



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105008413 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201480005644.8

M.里切特 P.怀尔德里安

(22)申请日 2014.01.21

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

11105

申请公布号 CN 105008413 A

代理人 宋莉

(43)申请公布日 2015.10.28

(51)Int.Cl.

C08F 10/00(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 2/14(2006.01)

13152258.3 2013.01.22 EP

C08F 2/01(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.22

(56)对比文件

CN 101842398 A, 2010.09.22,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101410176 A, 2009.04.15,

PCT/EP2014/051143 2014.01.21

CN 101360556 A, 2009.02.04,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 1918193 A, 2007.02.21,

W02014/114645 EN 2014.07.31

CN 1918186 A, 2007.02.21,

(73)专利权人 道达尔研究技术弗吕公司

EP 1918308 A1, 2008.05.07,

地址 比利时瑟内夫

US 20040192861 A1, 2004.09.30,

(72)发明人 L.福阿格 A.霍雷 G.诺韦莱特斯

US 6420497 B1, 2002.07.16,

R.坦赫 J.詹森斯 S.比克莱斯

审查员 祝鹏

权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

淤浆，和其中，所述一个或多个沉降腿的各出口通过至少一个设置有压力控制装置的导管连接至所述收取部分，和其中通过操作所述压力控制装置控制所述环管反应器中的压力。

具有连续排放的烯烃聚合工艺

(57)摘要

本发明涉及在至少一个设置有一个或多个沉降腿的淤浆环管反应器中制备聚烯烃的工艺，其包含如下步骤：-将一种或多种烯烃反应物、稀释剂、聚合催化剂和任选的成分引入到所述环管反应器中并且同时使所述烯烃反应物、稀释剂和聚合催化剂在所述环管反应器中循环；-使所述一种或多种烯烃反应物聚合以产生包含液体稀释剂和固体烯烃聚烯烃颗粒的聚合物淤浆；-经由所述一个或多个沉降腿从所述反应器连续地排出包含聚烯烃颗粒和稀释剂的聚烯烃淤浆并且将所述排出的固体烯烃聚合物颗粒从所述环管反应器输送至收取部分；其中，各沉降腿具有连接至所述反应器的入口和连接至所述收取部分的出口，和其中至少一个沉降腿是连续打开的，容许从所述环管反应器连续排出所述聚烯烃

B

105008413

CN

1. 在至少一个设置有一个或多个沉降腿的淤浆环管反应器中制备聚烯烃的工艺，其包含如下步骤：

-将一种或多种烯烃反应物、稀释剂、聚合催化剂和任选的成分引入到所述环管反应器中并且同时使所述烯烃反应物、稀释剂和聚合催化剂在所述环管反应器中循环；

-使所述一种或多种烯烃反应物聚合以产生包含液体稀释剂和固体烯烃聚烯烃颗粒的聚合物淤浆；

-经由所述一个或多个沉降腿从所述反应器连续地排出包含聚烯烃颗粒和稀释剂的聚烯烃淤浆并且将所述排出的固体烯烃聚合物颗粒从所述环管反应器输送至收取部分；

其中

各沉降腿具有连接至所述反应器的入口和连接至所述收取部分的出口，和其中至少一个沉降腿是连续打开的，容许从所述环管反应器连续排出所述聚烯烃淤浆，和

其中

所述一个或多个沉降腿的各出口通过至少一个设置有压力控制装置的导管连接至所述收取部分，和其中通过操作所述压力控制装置控制所述环管反应器中的压力。

2. 根据权利要求1的工艺，特征在于所述沉降腿的各入口通过连接至所述至少一个环管反应器的一个排放导管连接至所述反应器。

3. 根据权利要求2的工艺，其中在各沉降腿中和/或在各排放导管中提供至少一个冲洗系统。

4. 根据权利要求1-3任一项的工艺，其包含周期性地增大所述压力控制装置的打开。

5. 根据权利要求1-3任一项的工艺，特征在于所述沉降腿的各入口通过一个设置有散装物料阀的排放导管连接至所述反应器和连续打开的沉降腿是其入口散装物料阀被打开的沉降腿。

