



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108097174 B

(45)授权公告日 2020.12.04

(21)申请号 201810043706.4

(22)申请日 2013.05.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108097174 A

(43)申请公布日 2018.06.01

(30)优先权数据

12166881.8 2012.05.04 EP

(62)分案原申请数据

201380023277.X 2013.05.03

(73)专利权人 道达尔研究技术弗吕公司

地址 比利时瑟内夫

(72)发明人 R.吉格尔 D.米格农 P.坦盖伊

L.弗雷德特

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 凌志军

(51)Int.Cl.

B01J 8/00(2006.01)

B01J 19/18(2006.01)

B01J 19/24(2006.01)

C08F 210/16(2006.01)

C08F 210/14(2006.01)

C08F 2/01(2006.01)

C08F 2/14(2006.01)

C08F 10/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101955554 A,2011.01.26

CN 104271230 B,2019.02.22

CN 101374595 A,2009.02.25

CN 1681582 A,2005.10.12

CN 1918186 A,2007.02.21

WO 2011051367 A1,2011.05.05

审查员 李文娟

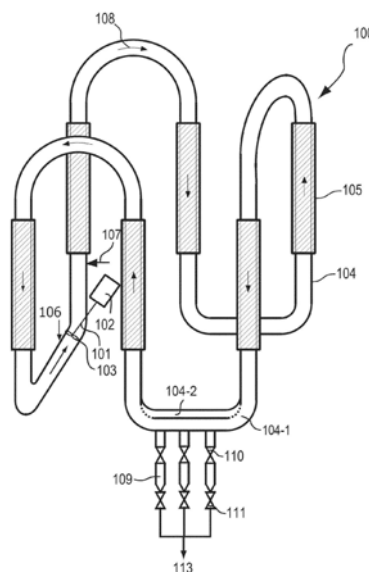
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

用于在聚合环管反应器中制备聚乙烯产物的方法

(57)摘要

本发明涉及用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃的方法,所述环管反应器包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,和-设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,所述方法包括如下步骤:将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;和-在所述环管反应器中使所述烯烃单体和所述任选的共聚单体聚合以产生所述聚烯烃淤浆;其中使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多60%。



1. 用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃的方法,所述环管反应器包括:
 - 限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,和
 - 设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,所述方法包括如下步骤:
 - 将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;
 - 在所述环管反应器中使所述烯烃单体和所述任选的烯烃共聚单体聚合以产生所述聚烯烃淤浆;
 - 容许所述聚烯烃淤浆沉降到连接至所述环管反应器的一个或多个沉降腿中;
 - 从所述一个或多个沉降腿不连续地取出所述聚烯烃淤浆到所述环管反应器外部;其中使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多59%,
其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述两个水平管道的两个都设置有一个或多个沉降腿。
3. 根据权利要求1或2中任一项的方法,其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。
4. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。
5. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其中所述聚合环管反应器为单环管反应器。
6. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其中所述聚合环管反应器为包括两个串联连接中环管反应器的双环管反应器。
7. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其中所述聚烯烃为聚乙烯。
8. 适合用于聚烯烃聚合方法的环管反应器,包括:
 - 限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,
 - 用于将烯烃单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述反应器中的装置,
 - 设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,其中所述一个或多个沉降腿适合于不连续地取出所述聚烯烃淤浆到所述环管反应器外部,和
 - 适合用于保持所述聚烯烃淤浆在所述环管反应器中循环的泵;其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿,和其中所述两个水平管道被配置成使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多59%。
9. 根据权利要求8的环管反应器,其中所述两个水平管道的两个都设置有一个或多个沉降腿。
10. 根据权利要求8的环管反应器,其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。
11. 根据权利要求8的环管反应器,其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿

的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。

用于在聚合环管反应器中制备聚乙烯产物的方法

[0001] 本申请是中国发明申请(发明名称:用于在聚合环管反应器中制备聚乙烯产物的方法;申请日:2013年5月3日;申请号:201380023277.X)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及聚乙烯产物的制备方法。特别地,本发明涉及在从聚合环管反应器移出聚乙烯淤浆方面的改善。本发明还涉及具有改善的产物移出装置的用于聚乙烯聚合的环管反应器。

背景技术

[0003] 聚烯烃例如聚乙烯(PE)通过使单体例如乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)聚合而合成。由于它们是便宜的、对于大部分环境是安全和稳定的且容易加工,聚烯烃在许多应用中是有用的。聚乙烯可分为若干种类型,例如,但不限于,LDPE(低密度聚乙烯)、LLDPE(线型低密度聚乙烯)和HDPE(高密度聚乙烯)以及高分子量(HMW)、中等分子量(MMW)和低分子量(LMW)。每种类型的聚乙烯具有不同的性质和特性。

[0004] 烯烃(例如乙烯)聚合使用单体(例如乙烯)、稀释剂和催化剂、任选的活化剂、任选的一种或多种共聚单体、和任选的氢气常常在环管反应器中实施。

[0005] 在环管反应器中的聚合经常在淤浆条件下进行,其中所产生的聚合物经常是悬浮在稀释剂中的固体颗粒的形式。使用泵使淤浆在反应器中连续地循环(环行, circulate)以保持固体聚合物颗粒在液体稀释剂中的有效悬浮。聚合物淤浆通过沉降腿从环管反应器排放。使用在所述腿中的沉降来增加最终作为产物淤浆收取的淤浆的固体物浓度。产物淤浆进一步通过被加热的闪蒸管线排放到闪蒸罐,在闪蒸罐中,大部分稀释剂和未反应单体被闪蒸出来和再循环。将聚合物颗粒干燥,可添加添加剂且最后可将聚合物挤出和造粒。

[0006] 当相对于必须被再循环的流体流出物的量使收取的固体聚合物的量最大化时,达到沉降腿的最佳性能,使得对于给定的生产速率,再循环成本可被最小化。然而,沉降腿的使用仅导致从聚合环管反应器取出的固体聚合物的浓度的较小的增加。

