在 CSTR 中转化 / 消耗的乙烯量超过反应器中消耗的乙烯的 80 重量%。该管式反应器还可具有允许沿反应器长度添加催化剂灭活剂 / 减活剂的几个不同的端口。由此提供使得能在产物离开反应器之前终止反应的一定灵活性。

[0060] 用于本发明的另一反应器设计是环管反应器。环管反应器是公知的并广泛描述在文献中。在 U. S. 4, 121, 029 (Irvin 等人) 中公开了一种这样的设计。Irvin 等人公开的环管反应器包含连到环管反应器的上分支(upper leg)并用于收集聚合物的“洗涤塔”。在本发明中考虑了使用类似的“洗涤塔”收集副产物聚合物(和 / 或负载型催化剂)。可以使用在洗涤塔顶端的水力旋流器来促进聚合物分离。

[0061] 用于本发明的第五种反应器设计是另一类型的热交换反应器, 其中工艺侧(即发生低聚处)是该交换器的“壳程”。这种反应器设计的一个实施方案是据报道适合丁基橡胶聚合的类型的所谓“引流管”反应器。这种类型的反应器的特征在于具有位于反应器底部附近的叶轮, 几乎或完全没有搅拌轴延伸到反应器中。该叶轮被向上延伸通过反应器中心的一类“引流管”围绕。该引流管在底部开口(对上行流而言, 能将反应器内容物排到该管中)和在顶部开口(反应器内容物在此从该管中排出)。热交换器管束包含在反应器内并布置成使这些管与引流管平行并大致围绕引流管以同心方式布置。冷却剂流经这些管以除去反应热。

[0062] 优选通过位于反应器周缘上(尤其在反应器底部附近)的一个或多个进料口加入单体和溶剂并经由至少一个产物出口(尤其位于反应器顶部附近)取出低聚产物。优选经由不紧邻任何一个或多个单体进料口或产物出口的单独进料管线加入催化剂。引流管反应器是公知的并更详细描述在 U. S. P. 4, 007, 016 (Weber) 和 U. S. P. 2, 474, 592 (Palmer) 和其中的引用文献中。U. S. P. 2, 474, 592 的图 2 图示了在搅拌轴封附近使用流体冲洗系统冲洗搅拌轴。更具体地, 穿过搅拌轴封的流体室连到冲洗流体源(位于反应器外)且通道在搅拌轴进入该反应器的区域中终止。将“冲洗流体”泵送通过该通道以冲洗搅拌器底部并由此降低此位置的聚合物积聚量。

[0063] 另一形式的这类反应器(即其中在内部热交换反应器的“壳”程上进行该过程)由 ABB Lummus 以商标 Helixchanger® 出售。

[0064] 降低化学反应器中的结垢水平的另一已知技术是用低结垢材料如玻璃或聚四氟乙烯(PTFE)涂布反应器壁和 / 或内部构件和 / 或搅拌器。涂层的使用在高结垢区域, 如搅拌轴和叶轮上尤其有益。

[0065] 反应器控制

CSTR 和管式反应器的运行所需的控制系统是本领域技术人员公知的并且不代表本发明的新颖特征。一般而言, 温度、压力和流率读数提供大多数常规控制操作的基础。工艺温度的提高(与反应器流率和已知反应焓一起)可用于监测乙烯转化速率。可以提高催化剂的量以在所需范围内提高乙烯转化(或降低催化剂的量以降低乙烯转化)。因此, 基本工艺控制可源自使用常规热电偶、压力计和流量计的温度、压力和流率的简单测量。可以通过用更高级的仪器监测另外的工艺参数来进行高级工艺控制(例如用于监测产物选择性或用于监测工艺结垢因素)。可用的已知 / 现有仪器包括在线 / 联机仪器, 如 NIR 红外、傅里叶变换红外(FTIR)、拉曼、中红外、紫外(UV)光谱学、气相色谱(GC)分析仪、折射率、联机密度计或粘度计。尤其优选使用 NIR 或 GC 测量低聚反应器的组成和最终产物组成。

[0066] 该测量可用于监测和控制反应以实现目标料流性质, 包括但不限于浓度、粘度、温度、压力、流量、流量比、密度、化学组成、相和相变、反应程度、聚合物含量、选择性。

[0067] 所述控制方法可包括使用该测量计算新的控制设定点。该工艺的控制包括使用任

何工艺控制算法,其包括,但不限于使用 PID、神经网络、反馈回路控制、前馈回路控制和自适应控制。

[0068] 催化剂减活、催化剂脱除和聚合物脱除

通常,低聚催化剂优选在产物离开反应容器时在反应器下游立即减活。这防止反应器下游的聚合物形成和可能的积聚并防止 1- 烯烃产物异构成不想要的内烯烃。通常优选在减活之前闪蒸和回收未反应的乙烯。但是,在闪蒸和回收乙烯之前将反应器内容物减活的选择也是可接受的。乙烯的闪蒸是吸热的并可用作冷却源。在一个实施方案中,乙烯闪蒸提供的冷却用于冷却该反应器的进料流。