6. 根据权利要求1-3任一项的工艺，其中所述环管反应器设置有两个或更多个沉降腿。

7. 根据权利要求6的工艺，其中至少两个沉降腿是连续打开的，容许从所述环管反应器连续排出所述淤浆。

8. 根据权利要求1-3任一项的工艺，其中所述工艺进一步包含连续地监测来自所述一个或多个沉降腿的流量的步骤，其中监测的所述流量选自进入到所述收取部分中的反应物的流量、进入到所述收取部分中的稀释剂的流量、进入到收取部分中的聚合物固体的流量、输送到收取部分中的总流量、以及其组合。

9. 根据权利要求1-3任一项的工艺，其中所述工艺进一步包含控制连续打开的沉降腿的数目的步骤。

10. 根据权利要求9的工艺，其中所述控制连续打开的沉降腿的数目的步骤包含监测选自如下的一个或多个参数：输送到收取部分中的聚合物固体和反应物之间的比率、输送到收取部分中的聚合物固体和稀释剂之间的比率、聚合物固体在各沉降腿中的停留时间、以及其组合。

11. 根据权利要求10的工艺，其中所述监测是连续监测。

12. 根据权利要求9的工艺，其中所述控制连续打开的沉降腿的数目的步骤包含如下的一个或多个：

ii) 当如下时增加连续打开的沉降腿的数目：

- 输送到所述收取部分中的聚合物固体和反应物之间的比率低于第一预定值;和/或
 - 输送到所述收取部分中的聚合物固体和稀释剂之间的比率低于第一预定值;和/或
 - 聚合物固体在所述沉降腿中的停留时间低于第一预定值;
- iii)当如下时减少连续打开的沉降腿的数目:
- 输送到所述收取部分中的聚合物固体和反应物之间的比率高于第二预定值;和/或
 - 输送到所述收取部分中的聚合物固体和稀释剂之间的比率高于第二预定值;和/或
 - 聚合物固体在所述沉降腿中的停留时间高于第二预定值。

13.根据权利要求4的工艺,特征在于至少两个沉降腿是连续打开的,容许从所述环管反应器连续排出所述淤浆,和所述工艺进一步包含控制在连续打开的沉降腿之间的流量分布的步骤。

14.根据权利要求13的工艺,特征在于所述控制在连续打开的沉降腿之间的流量分布的步骤包含:

i)监测来自各沉降腿的流量,其中监测的所述流量选自进入到所述收取部分中的反应物的流量、进入到所述收取部分中的稀释剂的流量、进入到收取部分中的聚合物固体的流量、从各沉降腿输送到收取部分中的总流量、以及其组合;和

ii)调节至少一个沉降腿的监测的流量,所述沉降腿的出口设置有阀,所述阀是连续打开的并且其中使用所述阀调节所述沉降腿的所述流量。

15.根据权利要求1-3任一项的工艺,所述环管反应器为单环管反应器。

16.根据权利要求1-3任一项的工艺,所述环管反应器为包含串联连接的至少两个环管反应器的环管反应器的最后一个反应器。

17.根据权利要求1-3任一项的工艺,其中所述烯烃为乙烯。

18.根据权利要求14的工艺,其中所述监测来自各沉降腿的流量是连续地进行的。

具有连续排放的烯烃聚合工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及在从用于烯烃淤浆聚合的反应器移除聚合物淤浆方面的改进。

背景技术

[0002] 烯烃聚合例如乙烯聚合常常在环管反应器中使用单体、稀释剂和任选的催化剂和任选地使用共聚单体实施。所述聚合通常在淤浆条件下进行，其中产物通常由固体颗粒构成并且悬浮在稀释剂中。用泵使反应器的淤浆内容物连续地循环以维持聚合物固体颗粒在液体稀释剂中的有效悬浮，产物经常通过通常基于间歇原理操作的沉降腿取出(take off)以收取产物。利用在沉降腿中的沉降以提高最终作为产物淤浆收取的淤浆的固体浓度。产物进一步地被输送至另一反应器或者通过闪蒸管线被排放(discharge)至闪蒸罐，在其中大部分的稀释剂和未反应单体被闪蒸出来并且被再循环。将聚合物颗粒干燥，可加入添加剂并且最终将聚合物挤出和造粒。