[0007] 已知多种替代性的产物移出技术。例如,通过连续的产物取出(take-off),更特别地通过设置在反应器上的伸长的中空附件,所述中空附件与被加热的闪蒸管线是直接流体连通的且因此适合于产物淤浆的连续的移出。

[0008] WO 2004/024781描述了在不使用沉降腿或连续的取出的情况下移出流体淤浆的一部分的淤浆聚合方法。所述方法使用反应器取出阀,其被周期性地完全闭合和完全打开使得取出的淤浆以不连续的方式从反应器移出。

[0009] WO 01/05842描述了用于从导管中的流动着的淤浆物流移出浓缩的淤浆的设备,其以在所述导管的出口区域中的通道(沟槽)为特征,所述出口适合于连续地移出淤浆。

[0010] 上述已知的方法和设备具有如下缺点:从反应器取出的产物淤浆仍然包含大量的稀释剂和其它反应物例如单体,这意味着随后将它们从固体聚合物颗粒分离和将它们再处理以在反应器中再使用它们的必要性。

[0011] 在本领域中仍然存在对于改善的聚烯烃生产方法的需要。本发明的一个目的是提供改善的聚乙烯制备方法,其中从反应器取出的产物淤浆包含增加浓度的固体聚合物颗粒以及降低浓度的稀释剂和其它反应物例如单体。本发明的另一目的是提供具有改善的运行条件的环管反应器。

发明内容

[0012] 本发明人已发现用于改善聚烯烃制备方法和克服现有技术的上述问题的至少一个的途径。

[0013] 在第一方面中,本发明涉及用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃的方法,所述环管反应器包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,和设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,所述方法包括如下步骤:将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;和在所述环管反应器中使所述单体和所述任选的共聚单体聚合以产生聚烯烃淤浆;其中使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多60%。

[0014] 本发明人已令人惊异地发现,以上提供的方法在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分内部产生聚烯烃淤浆的分层(stratification)。该分层具有增加在所述管道的设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分的底部部分中的固体聚合物浓度的优点。因此且有利地,从所述环管反应器取出的所述聚烯烃淤浆将包含增加量的固体聚合物以及降低量的稀释剂和其它反应物例如单体。该是有利的,因为所述方法使对于所述聚烯烃淤浆的复杂的下游处理的需要最小化或消除该需要。作为进一步的优点,生产成本将降低,因为更少的单体和稀释剂将被进料到分离和纯化过程。在分层的流动物中的聚合物固体物的浓度可比在不具有分层的其它反应器部分中的主要流动物中的浓度高至多10重量%。在分层的流动物中的最密集的部分中的聚合物固体物的浓度可为45重量%-60重量%,理想地为55重量%-60重量%。

[0015] 在第二方面中,本发明涉及适合用于聚烯烃聚合方法的环管反应器,其包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,用于将烯烃单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述反应器中的装置,设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,和适合用于保持所述聚烯烃淤浆在所述环管反应器中循环的泵,其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。优选地,本发明提供适合用于聚烯烃聚合方法的环管反应器,其包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,用于将烯烃单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述反应器中的装置,设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,和适合用于保持所述聚烯烃淤浆在所述环管反应器中循环的泵;其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿,和其中所述两个水平管道被配置成使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多60%。

[0016] 特别地,本发明通过如下实现:

- [0017] 1. 用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃的方法, 所述环管反应器包括:
- [0018] - 限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道, 和
- [0019] - 设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,
- [0020] 所述方法包括如下步骤:
- [0021] - 将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中; 和
- [0022] - 在所述环管反应器中使所述烯烃单体和所述任选的共聚单体聚合以产生所述聚烯烃淤浆;
- [0023] 其中使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多60%。
- [0024] 2. 根据条目1的方法,
- [0025] 其中使所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比增加到至多1.40倍,
- [0026] 或者,
- [0027] 其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接, 和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。
- [0028] 3. 根据条目2的方法, 其中所述两个水平管道的两个都设置有一个或多个沉降腿。
- [0029] 4. 根据条目2或3中任一项的方法, 其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。
- [0030] 5. 根据条目2-4中任一项的方法, 其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。
- [0031] 6. 根据条目1-5中任一项的方法, 其中所述聚合环管反应器为单环管反应器。
- [0032] 7. 根据条目1-6中任一项的方法, 其中所述聚合环管反应器为包括两个串联连接的环管反应器的双环管反应器。
- [0033] 8. 根据条目1-7中任一项的方法, 其中所述聚烯烃为聚乙烯。
- [0034] 9. 适合用于聚烯烃聚合方法的环管反应器, 包括:
- [0035] - 限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,
- [0036] - 用于将烯烃单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述反应器中的装置,
- [0037] - 设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿, 和
- [0038] - 适合用于保持所述聚烯烃淤浆在所述环管反应器中循环的泵;
- [0039] 其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接, 和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿, 和其中所述两个水平管道被配置成使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多60%。
- [0040] 10. 根据条目9的环管反应器, 其中所述两个水平管道的两个都设置有一个或多个沉降腿。
- [0041] 11. 根据条目9的环管反应器, 其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。

[0042] 12. 根据条目9的环管反应器, 其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。

[0043] 本发明提供相对于现有技术的优点。如上所述的环管反应器显著增加所述沉降腿的效率, 导致从所述环管反应器取出的产物淤浆具有较高的固体聚合物浓度以及较低的稀释剂和其它反应物例如单体的浓度。因此, 所述环管反应器对于以高效且因此经济的方式获得产物淤浆是有利的。

[0044] 现在将进一步描述本发明。在下列段落中, 更详细地描述本发明的不同方面。可将如此定义的各方面与任何其它一个或多个方面组合, 除非相反地明确说明。特别地, 被说明为优选的或有利的任何特征可与被说明为优选的或有利的任何其它一个或多个特征组合。所述描述仅作为实例给出且不限制本发明。标记数字涉及附于此的图。