[0069] 通常,许多极性化合物(如水、醇和羧酸)使催化剂减活。优选使用醇和 / 或羧酸,并考虑了两者的组合。通常发现,用于使催化剂减活的量足以提供大约 0.1 至大约 4 的减活剂 / 金属(来自活化剂)摩尔比。可以在分离挥发性的未反应试剂 / 稀释剂和产物组分之前或之后将减活剂添加到低聚产物流中。在失控反应(例如快速升温)的情况下,可以立即将减活剂送入低聚反应器以终止反应。该减活体系还可包括碱性化合物(如氢氧化钠)以将产物异构化减至最低(因为活化剂条件可有利于合意的 α 烯烃异构化成不想要的内烯烃)。

[0070] 优选在催化剂减活后进行聚合物脱除(和任选进行催化剂脱除)。可能存在两种“类型”的聚合物,即溶解在工艺溶剂中的聚合物和作为固体或“淤浆”存在的未溶解聚合物。

[0071] 可以使用一个或多个下列类型的设备分离固体 / 未溶解聚合物:离心机;旋流器(或水力旋流器)、配有撇渣器的滗析器或过滤器。优选设备包括以 V-auto 过滤器为名出售的所谓“自清洗过滤器”,自清洗筛如 New Brighton, Minnesota 的 Johnson Screens Inc. 出售的那些,和离心机如 Richmond, VA 的 Alfa Laval Inc. 出售的那些(包括以商品名 Sharples 出售的那些)。

[0072] 可以通过两个不同操作从最终产物中分离可溶聚合物。首先,保持可溶于最重产物馏分(C_{20+})的低分子量聚合物可留在该馏分中。这种馏分作为“塔底物”从蒸馏操作(下述)中回收。这种溶液可用作发电系统的燃料。

[0073] 可选择的聚合物分离包括由从该溶液中除去溶剂造成聚合物沉淀,接着使用常规挤出机回收沉淀的聚合物。这种分离 / 回收所需的技术是溶液聚合领域的技术人员公知的并在文献中广泛公开。

[0074] 在另一实施方案中,用造成一些或所有催化剂沉淀的添加剂处理残留催化剂。优选在除去副产物聚合物的同时(和使用相同设备)从产物中除去沉淀的催化剂。许多上文列出的催化剂减活剂也会造成催化剂沉淀。在一个优选实施方案中,将固体吸附剂(如粘土、二氧化碳或氧化铝)添加到减活操作中以利于通过过滤或离心除去经减活的催化剂。

[0075] 反应器结垢(由聚合物和 / 或催化剂残留物的沉积造成)如果足够严重,会导致该过程须停止以供清洗。可以通过已知手段除去沉积物,尤其是使用高压水射流或使用热溶剂冲洗。芳族溶剂(如甲苯或二甲苯)通常优选用于溶剂冲洗,因为它们是聚乙烯的良溶剂。在清洗操作过程中也可以使用向本发明方法供热的热交换器以加热清洗溶剂。

[0076] 蒸馏

在本发明的一个实施方案中,将由本发明制成的低聚产物添加到来自另一 α 烯烃制

造法的产物流中以分离成不同的 α 烯烃。如上所述,“常规 α 烯烃装置”(其中该术语包括 i) 通过使用烷基铝催化剂的链增长法制造 α 烯烃的那些方法, ii) 上述“SHOP”方法和 iii) 使用所谓的 Lurgi 方法由合成气制造烯烃) 具有一系列蒸馏塔以将“粗 α 产物”(即 α 烯烃的混合物) 分离成多种 α 烯烃(如丁烯 -1、己烯 -1 和辛烯 -1)。根据本发明优选制成的混合己烯 - 辛烯产物非常适合添加到现有 α 烯烃装置的粗 α 烯烃产物(或来自这种装置的产物的馏分)中或与之混合, 因为根据本发明制成的混合己烯 - 辛烯产物具有极低的内烯烃含量。因此, 本发明的己烯 - 辛烯产物容易在 α 烯烃装置的现有蒸馏塔中分离(而不对这些蒸馏塔的操作造成大的负担, 如果该己烯 - 辛烯产物流包含大量内烯烃则会存在大的负担)。本文所用的术语“液体产物”意在表示具有 4 至(大约)20 个碳原子的通过本发明方法制成的低聚物。

[0077] 在另一实施方案中, 对低聚产物的蒸馏操作与溶液聚合装置的蒸馏系统整合(如加拿大专利申请 2, 708, 011 号, Krzywicki 等人中所公开)。

[0078] 如果在工艺流体中存在甲苯(例如作为 MAO 活化剂的溶剂), 优选在蒸馏前将水添加到“液体产物”中以形成沸点在己烯和辛烯之间的水 / 甲苯共沸物。

[0079] 来自本发明的低聚过程的液体产物优选由 20 至 80 重量 % 辛烯(尤其是 35 至 75 重量 %) 辛烯和 15 至 50 重量 % (尤其是 20 至 40 重量 %) 己烯构成(其中以液体产物为 100% 计算所有重量 %)。