[0003] 然而，在这些聚合工艺中，沉降腿确实存在一些问题。它们表现为将“间歇”或“不连续的”技术强加于基础的连续工艺上。每次沉降腿达到其中其“排放”或“放出(fire)”积聚的聚合物淤浆的阶段时，其导致对环管反应器中的压力的干扰，由此所述压力未被保持恒定。环管反应器中的压力波动可大于1巴。在非常高的单体浓度下，这样的压力波动可产生若干问题，例如，可在循环泵的操作中导致麻烦的气泡的产生。它们也可在反应器压力的控制线路(控制规划, control scheme)方面引起扰动。

[0004] 已知多种替代的产物移除技术。EP 0891990描述了如下的烯烃聚合工艺：其中通过连续产物取出、更具体地通过设置在反应器上的伸长的中空附件收取产物淤浆，其中，所述中空附件与加热的闪蒸管线直接流体连通，并且因此适合于产物淤浆的连续移除。

[0005] 然而，上述设备和工艺具有如下缺点：从反应器排放的悬浮液仍然含有大量的稀释剂和大量的其它反应物例如单体，于是必须将其从聚合物颗粒分离和对其进行处理以将它再用于反应器中。上述设备和工艺的另一缺点是在阶段或者反应开动期间或者在对反应器的正常行为中的大的停顿(disruption)(例如进料物流之一的突然中断)的响应方面它们缺乏灵活性。此外，聚合物淤浆从环管反应器的排放的可靠性不够高。

[0006] 因此，本发明的一个目的是提供发生在环管反应器中的聚合工艺，其中从所述环管反应器高效且连续地移除聚合物淤浆。更具体地，本发明的一个目的是优化在沉降腿中的停留时间。本发明的另一目的是改善烯烃聚合物、反应物和稀释剂的分离的效率。本发明的进一步目的是改善聚合工艺的操作性和可靠性。

发明内容

[0007] 这些当前目的通过根据本发明的工艺实现。

[0008] 本发明涉及在至少一个设置有一个或多个沉降腿的淤浆环管反应器中制备聚烯烃的工艺，其包含如下步骤：

[0009] -将一种或多种烯烃反应物、稀释剂、聚合催化剂和任选的成分引入到所述环管反

应器中并且同时使所述烯烃反应物、稀释剂和聚合催化剂在所述环管反应器中循环；

[0010] -使所述一种或多种烯烃反应物聚合以产生包含液体稀释剂和固体烯烃聚烯烃颗粒的聚合物淤浆；

[0011] -经由所述一个或多个沉降腿从所述反应器连续地排出(withdraw)包含聚烯烃颗粒和稀释剂的聚烯烃淤浆并且将所述排出的固体烯烃聚合物颗粒从所述环管反应器输送至收取部分；

[0012] 其中

[0013] 各沉降腿具有连接至所述反应器的入口和连接至所述收取部分的出口,和其中至少一个沉降腿是连续打开的,容许从所述环管反应器连续排出所述聚烯烃淤浆,和

[0014] 其中

[0015] 所述一个或多个沉降腿的各出口通过至少一个设置有压力控制装置的导管连接至所述收取部分,和其中通过操作所述压力控制装置控制所述环管反应器中的压力。

[0016] 令人惊讶地,本发明人已经发现,根据本发明的工艺通过避免聚合物停滞和优化在沉降腿中的停留时间而改善了操作性/可靠性。此外,根据本发明的工艺通过使输送至收取部分的反应物/稀释剂的量最少化而进一步改善聚合物/反应物/稀释剂分离的效率,并且降低了已知工艺的复杂性。

[0017] 根据本发明的工艺不需要取出点位于反应器中的特定位置处或者具有复杂形状,并且不需要延伸到循环路径中。

[0018] 从作为实例来说明本发明原理的以下具体描述和附图,本发明的以上和其它特性、特征和优点将变得明晰。

附图说明

[0019] 图1表示单环管聚合反应器的示意性透视图。

[0020] 图2表示突出了设置在沉降腿出口上的反应器压力控制阀的单环管聚合反应器的示意图。

[0021] 图3表示双环管聚合反应器的示意性透视图。

具体实施方式

[0022] 应理解,本发明不限于所描述的特定工艺、组分(部件)、或装置,因为这样的方法、组分(部件)、和装置当然可变化。还应理解,本文中所使用的术语不意图限制性的,因为本发明的范围将仅由所附权利要求限制。