附图说明

[0045] 图1代表根据本发明的实施方式的环管反应器的示意性透视图。

具体实施方式

[0046] 如本文中使用的, 单数形式“一个(种)(a, an)”和“所述(该)”包括单数和复数指示物两者, 除非上下文清楚地另外规定。

[0047] 如本文中使用的术语“包括”和“由……构成”是与“包含”或“含(有)”同义的且是包括性的或开放式的且不排除额外的未叙述的成员、要素或方法步骤。术语“包括”和“由……构成”还包括术语“由……组成”。

[0048] 通过端点进行的数值范围的叙述包括囊括在各自范围内的所有数字和部分、以及所叙述的端点。

[0049] 除非另外定义, 在公开本发明时所使用的所有术语, 包括技术和科学术语, 具有如本发明所属领域的普通技术人员所通常理解的含义。作为进一步的引导, 包括本说明书中使用的术语的定义以更好地理解本发明的教导。

[0050] 在整个本说明书中对“一个实施方式”或“实施方式”或“另一实施方式”的提及意指关于所述实施方式描述的特定构造或特性被包括在本发明的至少一个实施方式中。因此, 在整个本说明书中的不同地方中的短语“在一个实施方式中”或“在实施方式中”的出现不一定都指代相同的实施方式, 但是可以指代相同的实施方式。此外, 在一个或多个实施方式中, 特定的特征、结构或特性可以任何适当的方式组合, 如本领域的技术人员从该公开内容将明晰的。此外, 尽管本文中描述的一些实施方式包括其它实施方式中包含的一些特征但是不包括其中包含的其它特征, 但不同实施方式的特征的组合意图在本发明的范围内, 且形成不同的实施方式, 如本领域技术人员将理解的。例如, 在所附权利要求中, 任何要求保护的实施方式可以任意组合使用。

[0051] 在本发明的下列详细描述中, 对附图进行介绍, 附图形成其一部分, 且在附图中仅作为例子示出本发明可以其实践的具体实施方式。将理解, 可利用其它实施方式, 且在不背离本发明的范围的情况下可进行结构或逻辑变化。下列详细描述因此将不以限制的意义考虑, 且本发明的范围由所附权利要求限定。

[0052] 本发明提供用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃的方法, 所述环管反应器包括:

- [0053] -限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,和
- [0054] -设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,
- [0055] 所述方法包括如下步骤:
- [0056] -将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;和
- [0057] -在所述环管反应器中使所述烯烃单体和所述任选的共聚单体聚合以产生所述聚烯烃淤浆;
- [0058] 其中使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多60%。
- [0059] 如本文中使用的术语“水平部分”指的是管道的基本上水平的部分。所述水平部分可因此为U形的或基本上直的。
- [0060] 所述方法在其中聚合在高压下进行的 α -烯烃聚合反应器中、且更尤其是在淤浆反应器中是特别有用的。乙烯的情况被举例说明,但是以非限制性的方式。
- [0061] 根据一个实施方式,优选通过如下制备淤浆:将反应物进料到具有一个或多个环管且在所述一个或多个环管的至少一个上包括一个或多个沉降腿的环管反应器;和使单体聚合以产生包括稀释剂和固体聚烯烃(优选聚乙烯)颗粒的聚烯烃(优选聚乙烯)淤浆。所述反应物优选包括稀释剂、单体、催化剂、任选的氢气、任选的一种或多种共聚单体。
- [0062] 如本文中使用的,术语“单体”指的是将被聚合的烯烃化合物。烯烃单体的实例为乙烯和丙烯。优选地,本发明涉及乙烯。本发明特别适于用于制备聚乙烯的聚合方法。
- [0063] 合适的“乙烯聚合”包括但不限于乙烯的均聚或乙烯与至少一种烯烃共聚单体的共聚。乙烯在液体稀释剂中在催化剂、任选的活化剂、任选的共聚单体、任选的氢气和任选的其它添加剂的存在下聚合,由此产生聚合淤浆。
- [0064] 用于制备聚烯烃的本方法可包括用于制备单峰或双峰聚烯烃的方法。
- [0065] 术语“单峰聚烯烃”或“具有单峰分子量分布的聚烯烃”意指在其分子量分布曲线中具有一个最大值的聚合物,所述分子量分布曲线也定义为单峰分子量分布曲线。术语“具有双峰分子量分布的聚烯烃”或“双峰聚烯烃”意指具有为两个单峰分子量分布曲线之和的分布曲线的聚烯烃。术语“具有多峰分子量分布的聚烯烃”或“多峰”聚烯烃意指具有为至少两个、优选超过两个单峰分子量分布曲线之和的分布曲线的聚合物。
- [0066] 适合于根据本发明使用的烯烃共聚单体包括但不限于脂族 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃。合适的脂族 C_3 - $C_{20}\alpha$ -烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯。术语“共聚物”指的是通过在同一聚合物链中将两种不同类型的单体连接而制造的聚合物。术语“均聚物”指的是通过在不存在共聚单体的情况下将相同的单体连接而制造的聚合物。在本发明的一个实施方式中,共聚单体为1-己烯。
- [0067] 如本文中使用的,术语“稀释剂”指的是液体形式的稀释剂,其处于液态、在室温下为液体且优选在环管反应器中的压力条件下为液体。适合于根据本发明使用的稀释剂可包括但不限于烃稀释剂例如脂族、脂环族和芳族烃溶剂,或者这样的溶剂的卤化形式。优选的溶剂是 C_{12} 以下的直链或支链的饱和烃; C_5 - C_9 饱和脂环族或芳族烃或者 C_2 - C_6 卤代烃。溶剂

的非限制性的说明性实例是丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、异辛烷、苯、甲苯、二甲苯、氯仿、氯苯、四氯乙烯、二氯乙烷和三氯乙烷。在本发明的一个优选实施方式中，所述稀释剂为异丁烷。然而，由本发明应清楚的是，根据本发明也可应用其它稀释剂。