[0080] 本发明的优选低聚过程的特征还在于产生极低的内烯烃含量(即低含量的己烯 -2、己烯 -3、辛烯 -2、辛烯 -3 等), 优选小于 10 重量 % (尤其小于 5 重量 %) 的己烯和辛烯为内烯烃。

[0081] 原位聚合

本发明的一个实施方案包括与一种或多种类型的烯烃聚合催化剂体系 (iv) 结合使用组分 (i)、(ii) 和 (iii) 以使乙烯三聚和随后将一部分三聚产物并入更高级的聚合物中。

[0082] 组分 (iv) 可以是一种或多种合适的聚合催化剂体系, 其实例包括, 但不限于, 常规齐格勒 - 纳塔催化剂、金属茂催化剂、单环戊二烯基或“限制几何构型”催化剂、膦亚胺催化剂、热活化的负载型氧化铬催化剂(例如“Phillips”-型催化剂)、后过渡金属聚合催化剂(例如二亚胺、二膦和水杨醛亚胺镍 / 钯催化剂、铁和钴吡啶基二亚胺催化剂等)和其它所谓的“单点催化剂”(SSC's)。

[0083] 齐格勒纳塔催化剂通常由两种主要组分构成。一种组分是第 I 至 III 族金属的烷基化物或氢化物, 最通常是 $\text{Al}(\text{Et})_3$ 或 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 或 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$, 还包括格氏试剂、正丁基锂或二烷基锌化合物。第二组分是第 IV 至 VIII 族过渡金属的盐, 最通常是钛或钒的卤化物, 如 TiCl_4 、 TiCl_3 、 VCl_4 或 VOCl_3 。催化剂组分在混合时, 通常在烃溶剂中, 可形成均相或非均相产物。如果需要, 这样的催化剂可通过本领域技术人员已知的方式浸渍在载体上, 并如此用在已知用于聚烯烃的配位催化的任何主要方法中, 如溶液、淤浆和气相方法。除上述两种主要组分外, 可加入一定量的其它化合物(通常为给电子体)以进一步改变该催化剂的聚合行为或活性。

[0084] 金属茂催化剂通常由过渡金属络合物构成, 最通常基于第 IV 族金属, 与环戊二烯基 (Cp) - 型基团配位。这种类型的催化剂的诸多结构是已知的, 包括具有取代的、链接的 (linked) 和 / 或含杂原子的 Cp 基团、稠合到其它环系上的 Cp 基团等的那些。常使用附加

活化剂,如硼烷或铝氧烷,且如果需要该催化剂可以是负载型的。

[0085] 单环戊二烯基或“限制几何构型”催化剂通常由过渡金属络合物构成,最通常基于第 IV 族金属,与一个环戊二烯基 (Cp)-型基团配位,通常链接到附加给体基团上。这种类型的催化剂的诸多结构是已知的,包括具有取代的、链接的和 / 或含杂原子的 Cp 基团、稠合到其它环系上的 Cp 基团和一系列链接和未链接的附加给体基团,如酰胺、胺和醇化物的那些。常使用附加活化剂,如硼烷或铝氧烷,且如果需要该催化剂可以是负载型的。

[0086] 典型的热活化氧化铬 (Phillips) 型催化剂使用载体材料的组合,首先通过在分子氧存在下加热向其上添加含铬材料,其中至少一部分铬为六价态。该载体通常由大约 80 至 100 重量 % 的二氧化硅构成,余量(如果有的话)选自难熔金属氧化物,如铝、氧化硼、氧化镁、氧化钍、氧化锆、氧化钛和两种或更多种这些难熔金属氧化物的混合物。载体还可包含氧化铝、磷酸铝、磷酸硼和它们彼此或与二氧化硅的混合物。铬化合物通常作为铬 (III) 化合物,如乙酸盐或乙酰丙酮化物添加到载体中以避免铬 (VI) 的毒性。原 (raw) 催化剂随后在空气中在 250 至 1000°C 的温度下煅烧几秒至几小时。这将至少一部分铬转化成六价态。Cr(VI) 通常在聚合反应中还原成其活性形式,但可以在煅烧周期结束时在大约 350°C 下用 CO 进行。可以向原 Phillips 催化剂中加入附加化合物,如氟、铝和 / 或钛以将其改性。

[0087] 后过渡金属和单点催化剂涵盖基于过渡系金属的一大系列催化剂结构。

[0088] 组分 (iv) 还可包含与一种或多种附加低聚催化剂或催化剂体系一起的一种或多种聚合催化剂或催化剂体系。合适的低聚催化剂包括,但不限于,使烯烃二聚(例如镍膦二聚催化剂)或三聚或使烯烃低聚成例如更宽分布的 1- 烯烃的那些(例如铁和钴吡啶基二亚胺低聚催化剂)。

