



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201229234 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100143799

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : **C11D7/50 (2006.01)**

**B08B3/08 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/30 歐洲專利局

10015156.2

(71)申請人：林德股份公司 (德國) LINDE AG (DE)

德國

(72)發明人：波特 亨茲 (DE)；韋倫霍夫 安東 WELLENHOFER, ANTON (DE)；穆勒 沃夫

甘 (DE)；密斯溫可 安德烈思 MEISWINKEL, ANDREAS (DE)；霍爾 阿尼那

(DE)；泰勒 克里斯汀 THALLER, CHRISTIAN (DE)；哈夫 馬可 HARFF,

MARCO (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

清潔反應器及 / 或其設備之方法

METHOD FOR CLEANING A REACTOR AND/OR EQUIPMENT THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種清潔用於乙烯及/或  $\alpha$ -烯烴之低聚合或聚合之反應器及/或其設備的方法，其包含在超臨界乙烯存在下用含有選自由正癸烷、十氫萘及其混合物組成之群之溶劑及/或該低聚合或聚合過程之具有  $\geq 10$  個碳原子之副產物的沖洗流沖洗該反應器及/或設備之步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201229234 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100143799

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : **C11D7/50 (2006.01)**

**B08B3/08 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/30 歐洲專利局

10015156.2

(71)申請人：林德股份公司 (德國) LINDE AG (DE)

德國

(72)發明人：波特 亨茲 (DE)；韋倫霍夫 安東 WELLENHOFER, ANTON (DE)；穆勒 沃夫甘 (DE)；密斯溫可 安德烈思 MEISWINKEL, ANDREAS (DE)；霍爾 阿尼那 (DE)；泰勒 克里斯汀 THALLER, CHRISTIAN (DE)；哈夫 馬可 HARFF, MARCO (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

清潔反應器及 / 或其設備之方法

METHOD FOR CLEANING A REACTOR AND/OR EQUIPMENT THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種清潔用於乙烯及/或  $\alpha$ -烯烴之低聚合或聚合之反應器及/或其設備的方法，其包含在超臨界乙烯存在下用含有選自由正癸烷、十氫萘及其混合物組成之群之溶劑及/或該低聚合或聚合過程之具有  $\geq 10$  個碳原子之副產物的沖洗流沖洗該反應器及/或設備之步驟。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種清潔用於乙烯及/或 $\alpha$ -烯烴之低聚合或聚合之反應器及/或其設備的方法。

### 【先前技術】

尤其在與寡聚物及/或聚合物生產(諸如乙烯之聚合或乙烯之低聚合, 諸如用於製備共聚單體級線性 $\alpha$ -烯烴之選擇性乙烯二聚、三聚及四聚)有關之技術中, 設備積垢為一個問題且常常遇到。在該等製程中蠟及聚合物為不能完全避免的固有副產物。此等蠟及聚合物可能導致反應器自身以及周邊及下游設備積垢。在最壞情況下, 在後續製程區段中設備之一部分(諸如管)被堵塞, 後果為製程必須被停止。

在乙烯及/或其他 $\alpha$ -烯烴之聚合中, 聚合固體之沈積亦可能出現於反應器及/或設備中。

為控制聚合物及蠟沈積物, 必須定期清潔反應器。為避免任何長期的停止期, 需要備用反應器以防止任何生產損失。

為了清潔帶有固體沈積物(例如高分子量寡聚物/聚合物)之反應器, 迄今為止反應器必須被打開且通常工廠人員必須進入反應器進行機械清潔。在清潔之後, 必須再次使得反應器呈惰性。理由為任何痕量水分及氧氣將毒化用於低聚合及聚合之高靈敏度的有機金屬催化劑。此程序極耗時間。總之, 典型反應器停止時間為約1週或更長, 導致相

當大的總生產力損失。

為克服此等缺陷，避免任何機械清潔之程序已揭示於 WO 2007/016995 A1 中。其建議將具有至少約 75°C 之溫度的熱溶劑引入反應器中以溶解聚合物沈積物。較佳之溶劑為甲苯、二甲苯、苯及其混合物。在清潔之後，可例如藉由蒸餾、結晶、薄膜蒸發、刮膜式蒸發及/或降膜式蒸發將溶劑回收於溶劑回收單元中。