[0068] 如本文中使用的，术语“聚烯烃淤浆”、“聚合淤浆”或“聚合物淤浆”或“淤浆”基本上意指至少包括固体聚合物颗粒和液相的多相组合物，所述液相为连续相。所述固体物包括催化剂和聚合的烯烃，例如聚乙烯。所述液体可包括惰性稀释剂例如异丁烷、溶解的单体例如乙烯、任选的共聚单体、分子量控制剂例如氢气、一种或多种抗静电剂、防垢剂、清除剂和其它操作助剂。

[0069] 所述聚合反应可利用引发聚合和使反应增长的催化剂。如本文中使用的，术语“催化剂”指的是导致聚合反应速率的变化的物质。在本发明中，其尤其可适用于乙烯聚合催化剂例如茂金属催化剂、齐格勒-纳塔催化剂和/或铬催化剂。

[0070] 术语“茂金属催化剂”在本文中用来描述由键合到一种(个)或多种(个)配体的金属原子组成的任何过渡金属络合物。茂金属催化剂是周期表的第IV族过渡金属例如钛、锆、铪等的化合物，并具有带有金属化合物和配体的配位结构，所述配体由环戊二烯基、茚基、芴基或者它们的衍生物的一种或两种基团构成。茂金属的关键是络合物的结构。取决于所期望的聚合物，可改变茂金属的结构和几何形状以适应生产者的特定需要。茂金属包括单金属位点，这容许更多地控制聚合物的支化和分子量分布。单体插入在金属和生长着的聚合物链之间。

[0071] 在一个优选实施方式中，茂金属催化剂具有通式(I)或(II)：

[0072] $(Ar)_2MQ_2$ (I)；或

[0073] $R''(Ar)_2MQ_2$ (II)

[0074] 其中根据式(I)的茂金属是非桥接的茂金属，和根据式(II)的茂金属是桥接的茂金属；

[0075] 其中根据式(I)或(II)的所述茂金属具有结合到M的两个Ar，其可彼此相同或不同；

[0076] 其中Ar是芳族环、基团或部分，且其中各Ar独立地选自环戊二烯基、茚基、四氢茚基或芴基，其中所述基团各自可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基各自独立地选自卤素、氢甲硅烷基(hydrosilyl)、其中R是具有1-20个碳原子的烃基的 SiR_3 基团、和具有1-20个碳原子的烃基，且其中所述烃基任选地包含选自包括B、Si、S、O、F、Cl和P的组的一个或多个原子；

[0077] 其中M是选自钛、锆、铪和钒的过渡金属M；且优选为锆；

[0078] 其中各Q独立地选自卤素；具有1-20个碳原子的烃氧基(hydrocarboxy)；和具有1-20个碳原子的烃基，且其中所述烃基任选地包含选自包括B、Si、S、O、F、Cl和P的组的一个或多个原子；和

[0079] 其中 R'' 是桥接两个Ar基团的二价基团或部分，且选自 C_1 - C_{20} 亚烷基、锗、硅、硅氧烷、烷基膦和胺，且其中所述 R'' 任选地用一个或多个取代基取代，所述取代基各自独立地选自卤素、氢甲硅烷基、其中R是具有1-20个碳原子的烃基的 SiR_3 基团、和具有1-20个碳原子的烃基，并且其中所述烃基任选地包含选自包括B、Si、S、O、F、Cl和P的组的一个或多个原

子。

[0080] 如本文中使用的术语“具有1-20个碳原子的烃基”意图指代选自包括如下的组的部分：线型或支化的C₁-C₂₀烷基；C₃-C₂₀环烷基；C₆-C₂₀芳基；C₇-C₂₀烷芳基和C₇-C₂₀芳烷基，或者它们的任意组合。示例性的烃基是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异戊基、己基、异丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、鲸蜡基、2-乙基己基和苯基。示例性的卤素原子包括氯、溴、氟和碘，且在这些卤素原子中，氟和氯是优选的。

[0081] 茂金属催化剂的说明性实例包括但不限于二(环戊二烯基)二氯化锆(Cp₂ZrCl₂)、二(环戊二烯基)二氯化钛(Cp₂TiCl₂)、二(环戊二烯基)二氯化铪(Cp₂HfCl₂)、二(四氢茚基)二氯化锆、二(茚基)二氯化锆和二(正丁基-环戊二烯基)二氯化锆、亚乙基二(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆、亚乙基二(1-茚基)二氯化锆、二甲基亚甲硅烷基二(2-甲基-4-苯基-茚-1-基)二氯化锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苐-9-基)二氯化锆、和二甲基亚甲基[1-(4-叔丁基-2-甲基-环戊二烯基)](苐-9-基)二氯化锆。

[0082] 茂金属催化剂优选设置在固体载体上。所述载体优选为有机或无机的惰性固体，其与常规的茂金属催化剂的任何组分是化学上非反应性的。用于本发明的负载催化剂的合适的载体材料包括固体无机氧化物，例如，二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化钽，以及二氧化硅与一种或多种第2或13族金属氧化物的混合氧化物，例如二氧化硅-氧化镁以及二氧化硅-氧化铝混合氧化物。二氧化硅，氧化铝，以及二氧化硅与一种或多种第2或13族金属氧化物的混合氧化物是优选的载体材料。这样的混合氧化物的优选实例为二氧化硅-氧化铝。最优选的是二氧化硅。所述二氧化硅可为颗粒形式、附聚形式、热解形式或者其它形式。所述载体优选为二氧化硅化合物。在一个优选实施方式中，茂金属催化剂设置在固体载体、优选二氧化硅载体上。在一个实施方式中，用于本方法中的催化剂是由结合在多孔二氧化硅载体上的茂金属和铝氧烷组成的负载型茂金属-铝氧烷催化剂。

[0083] 术语“齐格勒-纳塔催化剂”或“ZN催化剂”指的是具有通式M¹X_v的催化剂，其中M¹是选自第IV族-第VII族的过渡金属化合物，其中X是卤素，和其中v为所述金属的化合价。优选地，M¹是第IV族、第V族或第VI族金属，更优选为钛、铬或钒，且最优选为钛。优选地，X是氯或溴，且最优选为氯。所述过渡金属化合物的说明性实例包括但不限于TiCl₃、TiCl₄。用于本发明中的合适的ZN催化剂描述在US6930071和US6864207中，将它们引入本文作为参考。