[0023] 如本文中使用的,单数形式“一个(种)(a,an)”和“该(所述)”包括单数个和复数个指示物两者,除非上下文清楚地另有规定。

[0024] 如本文中使用的术语“包含”和“由...组成(comprised of)”是与“包括”或者“含(有)”同义的,并且是包容性的或者开放式的并且不排除另外的、未列举的成员、要素或方法步骤。术语“包含”和“由...组成”也包括术语“由...构成(consisting of)”。

[0025] 通过端点进行的数值范围的列举包括囊括在相应范围内的所有数目和分数、以及所列举的端点。

[0026] 除非另有定义,在公开本发明中使用的所有术语,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通常理解的含义。作为进一步指引,对于在说明书中使用的术语的定义是为了更好地领会本发明的教导而包括的。

[0027] 在整个本说明书中提及“一种(one)实施方式”或“一个(an)实施方式”意味着关于该实施方式所描述的具体特征、结构或特性包括在本发明的至少一种实施方式中。因此,在整个本说明书中在各种位置处出现短语“在一种实施方式中”或“在一个实施方式中”不一定全部涉及相同的实施方式,但是可以涉及相同的实施方式。此外,所述具体的特征、结构或者特性可在一种或多种实施方式中以如本领域技术人员从本公开内容明晰的任何合适的方式组合。此外,虽然本文中描述的一些实施方式包括了在其它实施方式中包括的一些特征但是没有包括在其它实施方式中包括的其它特征,但是如本领域技术人员将理解的,不同实施方式的特征的组合意欲在本发明的范围内,并且形成不同的实施方式。例如,在所附权利要求中,任意所要求保护的实施方式可以任意组合使用。

[0028] 本发明涉及在环管反应器中利用稀释剂产生聚合物和稀释剂的产物淤浆的烯烃聚合工艺的改进。本发明更具体地涉及其中从环管反应器连续地排放聚合物的产物淤浆的用于生产聚合物的聚合工艺。

[0029] 本发明适用于产生如下流出物的任何工艺:其包含悬浮在包含稀释剂和未反应单体的液体介质中的粒状聚合物固体的淤浆。这样的反应工艺包括本领域中已知为颗粒形式聚合的那些。

[0030] 聚烯烃聚合包含将包括烯烃单体、任选的一种或多种共聚单体、任选的氢气、稀释剂、催化剂、任选的助催化剂或活化剂的反应物进料至环管反应器。

[0031] 如本文中使用的,术语“环管反应器”指的是用于生产聚烯烃、优选聚乙烯或聚丙烯的闭合回路管状聚合反应器。所述环管反应器包含互连管道,从而限定聚烯烃淤浆的连续流动路径。

[0032] 各环管反应器包含:至少两个竖直管道、至少一个上部段反应器管路、至少一个下部段反应器管路,其通过接头首尾相接合以形成完整的环管;一个或多个进料管线;一个或多个出口;每个管道一个或多个冷却夹套;和一个泵;从而限定聚合物淤浆的连续流动路径。管道段的竖直部分优选地设置有冷却夹套。聚合热可通过在反应器的这些夹套中循环的冷却水被带走。反应器优选地以满液模式操作。

[0033] 在一个实施方式中,所述工艺中的环管反应器为单环管反应器。在另一实施方式中,所述环管反应器为包含串联连接的至少两个环管反应器的环管反应器系统的最后一个反应器。

[0034] 本工艺包含以下步骤:

[0035] -将一种或多种烯烃反应物、稀释剂、聚合催化剂和任选的成分引入到所述环管反应器中并且同时使所述烯烃反应物、稀释剂和聚合催化剂在所述环管反应器中循环;

[0036] -使所述一种或多种烯烃反应物聚合以产生包含液体稀释剂和固体烯烃聚烯烃颗粒的聚合物淤浆;

[0037] -经由所述一个或多个沉降腿从所述反应器连续地排出包含聚烯烃颗粒和稀释剂的聚烯烃淤浆并且将所述排出的固体烯烃聚合物颗粒从所述环管反应器输送至收取部分;

