

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03822162.4

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年4月9日

[11] 授权公告号 CN 100379490C

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03822162.4

[30] 优先权

[32] 2002.9.23 [33] EP [31] 02078971.5

[32] 2002.10.17 [33] EP [31] 02079384.0

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010704 2003.9.23

[87] 国际公布 WO2004/026463 英 2004.4.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.18

[73] 专利权人 托塔尔石油化学产品研究弗吕公司  
地址 比利时瑟内夫(弗吕)

[72] 发明人 路易斯·福阿吉 安德烈·莱瓦利

[56] 参考文献

US5602216A 1997.2.11

US4613484A 1986.9.23

US4121029A 1978.10.17

EP0307238A 1989.3.15

EP0516037A 1992.12.2

DE2634471A 1978.2.2

审查员 王东升

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

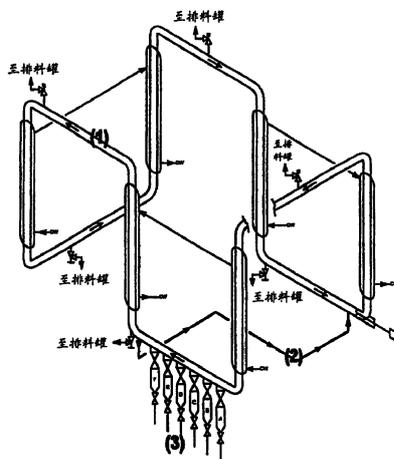
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

淤浆环管聚烯烃反应器

[57] 摘要

本发明披露包含一根或多根环管的淤浆环管反应器，该淤浆环管反应器通过提高循环淤浆的均匀性能够改善产物的性能。



1. 一种淤浆环管反应器，其具有一根或者多根环管并包括在一根或多根环管的至少一根上的旁通管线（2），以及改进的具有内部再循环的循环泵，和/或能够提高循环淤浆均匀性的混合部件，该旁通管线通过另一个具有与主线路输送时间不同的线路连接在主环管（1）的两点；

其中所述旁通管线的直径DB与主环管的直径DL之比DB/DL为1:12至1:2；并且其中所述循环泵在30-75%的效率下运行。

2. 权利要求1的淤浆环管反应器，其中旁通管线承载为总流量的0.5-50%的一部分淤浆。

3. 权利要求2的淤浆环管反应器，其中旁通管线承载为总流量的1-15%的一部分淤浆。

4. 权利要求1的淤浆环管反应器，其中旁通管线中输送的淤浆以1-90度的角度再注入到主管路中。

5. 权利要求1的淤浆环管反应器，其中旁通管线的直径DB与主管路的直径DL之比DB/DL为1:6至1:3。

6. 权利要求1的淤浆环管反应器，其中泵效率是通过一个或多个叶轮片与泵壳之间留有空隙而降低的。

7. 权利要求1的淤浆环管反应器，其中泵效率是通过叶轮片上存在的孔而降低的。

8. 权利要求1-7中任一项的淤浆环管反应器，在其中具有固定障碍物以提高淤浆中流动的径向均匀性。

9. 权利要求1-8中的任一项的淤浆环管反应器在提高催化生产率而聚合物产量无任何损失的用途。

10. 权利要求1-8中的任一项的淤浆环管反应器在提高聚合物产物的容积密度的用途。

11. 权利要求1-8中的任一项的淤浆环管反应器在提高稳定操作的限度的用途。

12. 权利要求1-8中的任一项的淤浆环管反应器在提高反应器中轴向流动的均匀性的用途。

13. 权利要求1-8中的任一项的淤浆环管反应器在增加反应器中固体含量至少1.5%的用途，所述固体含量定义为微粒质量流量与总的质量流量之比。

## 淤浆环管聚烯烃反应器

本发明涉及在淤浆环管反应器(slurry loop reactor)中链烯烃单体的聚合。

高密聚乙烯(HDPE)(high density polyethylene)最初是在所得聚合物的液体溶剂中通过加聚反应而获得的。该方法迅速被齐格勒或菲利普提出的在淤浆环境中聚合的方法取代。更具体地,在管式环管反应器中连续地进行淤浆聚合。反应形成聚合流出物(effluent),它是在液体介质中悬浮的聚合物固体微粒的淤浆,该液体介质通常为反应稀释剂和未反应的单体(例如,参见US-A-2,285,721)。需要将聚合物和包含惰性稀释剂与未反应的单体的液体介质分开,而不污染液体介质,这样所述液体介质就可以通过最少的纯化或者无需纯化就循环回聚合区域。如US-A-3,152,872中所述,将聚合物和液体介质的淤浆收集到淤浆环管反应器中的一个或者多个沉降柱(setting leg)中,定时地以分批的方式将淤浆从其中排放到闪蒸室。