[0084] 术语“铬催化剂”指的是通过在载体例如二氧化硅或铝载体上沉积铬氧化物而获得的催化剂。铬催化剂的说明性实例包括但不限于CrSiO₂或CrAl₂O₃。

[0085] 任选地，在根据本发明的方法中使用活化剂。术语“活化剂”指的是可与催化剂结合使用以改善在聚合反应期间催化剂的活性的材料。在本发明中，它特别是指有机铝化合物，所述有机铝化合物被任选地卤化，具有通式AlR¹R²R³或AlR¹R²Y，其中R¹、R²、R³是具有1-6个碳原子的烷基且R¹¹、R¹²、R¹³可相同或不同，和其中Y是氢或卤素，如US6930071和US6864207中公开的，将其引入本文作为参考。优选的活化剂是三乙基铝(TEA1)、三异丁基铝(TIBA1)、三甲基铝(TMA)和甲基-甲基-乙基铝(MMEA1)。TEA1是特别优选的。在一个实施方式中，活化剂以活化剂淤浆组合物的小于90重量%、更优选10-50重量%、例如约20重量%浓度的活化剂淤浆添加到环管反应器中。

[0086] 所述聚合可在宽的温度范围内进行。优选地，所述温度在约0℃-约110℃的范围内。更优选的范围为约60℃-约110℃，更优选约80℃-110℃。反应器压力可保持在20-100

巴、优选30-50巴、更优选在37-45巴的压力。

[0087] 本方法使用环管反应器,其包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,和设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿;其中所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度比在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度慢至少20%且至多60%,所述方法包括如下步骤:

[0088] -将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;和

[0089] -在所述环管反应器中使所述烯烃单体和所述任选的共聚单体聚合以产生所述聚烯烃淤浆。

[0090] 在一个实施方式中,所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比增加到至多1.40倍。

[0091] 在一个替代性实施方式中,至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。优选地,所述两个水平管道的两个都设置有一个或多个沉降腿。在一些实施方式中,可使所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比至多降低到0.9倍。如本文中使用的,“至多降低到0.9倍的内径”指的是比所述互连管道的剩余部分的内径小至多10%的内径。优选地,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。例如,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.99倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.98倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.96倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.95倍。优选地,使所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的两个(每一个)的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比至多降低到0.9倍。优选地,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。例如,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.99倍;例如,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.98倍;例如,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.96倍;例如,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的每一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.95倍。

[0092] 所述反应器可为单环管或包括两个串联连接的环管反应器的双环管。所述反应器可为包括至少3个串联连接的环管反应器的多环管反应器。

[0093] 本发明还包括用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃的方法,所述聚合环管反应器包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,和设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿;其中设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比增加到至多1.40倍,所述方法包括如下步骤:

[0094] -将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;和

[0095] -在所述环管反应器中使所述烯烃单体和所述任选的共聚单体聚合以产生所述聚

烯烃淤浆。

[0096] 本发明还包括用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃的方法,所述聚合环管反应器包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,和设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿;其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿;所述方法包括如下步骤:

[0097] -将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;和

[0098] -在所述环管反应器中使所述烯烃单体和所述任选的共聚单体聚合以产生所述聚烯烃淤浆。

[0099] 在一个优选实施方式中,本发明提供用于在聚合环管反应器中制备聚烯烃产物的方法,所述环管反应器包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,用于将烯烃单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述环管反应器中的装置,设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,和适合用于保持所述聚烯烃淤浆在所述环管反应器中循环的泵,所述方法包括如下步骤:将烯烃单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中;在所述环管反应器中使所述单体和所述任选的共聚单体聚合以产生聚烯烃淤浆;容许所述聚烯烃淤浆沉降到连接至所述环管反应器的一个或多个沉降腿中;从一个或多个沉降腿不连续地取出所述聚烯烃淤浆到所述环管反应器外部;其中所述聚烯烃淤浆在设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分内部的循环速度比在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度慢至少20%且至多60%,优选比在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度慢至少30%且至多55%。

[0100] 在一个实施方式中,所述聚烯烃淤浆在设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分内部的循环速度范围在极限均质速度和极限沉积速度之间。

[0101] 术语“极限均质速度”(V_{LH})通常指的是在互连管道的水平部分中聚合物淤浆的如下速度:在所述速度以上(之上),所述聚合物淤浆是完全均质的,且在整个管道截面中固体物浓度是恒定的。

[0102] 所述极限均质速度可表示为:

[0103] $V_{LH} = (1800gDV_{\infty})^{1/3}$, 根据Newitt, D.M., Richardson, J.F., M. Abbott, & Turtle, R.B. (1955). Hydraulic conveying of solids in horizontal pipes. Trans Inst. of Chem. Eng., 33, 93-113,

[0104] 或

[0105] $V_{LH} = 134C_D^{0.816}D^{0.633}V_{\infty}^{1.63}$, 根据Spells, K.E. (1955). Correlations for use in transport of aqueous suspensions of fine solids through pipes. Institution of Chemical Engineers-Transactions, 33 (2), 79-84。其中D以英尺(ft)为单位且V_∞以英尺/秒(ft/s)为单位,

[0106] 或

[0107] $V_{LH} = 11.9d_p^{-1/4}(V_{\infty}D)^{0.5}$ 根据Govier, G.W., and Charles, M.E., "The Hydraulics of the Pipeline Flow of Solid-Liquid Mixtures," Engineering J., 44, 8, pp. 50-7, 1961年8月,

[0108] 其中

[0109] V_{∞} 固体颗粒最终速度 (沉降末速, terminal velocity), $m/s = \sqrt{4 * g * d_p * (S-1) / (3 * C_D)}$