[0089] 组分 (iv) 可以独立地是负载或非负载型的。当组分 (i) 和 (ii) 和任选的 (iii) 是负载型的,(iv) 可以以任何次序相继地或同时共同负载在相同载体上或可以负载在分开的载体上。对一些组合而言,组分 (i)、(iii) 可以是组分 (iv) 的一部分或全部。例如,如果组分 (iv) 是热活化的氧化铬催化剂,则这可以是 (i) 铬源,如果组分 (iv) 包含铝氧烷活化剂,则这也可以是任选的活化剂 (iii)。

[0090] 组分 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 可以为能生成聚合物产物的基本上任何摩尔比。所需精确比率取决于组分的相对反应性以及产物或催化剂体系的所需性质。

[0091] 可以通过首先进行低聚反应、然后将低聚产物送往聚合反应来进行“串联”方法。在“串联”方法的情况下,可以在三聚和随后的反应阶段之间并入低聚产物的各种提纯、分析和控制步骤。也可以在串联构造的反应器之间进行再循环。这种方法的一个实例是在单反应器中用包含组分 (i)-(iii) 的催化剂进行乙烯低聚,接着在单独的相连的反应器中使低聚产物与乙烯共聚产生支化聚乙烯。另一实例是来自聚乙烯工艺的含乙烯的废料流的低聚,接着将低聚产物作为用于制造支化聚乙烯的共聚单体引回聚乙烯工艺中。

[0092] “原位”方法的一个实例是由组分 (i)-(iv) 催化的支化聚乙烯制造,所述组分以任何次序添加使得衍生自组分 (i)-(iii) 的活性催化物类在某点与组分 (iv) 一起存在于反应器中。

[0093] “串联”和“原位”方法都可以是用于包括组分 (iv) 的工艺阶段的现有聚合技术的变型(adaption)。所有主要的烯烃现有聚合方法,包括多反应器法,都被认为能改造为适应此方法。一种变型是将低聚催化剂床并入气相聚合过程的再循环回路中,这可以作为主流

化再循环回路内和 / 或脱气回收和再循环系统内的侧流或再循环流。

[0094] 存在组分 (iv) 时的聚合条件可以是例如, 溶液相、淤浆相、气相或本体相, 温度为 -100°C 至 $+300^{\circ}\text{C}$, 压力为大气压以上, 特别是 1.5 至 50 大气压。反应条件通常对制成的聚合物的性质 (例如密度、熔体指数、收率) 具有显著影响, 聚合物要求可能决定许多反应变量。通常并优选主要选择反应温度以优化聚合反应条件, 特别是在务必在聚合物烧结温度以下操作的方法中。聚合或共聚也可以在添加剂存在下进行以控制聚合物或共聚物分子量。使用氢气作为控制聚合物或共聚物的平均分子量的手段通常适用于本发明的聚合方法。

[0095] 淤浆相聚合条件或气相聚合条件特别可用于制造高或低密度级的聚乙烯和聚丙烯。在这些方法中, 聚合条件可以是间歇、连续或半连续。此外, 可以使用一个或多个反应器, 例如串联的 2 至 5 个反应器。在不同反应器中可以使用不同反应条件, 如不同温度或氢浓度。

[0096] 一旦从反应器中排出聚合物产物, 则通过例如减压或使用新鲜或再循环蒸汽、氮气或轻质烃 (如乙烯) 气体吹扫从该聚合物中基本除去或脱气掉任何缔合和吸收的烃。回收的气态或液态烃可再循环至提纯系统或聚合区。

[0097] 在淤浆相聚合方法中, 聚合稀释剂与聚合物和催化剂相容, 并可以是烷烃, 如己烷、庚烷、异丁烷、或烃或链烷烃的混合物。聚合区可以是例如高压釜或类似反应容器, 或连续的满液体环管反应器, 例如在通过 Phillips 方法的聚乙烯制造中公知的类型。当在淤浆条件下进行本发明的聚合方法时, 优选在高于 0°C , 最优选高于 15°C 的温度下进行该聚合。在淤浆条件下, 聚合温度优选保持在该聚合物在聚合稀释剂存在下开始软化或烧结的温度以下。如果使温度超过后一温度, 会发生反应器结垢。将聚合调节在这些限定的温度范围内可提供控制制成的聚合物的平均分子量的有用手段。控制分子量的另一有用的手段是在充当链转移剂的氢气存在下进行聚合。通常, 所用的氢浓度越高, 制成的聚合物的平均分子量越低。

[0098] 在本体聚合方法中, 使用液体单体如丙烯作为聚合介质。

[0099] 运行气相聚合方法的方法是本领域中公知的。这样的方法通常包括搅动 (例如通过搅拌、振动或流化) 催化剂床或包含催化剂的目标聚合物 (即物理性质与在该聚合方法中想要制造的聚合物相同或类似的聚合物) 床, 并向其中送入单体流 (在使得至少一部分单体与该床中的催化剂接触时聚合的条件下)。通常通过添加冷气体 (例如再循环的气体单体) 和 / 或挥发性液体 (例如挥发性惰性烃或已冷凝形成液体的气态单体) 冷却该床。在气相方法中制成并分离出的聚合物在聚合区中直接形成固体并且不含或基本不含液体。如本领域技术人员公知的那样, 如果使任何液体进入气相聚合过程的聚合区, 则该聚合区中的液体量小于所存在的聚合物量。这不同于“溶液相”方法 (其中形成溶解在溶剂中的聚合物) 和“淤浆相”方法 (其中聚合物作为在液体稀释剂中的悬浮液形成)。