[0038] 其中

[0039] 各沉降腿具有连接至所述反应器的入口和连接至所述收取部分的出口,和其中至

少一个沉降腿是连续打开的,容许从所述环管反应器连续排出所述聚烯烃淤浆,和

[0040] 其中

[0041] 所述一个或多个沉降腿的各出口通过至少一个设置有压力控制装置的导管连接至所述收取部分,和其中通过操作所述压力控制装置控制所述环管反应器中的压力。

[0042] 优选地,通过操作所述压力控制装置和通过控制连续打开的沉降腿的数目控制所述环管反应器中的压力。

[0043] 在一个实施方式中,所述沉降腿的各入口通过连接至所述至少一个环管反应器的一个排放导管连接至所述反应器。

[0044] 在一个实施方式中,在各沉降腿中设置至少一个冲洗系统。在一个实施方式中,在各排放导管中设置至少一个冲洗系统。在一个实施方式中,在各沉降腿中和/或在各排放导管中设置至少一个冲洗系统。

[0045] 例如冲洗系统可为异丁烷冲洗系统,优选地以在所述沉降腿停止使用时提供冲洗。在另一实例中,在连续打开的沉降腿的压力控制装置为部分地打开的情况下,所述冲洗系统也包括其中将压力控制装置以规定的频率完全地打开规定的时间的情形。这是为了防止任何堵塞以保证连续排放而进行的。

[0046] 在一个实施方式中,两个沉降腿通过一个设置有压力控制装置的导管连接至所述收取部分,所述导管连接至两个沉降腿的出口。

[0047] 在一个实施方式中,所述工艺包含如下步骤:周期性地增大所述压力控制装置的打开(开口,打开程度,opening)。

[0048] 在一个实施方式中,所述压力控制装置的增大的打开周期性地每1-5个小时进行持续1-3秒;优选地所述压力控制装置的周期性地增大的打开每2小时进行1秒。

[0049] 根据本发明,至少一个沉降腿是连续打开的,容许从所述环管反应器连续排出所述淤浆。

[0050] 在一个实施方式中,至少一个连续打开的沉降腿由于所述压力控制装置和其设置而具有可变的流速(flow rate)。

[0051] 在一个实施方式中,所述环管反应器设置有两个或更多个沉降腿。

[0052] 在一个实施方式中,至少两个沉降腿是连续打开的,容许从所述环管反应器连续排出所述淤浆。

[0053] 所产生的聚合物淤浆可经由一个或多个沉降腿、更特别地经由至少一个连续打开的沉降腿连续地排放至连接至所述收取部分的设置有压力控制装置的导管。

[0054] 如本文中使用的,术语“连续打开的沉降腿”指的是这样的沉降腿:其在使用时是连续打开的以容许连续地从环管反应器排放和从沉降腿排放出去,并且仅在其停止使用时关闭。

[0055] 在本发明的一个实施方式中,所述工艺可进一步包含连续地监测来自所述一个或多个沉降腿的流量(flow)的步骤,其中监测的所述流量选自进入到所述收取部分中的反应物的流量、进入到所述收取部分中的稀释剂的流量、进入到收取部分中的聚合物固体的流量、输送到收取部分中的总流量、以及其组合。

[0056] 在一个实施方式中,所述工艺进一步包含控制连续打开的沉降腿的数目的步骤,优选地所述控制连续打开的沉降腿的数目的步骤包含监测选自如下的一个或多个参数:输

送到收取部分中的聚合物固体和反应物之间的比率、输送到收取部分中的聚合物固体和稀释剂之间的比率、聚合物固体在各沉降腿中的停留时间、以及其组合。例如，所监测的比率是聚合物固体与稀释剂和反应物两者之间的比率。优选地，所述监测为连续监测。