只要聚合固體物質具有足夠短之碳鏈長度，WO 2007/016995 A1 之方法即可令人滿意地起作用。此對使用鈷基催化劑系統而言尤為如此，其中該等催化劑系統通常僅提供鏈長度相對較短之聚乙烯及蠟。然而，若痕量之雜質固有地(經由原料雜質)或無意地(由失穩之製程條件所引起)被引入低聚合反應器中，則情況改變。尤其痕量水分、空氣及/或腐蝕產物會誘導長鏈及可能分支之聚乙烯形成，該等聚乙烯在芳族溶劑中具有相對低的溶解度。

在使用其他催化劑系統下此情況顯著地加重，如在 WO 2009/006979 A2 中所揭示，該等其他催化劑系統例如用於選擇性乙烯三聚或四聚之鉻基催化劑系統。儘管在規格化條件下僅形成痕量聚乙烯，但 Cr 誘導之聚合物傾向於具有較長鏈長度及形態，其顯著地減慢溶解過程。

### 【發明內容】

因此本發明之一目標為提供一種清潔用於低聚合或聚合之反應器及/或其設備的方法，該方法能克服先前技術之缺陷。尤其應提供一種改良及簡化該反應器及/或設備之

清潔的方法。

此目標係由一種清潔用於乙烯及/或 $\alpha$ -烯烴之低聚合或聚合之反應器及/或其設備的方法達成，該方法包含在超臨界乙烯存在下用含有選自由正癸烷、十氫萘及其混合物組成之群之溶劑及/或該低聚合或聚合過程之具有 $\geq 10$ 個碳原子之副產物的沖洗流沖洗該反應器及/或設備之步驟。

意外地，發現用本發明之方法可達成較好的清潔效果，此被認為尤其依賴於超臨界乙烯之存在。甚至可用本發明之方法使長鏈及分支鏈聚合物沈積物鬆動。此外，聚合物之溶解度係藉由使用長鏈烯烴而增加，此可能係由於烯烴及聚合物之分子結構之相似性。由於溶解度較高，可顯著減少沖洗程序所需的時間。在一個較佳實施例中，沖洗流由溶劑及/或副產物組成。在一個最佳實施例中，僅使用低聚合/聚合之副產物，且不需要必須外部購買之其他溶劑。因此，可減低製程成本。

此外，在沖洗反應器之後，反應器及/或設備中之殘餘痕量溶劑及/或副產物將不毒化用於低聚合/聚合的極敏感之催化劑。若使用外來或外部沖洗介質，則此可能會發生。

使用僅用副產物的內部沖洗程序，反應器不必被打開且隨後再次使其呈惰性。此可節省大量時間且防止由在反應器打開期間引入痕量水分及氧氣所引起之任何問題發生，否則該等物質將會毒化敏感之催化劑。

在本發明中，術語「設備」應理解為包含除進行低聚合

或聚合之反應器之外的任何必要設備，諸如管及閥門。

本發明之方法適用於清潔用於低聚合或聚合之反應器及/或設備。低聚合應包含烯烴、尤其乙烯之二聚、三聚及四聚，以製備線性 $\alpha$ -烯烴。聚合應包含乙烯及其他 $\alpha$ -烯烴之聚合以及其共聚合。

在低聚合中，聚合物殘餘物固有地形成為副產物，其會在反應器及/或設備中形成沈積物。在聚合過程中，產物本身(聚合物)可形成相應沈積物。在低聚合及聚合過程中，必須清潔反應器及/或設備以避免其堵塞。

欲用於本發明之清潔反應器之方法的低聚合及聚合之副產物較佳為具有10至20個碳原子之副產物。較佳地，已藉由此項技術中熟知之適合方法(例如在低聚合情況下蒸餾)將副產物自產物流分離且自反應器排出。當然，副產物不含有任何活性催化劑組份。

由術語「沖洗(purge/purging)」應瞭解反應器及/或設備可用溶劑及/或副產物連續清洗，或可將溶劑及/或副產物以分批裝料方式引入反應器及/或設備中。

較佳在定期低聚合/聚合反應循環完成之後直接應用本發明之方法。

在一個較佳實施例中，在高於 $9.25^{\circ}\text{C}$ 、較佳為100至 $300^{\circ}\text{C}$ 、更佳為150至 $250^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行該方法。