[0110] C_D 曳引系数, $= 24 / Re_p * (1 + 0.15 * Re_p^{0.687})$

[0111] Re_p 颗粒雷诺数, $= \rho_{L_} * d_p * V_{\infty} / \mu_{L_}$

[0112] S 密度比, $= \rho_{S_} / \rho_{L_}$

[0113] $\rho_{S_}$ 颗粒固体密度, kg/m^3

[0114] $\rho_{L_}$ 液体密度, kg/m^3

[0115] D 管道直径, m

[0116] d_p 颗粒直径, m

[0117] g 重力加速度, m^2/s

[0118] 术语“极限沉积速度” (V_{LD}) 通常指的是在互连管道的水平部分中聚合物淤浆的如下速度: 在该速度处, 所述聚合物淤浆的固体聚合物颗粒开始从所述环管反应器中的主要淤浆流动物沉积出来。极限沉积速度代表环管反应器的最小循环速度。

[0119] 极限沉积速度可表示为:

$$[0120] \quad (1) \quad V_D = F_L \left[2gD \left(\frac{\rho_p - \rho_l}{\rho_l} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{EDWARD J. WASP ET AL, SOLID-LIQUIDFLOW SLURRY PIPELINE TRANSPORTATION 89 (Trans Tech Publications 1977) (1977)})$$

其中 V_D 为极限沉积速度, F_L 为经验常数, 其通常随着固体物浓度的增加和颗粒尺寸的增加而增加, g 为重力加速度 (32.2 英尺/秒² 或 $9.81 m/s^2$), ρ_p 为聚合物颗粒密度, ρ_l 为液体介质密度, 和 D 为反应器内径。极限沉积速度代表环管反应器的最小循环速度。

[0121] 在一个实施方式中, 适合用于本方法中的环管反应器包括: 限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道, 用于将乙烯单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述环管反应器中的装置, 设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿, 和适合用于保持所述聚乙烯淤浆在所述环管反应器中循环的泵。

[0122] 在一个实施方式中, 所述聚合方法包括如下步骤: 将乙烯单体、液体稀释剂、聚合催化剂、任选的氢气、和任选的烯烃共聚单体进料到所述环管反应器中; 在所述环管反应器中使所述单体和所述任选的共聚单体聚合以产生聚乙烯淤浆; 容许聚乙烯淤浆沉降连接到所述环管反应器的一个或多个沉降腿中; 从一个或多个沉降腿不连续地取出所述聚乙烯淤浆到所述环管反应器外部。

[0123] 根据一个实施方式, 可使所述聚乙烯淤浆在设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少 20% 且至多 60%, 例如至少 30% 且至多 59%, 例如至少 40% 且至多 58%, 例如至少 50% 且至多 57%, 例如至少 50% 且至多 56%, 例如至少 50% 且至多 55%, 优选地, 使所述速度降低至少 35% 且至多 55%, 优选至少 35% 且至多 50%, 优选至少 40% 且至多 50%, 优选至少 40% 且至多 45%。根据一个优选实施方式, 所述聚乙烯淤浆在设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分内部的循环速度范围为在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度的 40%-80%, 例如范围为在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度的 45%-75%, 例如 50%-70%, 例如 50%-65%, 例如 50%-60%, 例如 55%-60%。

[0124] 在一个实施方式中,所述聚乙烯淤浆在设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分内部的循环速度可范围为4-6m/s,例如5m/s,和在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度可范围为7-10m/s,例如9m/s。优选地,所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度范围为4-7m/s,例如4m/s-6m/s,和在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度范围为7-11m/s,例如8-10m/s。

[0125] 在一个实施方式中,所述聚合在一个环管反应器中进行,所述环管反应器包括限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道,且进一步包括设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,其中设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比增加到至多1.40倍。在一个实施方式中,使设置有一个或多个沉降腿的所述水平部分的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比增加到至少1.10倍且至多1.50倍,例如至少1.10倍且至多1.40倍,例如至少1.15倍且至多1.39倍,例如至少1.20倍且至多1.38倍,例如至少1.25倍且至多1.37倍,例如至少1.30倍且至多1.36倍,例如至少1.30倍且至多1.35倍。在一个实施方式中,设置有一个或多个沉降腿的所述水平部分的内径等于所述环管反应器管道的剩余部分的内径的1.10-2.0倍,例如等于所述环管反应器管道的剩余部分的内径的1.10-1.50倍,例如等于所述环管反应器管道的剩余部分的内径的1.2-1.4倍,例如等于所述环管反应器管道的剩余部分的内径的1.40倍,例如所述环管反应器管道的剩余部分的内径的1.39倍,例如1.38倍,例如1.37倍,例如1.36倍,例如1.35倍,优选1.34倍。

[0126] 在另一实施方式中,所述聚合在一个环管反应器中进行,所述环管反应器包括:限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道,和设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。在一个优选实施方式中,所述聚合在一个环管反应器中进行,所述环管反应器包括:限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道,和设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,其中至少两个竖直管道的底端通过如下的两个水平管道彼此连接:每一个具有与所述反应器的剩余部分的直径相比降低到约0.90-1.0倍、优选约0.95倍的直径,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。在一些优选实施方式中,所述聚合在一个环管反应器中进行,所述环管反应器包括:限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道,和设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,其中至少两个竖直管道的底端通过如下的两个水平管道彼此连接:每一个具有等于所述反应器的剩余部分的内径的0.90-1.0倍的内径,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。优选地,每一个具有等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.98倍的内径;例如,每一个具有等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.96倍的内径;例如,每一个具有等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.95倍的内径。

[0127] 在一个实施方式中,所述聚合环管反应器为单淤浆环管反应器。在另一实施方式中,所述聚合环管反应器为包括两个串联连接的环管反应器的双淤浆环管反应器。

[0128] 在一个实施方式中,所述方法可在双环管反应器中进行,所述双环管反应器包括串联连接的第一和第二环管反应器,各反应器包括限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道,其中所述第二反应器包括设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个

沉降腿,其中设置有一个或多个沉降腿的所述至少一个水平部分的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比增加到至多1.40倍。