[0057] 在一个实施方式中，所述控制连续打开的沉降腿的数目的步骤包含如下的一或多个：

[0058] i) 当如下时增加连续打开的沉降腿的数目：

[0059] - 输送到所述收取部分中的聚合物固体和反应物之间的比率低于第一预定值；和/或

[0060] - 输送到所述收取部分中的聚合物固体和稀释剂之间的比率低于第一预定值；和/或

[0061] - 聚合物固体在所述沉降腿中的停留时间低于第一预定值；

[0062] ii) 当如下时减少连续打开的沉降腿的数目：

[0063] - 输送到所述收取部分中的聚合物固体和反应物之间的比率高于第二预定值；和/或

[0064] - 输送到所述收取部分中的聚合物固体和稀释剂之间的比率高于第二预定值；和/或

[0065] - 聚合物固体在所述沉降腿中的停留时间高于第二预定值。

[0066] 对于选自如下的一个或多个参数，第一和第二预定值可为相同的或不同的：输送到所述收取部分中的聚合物固体和反应物之间的比率、输送到所述收取部分中的聚合物固体和稀释剂之间的比率、聚合物固体在所述沉降腿中的停留时间、以及其组合。当第一和第二预定值不同时，定义其中将限定数目的沉降腿连续打开的工作窗口。当第一预定值与第二预定值相同时，如下是优选的：在预定时间之后和如果所监测的参数变化被保持时，进行连续打开的沉降腿的数目的改变。或者任何其它控制线路来保证所选择参数的精确且可靠的控制。

[0067] 在一个实施方式中，至少两个沉降腿是连续打开的，容许从所述环管反应器连续排出所述淤浆，和所述工艺进一步包含控制在连续打开的沉降腿之间的流量分布的步骤。

[0068] 优选地，所述控制在连续打开的沉降腿之间的流量分布的步骤包含：

[0069] i) 监测来自各沉降腿的流量，其中监测的所述流量选自进入到所述收取部分中的反应物的流量、进入到所述收取部分中的稀释剂的流量、进入到所述收取部分中的聚合物固体的流量、从各沉降腿输送到收取部分中的总流量、以及其组合，优选地所述监测连续地进行；和

[0070] ii) 调节至少一个沉降腿的监测的流量，所述沉降腿的出口设置有这样的阀：其是连续打开的并且其中使用所述阀调节所述沉降腿的所述流量。

[0071] 本工艺适用于单环管反应器、串联连接的双环管反应器以及多环管反应器。所述连续排放在串联的最后一个环管反应器中进行。在一个实施方式中，如果所述工艺在单环管反应器中进行，则至少一个连续打开的沉降腿在该环管反应器内。在另一实施方式中，所述工艺在双环管反应器中进行；至少一个连续打开的沉降腿位于第二/后续环管反应器中。在另一实施方式中，当所述工艺在串联连接的多环管反应器中进行时，至少一个连续打开的沉降腿位于串联的最后一个环管反应器处。

[0072] 通过将至少一个沉降腿保持为连续打开的,结合所述压力控制装置中的设置,实现了反应器中理想的压力条件。因此,由反应器中的压力变化导致的反应条件的波动被最小化和甚至可被避免。

[0073] 在一个实施方式中,根据本发明的工艺包含如下步骤:经由通过至少一个连续打开的沉降腿连续地排放,保持将聚合物淤浆从所述反应器连续排放出来。

[0074] 根据本发明的工艺提供相对于现有技术的若干优点,包括:容许环管反应器稳定的压力分布曲线(profile)或者如果使用双或多环管反应器,容许串联的最后一个环管反应器稳定的压力分布曲线。本发明还使得能够在聚合工艺期间在反应器中建立无波动的反应条件。更具体地,根据本发明的工艺容许将反应器中的压力保持在某一值处和在聚合反应器中避免压力波动。此外,本发明通过避免聚合物停滞而改善操作性以及可靠性,和优化在沉降腿中的最优化的停留时间。本发明还通过使输送至收取部分的反应物和稀释剂的量最少化而改善关于聚合物、反应物和稀释剂的分离的效率,并且降低了整个工艺的复杂性。此外,本发明不需要在反应器中的特定位置处的特定取出点并且因此,该工艺的总体效力提高。

[0075] 更具体地,本发明涉及用于制造粒状烯烃聚合物的聚合工艺,其包含:将烯烃例如C₂–C₈烯烃在包含待聚合单体的稀释剂中催化聚合,聚合淤浆在起始材料被进料至其且形成的聚合物被从其移除的环管反应器中循环。合适单体的实例包括但不限于每个分子具有2–8个碳原子的那些,例如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、丁二烯、异戊二烯、1–己烯等。