[0100] 该气相方法可以在间歇、半间歇或所谓的“连续”条件下进行。它优选在将单体连续再循环至包含聚合催化剂的搅动聚合区的条件下运行, 提供补充单体以替代聚合的单体, 并以与聚合物形成速率相当的速率从聚合区中连续或间歇取出制成的聚合物、将新鲜催化剂添加到聚合区中以替代随制成的聚合物从反应区中取出的催化剂。

[0101] 运行用于制造聚乙烯、乙烯共聚物和聚丙烯的气相流化床工艺的方法是本领域中

公知的。该方法可以例如在配有多孔分配板以支承所述床并分配引入的流化气流通过该床的垂直圆筒形反应器中运行。循环经过该床的流化气体用于从该床中除去聚合热并在该床中供应聚合用的单体。因此,该流化气体通常包含通常与一些惰性气体(例如氮气或惰性烃,如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷或己烷)一起并任选与作为分子量调节剂的氢一起的一种或多种单体。出自该床顶部的热流化气体任选经过减速区(这可以是该反应器的具有更宽直径的圆筒形部分)和如果需要,旋流器和/或过滤器以解除气流中夹带的固体细粒。然后将热气体导向热交换器以除去至少一部分聚合热。催化剂优选连续或以规则间隔送入该床。在该方法启动时,该床包含优选与目标聚合物类似的可流化聚合物。在该床内通过所述一种或多种单体的聚合生成聚合物。优选提供连续或以规则间隔从该床中排出聚合物的装置以使该流化床保持在所需高度。该方法通常在相对较低的压力,例如 10 至 50 大气压,和在例如 50 到 135°C 的温度下进行。使该床的温度保持在流化聚合物的烧结温度以下以避免附聚问题。

[0102] 在用于烯烃聚合的气相流化床方法中,通常借助如上所述的流化气流从聚合区(即流化床)中除去由放热聚合反应释放的热。出自该床顶部的热反应器气体经过一个或多个热交换器,在此将该气体冷却。经冷却的反应器气体与任何补充气体一起,随后再循环至该床底部。在本发明的气相流化床聚合方法中,最好通过在使得液体在该床中蒸发由此借助“蒸发潜热”效应从该床中吸收额外聚合热的条件下将挥发性液体送入该床来提供该床的额外冷却(由此改进该方法的时空收率)。当来自该床的热再循环气体进入热交换器时,该挥发性液体冷凝出来。在本发明的一个实施方案中,该挥发性液体与再循环气体分离并单独再引入该床中。因此,例如,可以分离挥发性液体并喷入该床中。在本发明的另一实施方案中,该挥发性液体与再循环气体一起再循环到该床中。因此,可以从出自反应器的流化气流中冷凝出该挥发性液体并可以与再循环气体一起再循环到该床中,或可以与再循环气体分离,然后送回该床。

[0103] 在集成方法中使用本发明的催化剂制备更高级的聚合物时,即存在组分 (iv) 时,可以想到许多工艺选项。这些选项包括“串联”方法,其中在独立但相连的多个反应器中进行低聚和随后的聚合,和“原位”方法,其中这两个反应步骤都在相同反应器中进行。

[0104] 在气相“原位”聚合方法的情况下,可以将组分 (iv) 例如以液体形式,例如作为在基本惰性的液体稀释剂中的溶液引入聚合反应区中。组分 (i)-(iv) 可以独立添加到聚合反应器的任何部分中——同时或相继地,一起或分开添加。在这些情况下,优选将包含一种或多种这些组分的液体以微滴形式喷入聚合区。微滴直径优选在 1 至 1000 微米的范围内。

[0105] 尽管通常不需要,但在聚合或共聚完成时或在希望终止聚合或共聚或至少暂时减活本发明的催化剂或催化剂组分时,可以使该催化剂与水、醇、丙酮或其它合适的催化剂减活化剂以本领域技术人员已知的方式接触。

[0106] 认为可以获得一系列聚乙烯聚合物,包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯和弹性体材料。特别重要的是具有 0.91 至 0.93 克/立方厘米(g/cc)的密度的聚合物,在本领域中通常被称作线性低密度聚乙烯。这样的聚合物和共聚物广泛用于制造软质吹塑或流延膜。

[0107] 取决于该聚合物产物的用途,通常将次要量的添加剂引入该聚合物制剂中,如除酸剂、抗氧化剂、稳定剂等。通常,这些添加剂以该聚合物的大约百万分之 25 至 2000 份