更確切而言，本發明方法之溫度經調節而超過反應器頂部空間中乙烯與副產物的混合物之臨界溫度。通常，在反應器頂部空間中乙烯為最大量的組份，因此溫度必須超過

乙烯之臨界溫度(9.25°C)。然而，為獲得本發明方法之最大效能，將溫度升高以至少接近或超過欲溶解的聚合沈積物(尤其聚乙烯)之預期熔化範圍。

就此而言，可將熱溶劑及/或副產物引入反應器及/或設備中。或者，可在反應器及/或設備內加熱溶劑及/或副產物至所要溫度。

在另一較佳實施例中，在高於5.04 MPa、較佳為5.5至12.5 MPa、更佳為5.8至6.5 MPa之乙烯壓力下進行該方法。

該壓力經選擇而超過反應器頂部空間中混合物之臨界壓力。又，由於在反應器頂部空間中乙烯通常為最大量的組份，因此調節壓力以超過乙烯之臨界壓力(5.04 MPa)即足夠。

更佳地，溶劑及/或副產物在反應器及/或設備中具有0.1至24小時、較佳為0.5至2.5小時之滯留時間。

在彼段時間之後，固體沈積物實質上完全溶解於沖洗(清洗)介質中。隨後，可將聚合物-副產物溶液排出至分離單元。

在另一較佳實施例中，攪動沖洗流。

可藉由某些只要可用的攪動方法加速聚合物溶解。舉例而言，在攪拌槽反應器中，保持攪拌器運作同時維持本發明方法之條件將為較佳方法。同樣，在氣泡塔反應器中，保持乙烯再循環運作、又在反應器頂部空間中維持本發明方法之條件將為較佳方法。

此外，宜將沖洗流在後續步驟中排出至分離單元。

在另一實施例中，較佳在100至300°C、更佳為150至250°C下加熱用於排出之設備。為了易於處理，最好加熱連接反應器與分離單元之設備以避免任何聚合物沈澱，其會導致堵塞。

最終，較佳在分離單元中回收溶劑、副產物及/或乙烯，及/或除去聚合殘餘物。

可在分離單元中回收溶劑、副產物及乙烯，且可分離及除去聚合殘餘物。可例如藉由首先經由減壓清洗乙烯且隨後藉由冷卻聚合物-副產物溶液，進而使聚合物沈澱來達成此舉。若需要沖洗-副產物回收，則可將聚合物沈澱過濾出來或可將烯烴蒸餾出來。

在乙烯低聚合情況下，產物係按照舒爾茲-弗洛里(Schulz-Flory)或泊松分佈(Poisson-distribution)分佈。因此，充足量之高碳烯烴可用於反應器清洗。即使在用於清洗之後，高碳烯烴(副產物)亦不損失且可例如藉由蒸餾來回收，且可進一步用於市售目的。

在選擇性乙烯三聚及/或四聚情況下，約4%至5%之產物為高碳烯烴，尤其為C10烯烴，包括分支鏈烯烴。此等烯烴為另外的高度選擇性反應之常見及固有的副產物。此等產物可在本發明方法中充當適合溶劑(副產物)。

在最佳實施例中，使用本發明方法用於清潔用於乙烯之低聚合的反應器及/或設備。

### 【實施方式】



可由以下實例獲悉本發明之其他特徵及優勢，該等實例不欲理解為限制本發明，其範疇僅由隨附申請專利範圍界定。

#### 實例1：在超臨界乙烯存在下溶劑之作用

對在乙烯三聚(催化劑如於WO 2009/006979中所揭示)期間所形成的聚合物樣品進行各種溶解度試驗。測試不同溶劑，例如甲苯、對二甲苯、正癸烷、1-癸烯及十氫萘。在各情況下，將0.5 g聚合物懸浮於100 ml溶劑中且在超臨界乙烯壓力(>6.0 MPa)下加熱至150至170°C。有趣地，1-癸烯及癸烷作為溶劑比芳族化合物展示好得多的屬性。芳族物更多地導致聚合物沈積物僅僅膨脹，而非如由C10烯烴或烷烴所達成真正地使物質溶解。

在冷卻之後，聚合物在芳族溶劑中形成團塊或聚結物。相反，聚合物係平順地分散於癸烯及癸烷中，呈液體中之小片形式。與在芳族溶劑中膨脹之聚合物傾向於附著於管壁及閘門內表面相反，此具有可容易地處理、輸送及過濾具有平順地分散之聚合物之液體的優勢。