闪蒸混合物以从聚合物中除去液体介质。然后在需要时,在纯化后,将其作为液体稀释剂循环回聚合区域之前,需要再压缩聚合稀释剂蒸汽使其凝缩为液态。

常需要沉降柱来提高从反应器中提取出的淤浆中的聚合物浓度。然而,在连续处理过程中,当利用分批的技术时会出现一些问题。

EP-A-0,891,990和US-A-6,204,344披露了两种方法,用来减少沉降柱的不连续性,以此来增加固体浓度。一种方法是由连续补偿富集淤浆替代沉降柱的不连续操作。另一种方法是使用更强力的循环泵。

这些方法略微提高了循环的连续性以及固体含量,但仍有很大的提高空间。实际上,淤浆环管反应器并非完美的混合反应器。淤浆由液相和固相组成。因为液体和固体的比重存在显著差异,还因为液体的粘度非常低,所以当淤浆在弯管中穿行时,固体被推向弯管的外侧部分,淤浆的组分由于离心力而分离出来。这样在反应器的法截面存在着浓度分布。由循环泵施加的离心力也非常大,显著降低了反应器中间的固体浓度,使固体在靠近管壁处聚集。有很多其它因素导致不均匀性,例如如下所述:

- 在标准状况下,加入反应器的物料的性质是液、气混合相。
- 不连续的催化剂给料,目前存在的是铬基催化剂。

- 不连续的沉降柱提取。

当促使反应器在其可操作极限操作时，循环泵的能耗通常会增加并变得欠稳定，反应器温度也变得不稳定。

本发明的一个目的是避免前述不稳定的发作。

本发明的另一个目的是生产提高了容积密度，降低了分子量分布的聚合物。

本发明的还有一个目的是提高催化剂的生产效率，从而提高反应器的生产能力。

本发明的另一个目的是提高环管反应器中流动的均匀性。

本发明还有一个目的是提高反应器中的固相浓度。

本发明的另一个目的是提高淤浆环管反应器中的聚合物产量。

因此，本发明披露了一种具有一根或者多根环管的淤浆环管反应器，该淤浆环管反应器包括在一根或多根环管的至少一根上的旁通管线(2)，和/或改进的具有内部再循环的循环泵，和/或能够提高循环淤浆均匀性的混合部件，该旁通管线(2)通过另一个具有与主线路输送时间不同的线路连接在主环管(1)的两点。所述淤浆环管反应器能够改善反应器内的混合。

本发明披露了一种具有一根或者多根环管的淤浆环管反应器，该淤浆环管反应器包括在一根或多根环管的至少一根上的旁通管线(2)，和改进的具有内部再循环的循环泵，和/或能够提高循环淤浆均匀性的混合部件，该旁通管线(2)通过另一个具有与主线路输送时间不同的线路连接在主环管(1)的两点；其中所述旁通管线的直径DB与主环管的直径DL之比DB/DL为1:12至1:2；并且其中所述循环泵在30-75%的效率下运行。

在整个描述中，形成淤浆环管反应器的环管可以是平行的或者是串联连接的，另外每根环管可以折叠。

图1为环管反应器(1)的示意图，该环管反应器具有插入在主环管两点之间的旁通管线(2)。它还包括沉降柱(3)。

旁通可以任选加套。

任何一个或多个前述环管反应器的改进可以在反应器中的任何一根或者多根环管上进行。

旁通管线承载了为淤浆总流量的0.5-50%，优选为总流量的1-15%的一部分淤浆。

由于线路长度不同，在旁通管线中的流动时间与穿行主环管需要的流动时间不同。这种流动时间的不同导致了轴向混合，该轴向混合改善了反应器中淤浆的均匀性。

优选淤浆在旁通管线中的穿行距离小于其在主环路中的穿行距离，并

且淤浆以 1-90 度的角度，优选以 30-60 度的角度，更优选以 45 度的角度再注入到主环管。

旁通管线的直径小于主环管的直径，旁通管线的直径 DB 与环管直径 DL 之比 DB/DL 为 1:12 至 1:2，优选为 1:6 至 1:3。

本发明进一步披露通过另一根具有与主线路不同输送时间的线路，连接在主环管 (1) 上的两点的旁通管线，以提高淤浆环管反应器中的循环液体的均匀性的应用。

根据本发明的第二个实施方案，通过改进循环泵而改善循环至淤浆环管反应器中的液体的均匀性，使其在显著降低的效率(30-75%)下运行，该效率明显低于标准淤浆反应器中获得的效率。泵效率可能进一步降低。