(ppm) 重量, 通常大约 50 至大约 1000 ppm, 更通常 400 至 1000 ppm 的量引入。在使用中, 将根据本发明制成的粉末形式的聚合物或共聚物照惯例配混成丸粒。根据本发明制成的聚合物组合物的用途的实例包括用于形成纤维、挤出膜、带材、纺粘纤维网、模制或热成型产品等。该聚合物可以吹塑或流延成膜, 或可用于制造各种模制或挤出制品, 如管材和容器, 如瓶子或圆桶。可以如本领域中已知的那样选择用于各用途的具体添加剂套装。辅助添加剂的实例包括滑爽剂、防粘连剂、抗静电剂、脱模剂、主要和辅助抗氧化剂、澄清剂、成核剂、uv 稳定剂等。添加剂类别是本领域中公知的并包括亚磷酸盐抗氧化剂、羟基胺(如 N, N-二烷基羟基胺) 和氧化胺(如二烷基甲基氧化胺) 抗氧化剂、受阻胺光(uv) 稳定剂、酚类稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂等。

[0108] 如本领域已知的那样, 填充剂如二氧化硅、玻璃纤维、滑石等、成核剂和着色剂也可添加到该聚合物组合物中。

[0109] 通过下列非限制性实施例更详细例示本发明。

实施例

[0110] 在实施例中使用时下列缩写:

Å = 埃单位;

NMR = 核磁共振;

Et = 乙基;

Bu = 丁基;

iPr = 异丙基;

c* = 对比;

rpm = 转/分钟;

GC = 气相色谱;

R_x = 反应;

Wt = 重量;

C₄'s = 丁烯;

C₆'s = 己烯;

C₈'s = 辛烯;

PE = 聚乙烯。

[0111] 部分 I: 优选配体的合成

综述

这一节例示了用于本发明的优选但非限制性配体的合成。

[0112] 采用空气和/或水分敏感性化合物的所有反应在氮气下使用标准 Schlenk 或套管技术或在手套箱中进行。反应溶剂在使用前提纯(例如通过蒸馏)并储存在经活化的 4Å 筛上。二乙胺、三乙胺和异丙胺购自 Aldrich 并在使用前经 4Å 分子筛干燥。1-溴-2-氟-苯、三氯化磷(PCl₃)、氯化氢气体和正丁基锂购自 Aldrich 并原样使用。甲基铝氧烷(MAO)(10 重量% Al 在甲苯中)购自 Akzo 并原样使用。氘化溶剂外购(甲苯-d₆, THF-d₆)并储存在 4Å 筛上。在 Bruker 300 MHz 能谱仪上记录 NMR 谱(¹H 为 300.1 MHz, ³¹P 为 121.5 MHz, ¹⁹F 为 282.4)。

[0113] Et₂NPCl₂ 的制备

在 -78°C 下将 Et₂NH (50.00 毫摩尔, 5.17 毫升) 逐滴添加到 PCl₃ (25.00 毫摩尔, 2.18 毫升) 在二乙醚(此后使用“乙醚”表示) 中的溶液(200 毫升) 中。在添加后, 移除冷浴并使该浆料经 2 小时升温至室温。过滤浆料, 将滤液泵抽至干。将残留物蒸馏(500 微米, 55°C), 从而以定量收率得到产物。

[0114] ¹H NMR (δ, 甲苯-d₈): 2.66 (双四重峰, 4H, J_{PH} = 13 Hz, J_{HH} = 7 Hz), 0.75 (三重峰, 6H, J = 7 Hz)。

[0115] (邻-F-C₆H₄)₂P-NEt₂ 的制备

向保持在 -85°C 的 n-BuLi (17.00 毫升 1.6 M n-BuLi 己烷溶液, 27.18 毫摩尔) 在乙醚(100 毫升) 中的溶液中经 2 小时逐滴加入 1-溴-2-氟苯(4.76 克, 27.18 毫摩尔) 在乙醚(40 毫升) 中的溶液。在添加后, 将反应烧瓶在 -78°C 下搅拌 1 小时, 以产生白色浆料。然后在使反应温度保持在 -85°C 的同时非常缓慢地加入在乙醚(20 毫升) 中的 Et₂NPCl₂ (2.36 克, 13.58 毫摩尔)。使该反应升温至 -10°C 过夜。然后将甲苯(10 毫升) 添加到反应烧瓶中并在真空中除去挥发物。残留物用甲苯萃取并将溶液泵抽至干。将粗产物蒸馏(300 微米, 100°C) 以产生 3.78 克 (95%) 产物。¹H NMR (δ, THF-d₈): 7.40-7.01 (4 等强度多重峰, 8H), 3.11 (双四重峰, 4H, J_{PH} = 13 Hz, J_{HH} = 7 Hz), 0.97 (三重峰, 6H, J = 7 Hz)。¹⁹F NMR (δ, THF-d₈): -163.21 (双多重峰, J = 48 Hz)。GC-MS. M⁺ = 293。