#### 實例2：超臨界乙烯之作用

在300 ml攪拌壓力反應器中，分別將0.5 g聚合物懸浮於100 ml 1-癸烯或癸烷中。在第一實驗中，以6.0 MPa乙烯填充反應器頂部空間，而在第二實驗中，使用6.0 MPa氮氣。在兩種情況下皆維持氣體壓力為6.0 MPa，同時在連續攪拌下將混合物加熱至170°C持續30分鐘。在冷卻至周圍溫度及降低反應器頂部空間壓力之後，研究沈澱聚合物

殘餘物之形態。發現在使用超臨界乙烯之實驗中聚合物係平順地分散於混濁液相中，表明相當小的粒度分佈。後一發現係由在玻璃量筒中靜止數個小時觀察到聚合物粒子未展示可偵測的沈降行為所證實。在超臨界乙烯存在下當將1-癸烯溶劑替換為癸烷時，未觀察到顯著差異。

在不存在超臨界乙烯(由氮氣替換)的情況下，實驗未顯示於液相中有如此平穩的分散，而是壓力反應器之內部(攪拌器、擋板、冷卻旋管)受到黏性聚合物線(thread)及沈積物的嚴重影響。

### 實例3：亞臨界乙烯相較於超臨界乙烯之作用

再次使用實驗2中所述之實驗裝置用於比較在3.0 MPa、170°C下及在6.0 MPa、170°C下的乙烯之作用之實驗系列。在6.0 MPa實驗中，壓力超過乙烯之臨界壓力(5.04 MPa)，再次在液相中觀察到平順地分散之聚合物。降低乙烯壓力至3.0 MPa再次導致附著於反應器內部的黏性聚合物線產生。

總而言之，本發明自在超臨界乙烯存在下用適合溶劑(較佳為癸烷或癸烯或高碳C10+烷烴或烯烴或其混合物)來避免聚合物粒子在沈澱期間凝聚而獲益。

在前面的描述中及在申請專利範圍中所揭示之特徵獨立地及呈其任意組合，皆可為用於以其不同形式實現本發明之素材。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：(00143799)

※ 申請日：100.11.29

※IPC 分類：~~E08F~~  
C11D 2/50 (2006.01)  
B08B 3/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

清潔反應器及/或其設備之方法

METHOD FOR CLEANING A REACTOR AND/OR EQUIPMENT  
THEREOF

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種清潔用於乙烯及/或 $\alpha$ -烯烴之低聚合或聚合之反應器及/或其設備的方法，其包含在超臨界乙烯存在下用含有選自由正癸烷、十氫萘及其混合物組成之群之溶劑及/或該低聚合或聚合過程之具有 $\geq 10$ 個碳原子之副產物的沖洗流沖洗該反應器及/或設備之步驟。

## 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a method for cleaning a reactor and/or equipment thereof used in oligomerization or polymerization of ethylene and/or alpha-olefins, comprising the step of purging the reactor and/or equipment with a purge stream containing solvent selected from the group consisting of n-decane, decaline and mixtures thereof, and/or by-product(s) of the oligomerization or polymerization process having  $\geq 10$  carbon atoms, in the presence of supercritical ethylene.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種清潔用於乙烯及/或 $\alpha$ -烯烴之低聚合或聚合之反應器及/或其設備的方法，其包含在超臨界乙烯存在下用含有選自由正癸烷、十氫萘及其混合物組成之群之溶劑及/或該低聚合或聚合過程之具有 $\geq 10$ 個碳原子之副產物的沖洗流沖洗該反應器及/或設備之步驟。
2. 如請求項1之方法，其中在高於 $9.25^{\circ}\text{C}$ 、較佳為100至 $300^{\circ}\text{C}$ 、更佳為150至 $250^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行該方法。
3. 如請求項1或2之方法，其中在高於5.04 MPa、較佳為5.5至12.5 MPa、更佳為5.8至6.5 MPa之乙烯壓力下進行該方法。
4. 如前述請求項中任一項之方法，其中溶劑及/或副產物在該反應器及/或設備中具有0.1至24小時、較佳為0.5至2.5小時之滯留時間。
5. 如前述請求項中任一項之方法，其中攪動該沖洗流。
6. 如前述請求項中任一項之方法，其中在後續步驟中將該沖洗流排出至分離單元。
7. 如請求項6之方法，其中較佳在100至 $300^{\circ}\text{C}$ 、更佳為150至 $250^{\circ}\text{C}$ 下加熱用於排出之設備。
8. 如請求項6或7之方法，其中在該分離單元中回收溶劑、副產物及/或乙烯，及/或除去聚合殘餘物。

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)