这通过使 0.5-50%，优选为 1-25% 的流体从叶轮片的压力面再循环至同一叶轮片的吸入面而实现的。

通过使一个或多个叶轮片与泵壳之间留有一定空隙来进行再循环，所述空隙大约是泵半径的 0.5-10%，优选为泵半径的 1-5%。

或者，再循环可以通过叶轮片中存在的孔而实现。孔的全部表面占在中心面上测得的叶片表面的 0.1-35%，优选 0.5-15%。孔的形状与位置可以是任意的，某些叶片上可以没有孔。

根据本发明的第三个实施方案，通过在反应器中插入固定障碍物来提高淤浆环管反应器中流体的径向均匀性。

障碍物可以是大块的，或者是导管状的。

选择障碍物的位置是以减少不均匀性，障碍物应位于最可能出现不均匀性的地方，例如弯管处或者泵的排放处。

根据本发明改进的环管反应器获得的聚合物产物的容积密度比未改进的环管反应器中获得的高 1-5%。

分子量分布 (MWD) 由多分散指数 D 定义，它是重均分子量  $M_w$  与数均分子量  $M_n$  之比  $M_w/M_n$ 。根据本发明改进的环管反应器获得的聚合物产物的分子量分布通常降低了 5-15%。

催化剂生产率得到充分提高而无任何产量损失。催化剂生产率通常提高 10-50%。

该催化生产率的提高归因于在反应器中停留时间的增加，以及稳定操作限度(operation window)的扩大。观察到测得的作为微粒质量流量与总的质

量流量之比的固体含量至少增加 1.5%，优选至少增加 3%。

### 实施例

应用有旁通管线和无旁通管线的相同的环管反应器聚合一种给定等级的高密聚乙烯（HDPE）。操作条件相同并归纳在表 1 中。

表 1

	无旁通管线	有旁通管线
数据编号	414	296
温度 °C	107	107.6
[C2] wt%	4.97	4.80
[C6] wt%	0.04	0.04
产率 (g/g)	2652	3651
产量 (t/h)	7565	7704
HLMI g/10 min	2.10	2.07

HLMI 是根据 ASTM D 1238 标准测试的方法在 190°C 温度、21.6kg 载荷下测量的。

正如所看到的，催化剂生产率得到充分提高，而没有任何产量损失。

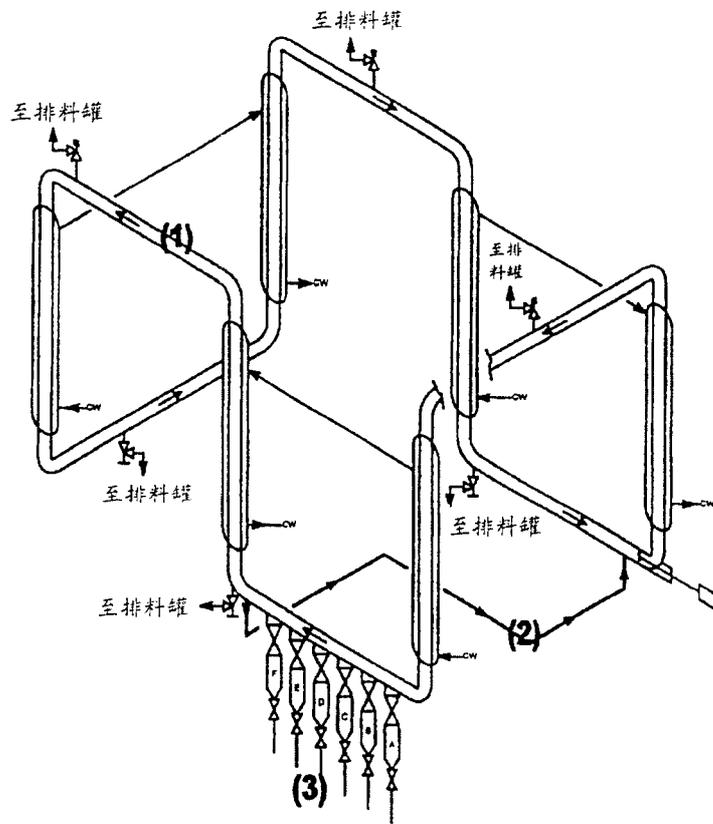


图 1