[0116] (邻-F-C₆H₄)₂PCl 的制备

将无水 HCl(g) 引入 (邻-F-C₆H₄)₂P-NEt₂ (3.73 克, 12.70 毫摩尔) 的乙醚溶液(100 毫升) 的顶部空间中至 3 psi 的压力。立即形成白色沉淀。将该反应搅拌另外 0.5 小时, 此时将该浆料泵抽至干以除去挥发物。残留物在乙醚(100 毫升) 中再制浆并过滤。将滤液泵抽至干, 从而以定量收率产生无色油状的 (邻-F-C₆H₄)₂PCl。¹H NMR (δ, THF-d₈): 7.60 (m, 4H), 7.20 (m, 2H), 7.08 (m, 2H)。¹⁹F NMR (δ, THF-d₈): -106.94 (双多重峰, J = 67 Hz)。

[0117] (邻-F-C₆H₄)₂PNH(i-Pr) 的制备

在 -5°C 下向 (邻-F-C₆H₄)₂PCl (1.00 克, 3.90 毫摩尔) 在乙醚(50 毫升) 和 NEt₃ (3 毫升) 中的溶液中加入 i-PrNH₂ 的乙醚溶液(0.42 毫升, 4.90 毫摩尔)。立即观察到沉淀物。将该浆料搅拌 3 小时并过滤。将滤液泵抽至干, 从而以定量收率提供 (邻-F-C₆H₄)₂PNH(i-Pr) 的无色油。¹H NMR (δ, THF-d₈): 7.42 (m, 2H), 7.30 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 6.96 (m, 2H), 3.30 (七重峰, 1H, J = 7 Hz), 2.86 (br s, 1H), 1.15 (d, 6H, J = 7 Hz)。¹⁹F NMR (δ, THF-d₈): -109.85 (双多重峰, J = 40 Hz)。GC-MS, M⁺ = 279。

[0118] (邻-F-C₆H₄)₂PN(i-Pr)P(邻-F-C₆H₄)₂ (“配体 1”) 的制备

向保持在 -70°C 下的 (邻-F-C₆H₄)₂PNH(i-Pr) (3.90 毫摩尔) [由 i-PrNH₂ 和 (邻-F-C₆H₄)₂PCl (1.00 克, 3.90 毫摩尔) 制备] 在乙醚(100 毫升) 中的溶液中逐滴加入 n-BuLi 的溶液(2.43 毫升 1.6 M n-BuLi 己烷溶液, 3.90 毫摩尔)。将该混合物在 -70°C 下搅拌 1 小时并使其在冷浴中升温至 -10°C (2 小时)。将该溶液再冷却至 -70°C 并缓慢加入 (邻-F-C₆H₄)₂PCl (1.00 克, 3.90 毫摩尔)。将该溶液在 -70°C 下搅拌 1 小时并使其缓慢升温至室温, 以形成白色沉淀物。将该浆料泵抽至干, 残留物用甲苯萃取并过滤。将滤液泵抽至干并在 -70°C 下从庚烷中重结晶 (2x) 产生 1.13 克 (58%) 产物。这种材料在室温下是

包含所需配体 (邻-F-C₆H₄)₂PN(i-Pr)P(邻-F-C₆H₄)₂ 及其异构体 (邻-F-C₆H₄)₂P[=N(i-Pr)]P(邻-F-C₆H₄)₂ 的油。将这种混合物和 50 毫克 (邻-F-C₆H₄)₂PCl 的甲苯溶液在 65°C 下加热 3 小时以将异构体转化成所需配体。¹H NMR (THF-d₈, δ): 7.35 (m, 8H), 7.10 (m, 4H), 6.96 (m, 4H), 3.94 (m, 1H), 1.24 (d, 6H, J = 7Hz)。¹⁹F NMR (THF-d₈, δ): -104.2 (br. s)。

[0119] 在更优选的工序中, 初始合成步骤在 -5°C 的戊烷(代替乙醚) 中用多 10% 的 (邻-F-C₆H₄)₂PCl (其它如上所述) 进行。这种优选工序能以高(基本定量) 收率形成 (邻-F-C₆H₄)₂PN(i-Pr)P(邻-F-C₆H₄)₂, 而没有在甲苯中的最终加热步骤。

[0120] 催化剂制备

术语催化剂是指具有键合就位的杂原子配体的铬分子。优选的 P-N-P 配体不容易与一些 Cr (III) 分子反应 - 尤其是在使用最优的 P-N-P 配体时(该配体包含键合到 P 原子上的苯基, 其特征进一步在于至少一个苯基包含邻位氟取代基)。

[0121] 尽管不希望受制于理论, 但认为铝烷基或 MAO 促进了配体与 Cr 物类之间的反应。还认为比 Cr 过量的 Al 促进了该反应。因此, 最优选将 Cr/ 配体混合物添加到 MAO(和 / 或烷基铝) 中, 而非相反的添加次序。由此, 在将第一部分 Cr/ 配体添加到 MAO 中时存在的极高 Al/Cr 比被认为促进了该反应的引发。

[0122] 类似地, 认为配体 /Cr 比提供该反应的另一动态驱动力 - 即认为高配体 /Cr 比促进了该反应。因此, 驱动该反应的一种方式是使用过量配体。在另一(优选) 反应中, 初始使用具有高配体 /Cr 比的混合物, 接着使用较低配体 /Cr 比混合物, 接着使用 Cr(不存在配体)。