[0129] 在一个实施方式中,所述方法可在双环管反应器中进行,所述双环管反应器包括串联连接的第一和第二环管反应器,各反应器包括限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道,其中在所述第二反应器中,至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。在一个实施方式中,所述方法可在由串联连接的第一和第二环管反应器组成的双环管反应器中进行,各反应器包括限定聚乙烯淤浆的流动路径的多个互连管道,其中在所述第二反应器中,至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿。在一个实施方式中,使所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个或两个的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比至多降低到0.9倍,例如至多降低到0.91倍,例如至多降低到0.92倍,例如至多降低到0.93倍,例如至多降低到0.94倍,优选至多降低到0.95倍。在一个实施方式中,使所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个或两个的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比降低到约0.90-1.0倍,优选约0.95倍。优选地,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个或两个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。例如,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.99倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.98倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.96倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.95倍。

[0130] 本发明包括所有上述双环管反应器。

[0131] 本发明还包括环管反应器,所述环管反应器包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,用于将烯烃单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述反应器中的装置,设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,和适合用于保持所述聚烯烃淤浆在所述环管反应器中循环的泵,其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿,和其中所述两个水平管道被配置成使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少20%且至多60%。

[0132] 根据一个实施方式,所述两个水平管道可被配置成使所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少25%且至多60%,例如至少30%且至多60%,优选地,使所述速度与在所述环管反应器的剩余部分内部的循环速度相比降低至少35%且至多55%,优选至少35%且至多50%,优选至少40%且至多50%,优选至少40%且至多45%。

[0133] 根据一个优选实施方式,所述两个水平管道可被配置成使得所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度范围为在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度的40%-80%,例如范围为在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度的45%-75%,例如50%-70%,例如50%-65%,例如50%-60%,例如55%-60%。

[0134] 在一个实施方式中,所述两个水平管道可被配置成使得所述聚烯烃淤浆在所述互连管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个水平部分内部的循环速度范围为4-7m/s,例如4m/s-6m/s,和在所述环管反应器的剩余部分内的循环速度范围为7-11m/s,例如8-10m/s。

[0135] 在一个实施方式中,所述两个水平管道的两个都设置有一个或多个沉降腿。在一个实施方式中,使所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个或两个的内径与所述互连管道的剩余部分的内径相比降低到约0.90-1.0倍;例如约0.90-0.98倍;例如约0.90-0.97倍;例如约0.90-0.96倍;例如约0.90-0.95倍;优选约0.95倍。优选地,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个或两个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。例如,所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.99倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.98倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.96倍,例如等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-0.95倍。在一个实施方式中,所述环管反应器为包括串联连接的第一反应器和第二反应器的双环管反应器的第二反应器。

[0136] 在一个实施方式中,本发明提供环管反应器,所述环管反应器包括:限定聚烯烃淤浆的流动路径的多个互连管道,用于将烯烃单体、聚合催化剂和稀释剂引入所述反应器中的装置,设置在所述互连管道的至少一个水平部分上的一个或多个沉降腿,和适合用于保持所述聚烯烃淤浆在所述环管反应器中循环的泵,其中至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道彼此连接,和其中所述两个水平管道的至少一个设置有一个或多个沉降腿,其中所述两个水平管道的设置有一个或多个沉降腿的至少一个的内径等于所述互连管道的剩余部分的内径的0.90-1.0倍。

[0137] 参照图1中图解的实施方式可详细地理解本发明。

[0138] 图1代表根据本发明的一个实施方式的单环管反应器100,其包括限定反应器主要路径的多个互连管道104。将理解,尽管环管反应器100被图解为具有六个竖直管道,但所述环管反应器100可装备有更少或更多的管道,例如4个或更多个管道,例如4-6个竖直管道。管道段104的竖直部分优选设置有热量夹套105。通过在反应器的这些夹套105中循环的冷却水可吸取聚合热量。

[0139] 通过管线107可将反应物例如稀释剂、单体、任选的共聚单体和反应添加剂引入反应器100中。经由导管106可将催化剂任选地连同活化剂一起注入反应器100中。在一个优选实施方式中,刚好在循环泵的上游引入催化剂,且刚好在循环泵的下游引入稀释剂、单体、任选的共聚单体和反应添加剂。

[0140] 通过一个或多个泵例如轴流泵101使聚合淤浆如由箭头108所示地在整个环管反应器100中定向循环。所述泵可通过电动马达102提供动力。如本文中使用的术语“泵”包括通过例如活塞或一组旋转叶轮103压缩驱动流体、升高流体的压力的任何装置。

[0141] 根据本发明,至少两个竖直管道的底端通过两个水平管道104-1和104-2彼此连接。两个水平管道104-1和104-2通过具有与主要路径不同的输运时间(transit time)的两个替代的路径连接同一环管的两个点。所图解的反应器100设置有连接到两个水平管道104-1和104-2的一个管道104-1的三个沉降腿109。将理解,尽管环管反应器100被图解为在两个水平管道之一上具有三个沉降腿109,但所述环管反应器100可在所述两个水平管道的

至少一个上或在所述两个水平管道的两个上装备有一个或多个沉降腿。随着聚合进行,聚合物淤浆积聚在这些沉降腿109中。沉降腿109设置有隔离阀110。这些阀110在正常条件下是打开的且可被关闭例如以使沉降腿109脱离运行。此外,沉降腿设置有产物取出或排放阀111。排放阀111可为任何类型的阀,当其完全打开时,其可容许聚合物淤浆的连续的或周期性的排放。通过闪蒸管线113将沉降在沉降腿109中的聚合物淤浆移到产物收取区(未示出),或者,例如移到如上所述的第二环管反应器(未示出)。

[0142] 下列非限制性实施例说明本发明。

[0143] 实施例

[0144] 实施例1:

[0145] 通过将乙烯单体、催化剂、己烯共聚单体、氢气和异丁烷稀释剂进料到单淤浆环管反应器而制备聚乙烯。环管反应器包括反应器管道系统的4个竖直管道、2个上部水平段和2个下部水平段,其通过连接件例如肘管(弯头,elbow)首尾相连以形成完整的环管。所述反应器的展开长度约为250m。管道段的竖直部分设置有热量夹套。通过由马达驱动的叶轮使聚合物淤浆循环。所述水平段之一设置有4个沉降腿。