[0123] 部分 II: 乙烯低聚

间歇运行(对比)

在多于 20 个(对比)间歇实验中使用体积大约 600 cc 的搅拌反应器。将铬(“Cr”, 作为乙酰丙酮铬(III)) 加上 (邻-F-C₆H₄)₂PN(i-Pr)P(邻-F-C₆H₄)₂ (“配体 1”, 如上所述) 和甲基铝氧烷(“MAO”, 购自 Albemarle) 在各种条件下添加到反应器中。通常, 测试大约 1/1 的 Cr/ 配体比和 100/1 至 500/1 的 Al/Cr 比。使用环己烷作为溶剂。

[0124] 按需要添加乙烯以保持压力, 但该反应器以在反应过程中不取出产物和不添加催化剂的意义上的“间歇”模式运行。间歇低聚实验通常进行大约 12-18 分钟。

[0125] 该反应器配有外部夹套。在启动前, 热水行经该夹套以使反应器升温。这在反应过程中换成冷水以除去热。

[0126] 该反应在一系列条件下以高收率和高选择性生成己烯和辛烯。总辛烯 / 己烯收率通常为 400-500, 000 克低聚物 / 克铬 / 小时并占所转化的乙烯的大于 85% (即少于 15 重量 % 的乙烯转化成丁烯加 C₁₀⁺ 产物)。辛烯 / 己烯比通常超过 2/1 但小于 3/1, 这两种料流的纯度通常超过 95% α 烯烃(即仅制成少量内烯烃)。这些低聚未在满液体反应器中进行。

连续运行

体积 1000cc 的连续搅拌釜反应器用于这些实验。测试一系列运行条件。

[0128] 测试大约 40°C 至 80°C 的反应器温度和大约 4 至 8 MPa 的压力。

[0129] 该反应器配有外部冷却夹套。来自市政给水的冷水行经该夹套。该反应器运行许多个月。取决于季节, 供水温度通常为大约 10 至 20°C。安装“溶液吸收器”单元以使乙烯

在添加到反应器中之前溶解在溶剂中。该溶液也配有冷却夹套(以除去吸收热)并由此冷却该反应器的进料。该反应器“满液体”运行 - 即布置进料口和产物出口以使该反应器在该过程期间基本满液体。

[0130] MAO 作为甲基铝氧烷的溶液(10 重量 %Al 在甲苯中)购自 Albemarle。

[0131] 该反应器以连续方式运行 - 即在反应过程中从反应器中取出产物并加入补充进料。典型流率和反应器浓度如下:

铬(作为 $\text{Cr}(\text{acac})_3$): 0.025 毫摩尔 / 升;

配体 /Cr 摩尔比 = 1/1;

Al/Cr 摩尔比 = 300/1 (Albemarle MAO);

乙烯进料速率 = 3 g/ 分钟;

MAO 溶液 + 环己烷 \sim 33 ml/ 分钟。

[0132] 这些实验中制成的液体馏分类似于间歇实验中制成的那些 - 即辛烯和己烯料流通常大于 95% α 烯烃,且辛烯 / 己烯比通常为至少 2/1。

[0133] 在连续运行中在初始尝试过程中常常遇到严重的聚合物形成。

[0134] 为下一组实验安装氢进料管线。氢的添加确实减轻了聚合物形成,从而可以长时间运行该反应器。重要的是应指出,没有观察到氢以任何有意义的方式使进料或产物氢化(即没有检出乙烷、己烷或辛烷)。

[0135] 然后重构进料制备单元和反应器以移除连到该反应器的氢进料管线和安装连到进料制备单元的氢进料管线。由此在将乙烯和溶剂引入反应器之前使氢与其接触,并经由共用进料管线添加乙烯、氢和溶剂。

[0136] 重构的单元成功测试了数个三小时试验,仅观察到非常低程度的聚合物形成。但是,观察到一定的聚合物形成 - 尤其是在遇到反应器条件(如压力和 / 或温度变化)波动的情况时。

[0137] 连续运行(本发明)

除上述冷却夹套外,该反应器还配有外部加热盘管(即该盘管在反应器外部)。将热水储器安装到加热盘管上。

[0138] 通过提供在低聚反应过程中运行冷却夹套和加热盘管两者,实现改进的反应器连续性。

[0139] 本发明的工艺设备构造使得能在观察到反应器温度下降时用“加热”盘管为反应器加热。在正常 / 稳态运行过程中使用冷却系统除去反应热。

[0140] 上述方法能够改进反应器连续性。在叶轮片上和搅拌轴上仍观察到一些聚合物积聚,尤其是在搅拌轴伸入反应器时。因此,在一个优选实施方案中,用工艺溶剂冲洗搅拌轴 - 尤其在搅拌轴伸入反应器的位置。

[0141] 工业适用性

本发明提供对乙烯选择性低聚技术的改进。通过这种技术可以制造高级 α 烯烃,如己烷 -1 和辛烷 -1。这些 α 烯烃具有宽范围的商业用途。这些 α 烯烃的一大用途是作为用于制造线性低密度聚乙烯的共聚单体。