[0146] 在该实施例中,所期望的效果通过如下获得:将聚乙烯淤浆的循环速度从在所述环管反应器的剩余部分中的9m/s降低到在所述沉降腿部分中的5m/s。该速度降低通过如下实现:将所述反应器内径从在所述反应器的剩余部分中的56.0cm增加到在所述沉降腿部分中的75.0cm。在所述沉降腿区域中的分层的流动物中的最大固体物浓度,因此在进入所述沉降腿的淤浆中的浓度,达到55重量%,而在剩余反应器部分中的固体物浓度为47重量%。

[0147] 实施例2:

[0148] 通过将乙烯单体、催化剂、己烯共聚单体、氢气和异丁烷稀释剂进料到单淤浆环管反应器而制备聚乙烯。所述环管反应器包括反应器管道系统的4个竖直管道、2个上部水平段和3个下部水平段,其通过连接件例如肘管首尾相连以形成完整的环管。两个竖直管道的底端通过两个各自设置有3个沉降腿的水平管道彼此连接。管道段的竖直部分设置有热量夹套。通过由马达驱动的叶轮使聚合物淤浆循环。

[0149] 所期望的效果通过如下获得:将聚乙烯淤浆的循环速度从在环管反应器的所有部分中的9.5m/s降低到在所述沉降腿部分中的5.5m/s,同时保持在所述反应器的剩余部分中的9.5m/s。该速度降低通过如下实现:将在沉降腿部分中的流动物分流到2个水平部分(两个都装备有沉降腿)中,并将所述反应器内径从在所述反应器的剩余部分中的48.1cm降低到在所述两个沉降腿部分中的44.7cm。在沉降腿区域中的分层的流动物中的最大固体物浓度,因此在进入沉降腿的淤浆中的浓度达到57重量%,而在剩余反应器部分中的固体物浓度为49重量%。

[0150] 另外,之前提到的两个水平部分的每一个装备有3个沉降腿,提供总共6个沉降腿,以与在具有4个竖直管道的现有技术单环管反应中的4个沉降腿进行比较。

[0151] 尽管已参照本发明的一些优选的形式相当详细地描述了本发明,但其它形式是可能的。因此,所附权利要求的精神和范围不应限于本文中描述的优选形式。

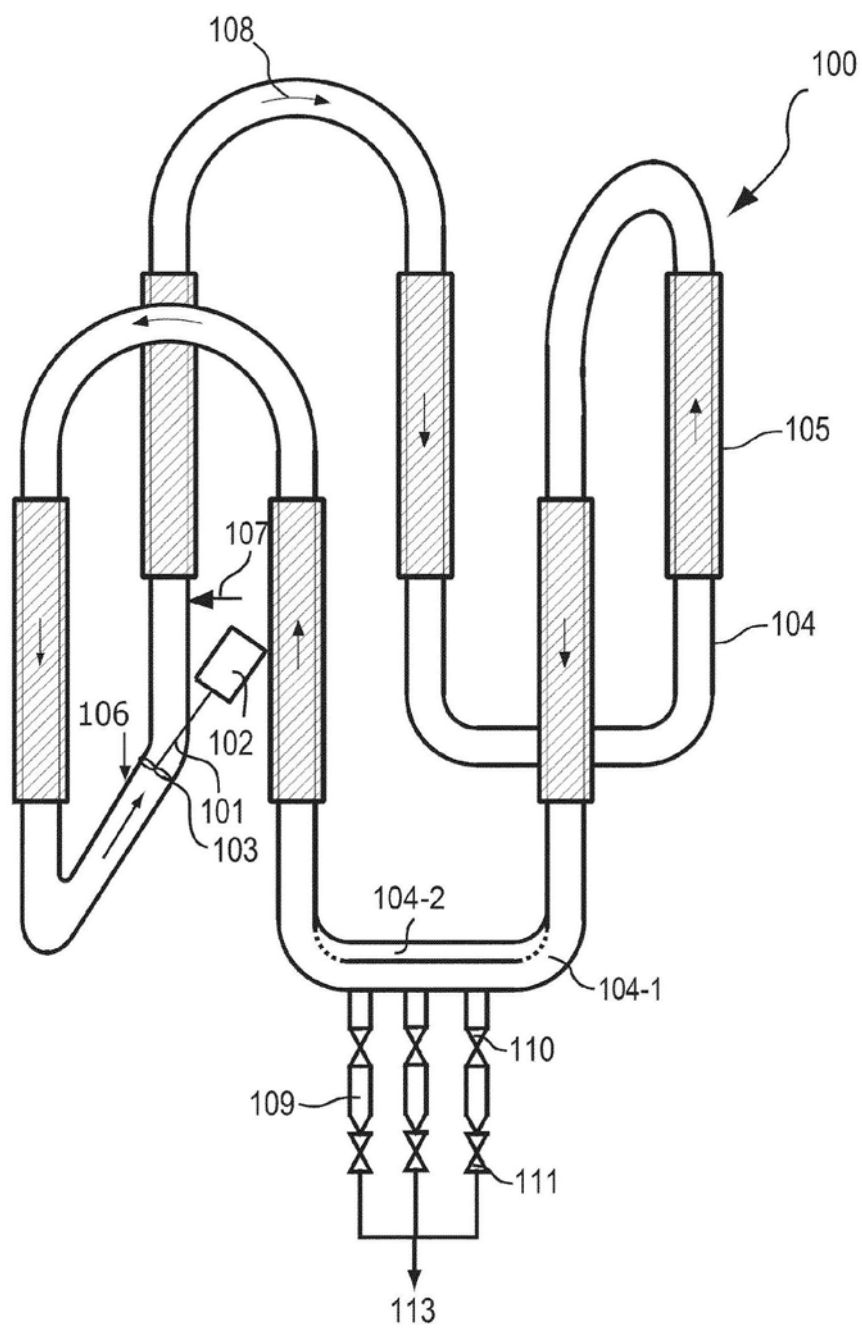


图1