[0076] 优选地,将聚烯烃组合物在高于熔融温度的温度下加工,即,将它们熔融加工。聚合反应可在50–120°C的温度下、优选在70–115°C的温度下、更优选在75–110°C的温度下,和在20–100巴的压力下、优选在30–50巴的压力下、更优选在37–45巴的压力下实施。

[0077] 在一个优选实施方式中,本发明特别适合用于乙烯在异丁烷稀释剂中的聚合。合适的乙烯聚合包括但不限于乙烯的均聚,乙烯与更高的1–烯烃共聚单体例如1–丁烯、1–戊烯、1–己烯、1–辛烯或1–癸烯的共聚。在本发明的一个实施方式中,所述共聚单体为1–己烯。

[0078] 烯烃例如乙烯在液体稀释剂中在催化剂、任选的助催化剂、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,从而产生聚合淤浆。

[0079] 如本文中使用的,术语“聚合淤浆”、“聚烯烃淤浆”、“淤浆”、或者“聚合物淤浆”实质上指的是至少包括聚合物固体颗粒和液相的多相组合物,所述液相为连续相。所述固体包括催化剂和聚合的烯烃,例如聚乙烯。所述液体包括惰性稀释剂,例如异丁烷,其具有溶解的单体例如乙烯和任选的一种或多种共聚单体、分子量调节剂例如氢气、抗静电剂、防垢剂、清除剂和其它操作助剂。

[0080] 合适的“烯烃聚合”包括但不限于烯烃的均聚或者烯烃单体和至少一种烯烃共聚单体的共聚。术语“均聚物”指的是通过将烯烃单体在没有共聚单体存在的情况下连接而制造的聚合物。术语“共聚物”指的是通过在相同的聚合物链中连接两种不同类型的单体而制造的聚合物。

[0081] 当使用串联连接的至少两个环管反应器来制备聚烯烃时,可制备单峰或多峰聚烯烃。

[0082] 术语“单峰聚烯烃”或“具有单峰分子量分布的聚烯烃”指的是在它们的分子量分布曲线中具有一个极大值的聚烯烃,所述曲线也定义为单峰性分布曲线。术语“具有双峰分

子量分布的聚烯烃”或“双峰聚烯烃”指的是具有这样的分布曲线的聚烯烃：其为两个单峰性分子量分布曲线之和。术语“多峰”指的是具有两个或更多个有区别的、但是可能重叠的各自具有不同重均分子量的聚烯烃大分子群的聚烯烃的“多峰分子量分布”。术语“具有多峰分子量分布的聚烯烃”或者“多峰”聚烯烃指的是具有这样的分布曲线的聚烯烃：其为至少两个、优选超过两个单峰性分布曲线之和。术语“单峰聚乙烯”或“具有单峰分子量分布的聚乙烯”指的是在它们的分子量分布曲线中具有一个极大值的聚乙烯，所述曲线也定义为单峰性分布曲线。术语“具有多峰分子量分布的聚乙烯”或者“多峰”聚乙烯产物指的是具有这样的分布曲线的聚乙烯：其为至少两个、优选超过两个单峰性分布曲线之和。

[0083] 合适的稀释剂(与溶剂或单体相对的)是本领域中公知的并且包括在反应条件下为惰性的或者至少基本上惰性的和液态的烃。合适的烃包括异丁烷、正丁烷、丙烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、异己烷和正己烷，其中优选异丁烷。

[0084] 合适的催化剂是本领域中公知的。合适的催化剂的实例包括但不限于：铬氧化物例如负载于二氧化硅上的那些；有机金属催化剂，包括本领域中称作“齐格勒”或者“齐格勒-纳塔”催化剂、茂金属催化剂等的那些。如本文中使用的术语“助催化剂”指的是可与催化剂一道使用以改善聚合工艺期间催化剂的活性的材料。在一些实施方式中，所述至少一种聚烯烃是在选自包含如下的组的催化剂的存在下制备的：茂金属催化剂、铬催化剂、和齐格勒-纳塔催化剂。

[0085] 术语“齐格勒-纳塔催化剂”或者“ZN催化剂”指的是具有通式 M^1X_v 的催化剂，其中 M^1 为选自元素周期表第IV到VII族的过渡金属化合物，其中X为卤素，和其中v为所述金属的化合价。优选地， M^1 为第IV族、第V族或第VI族金属，更优选钛、铬或钒和最优先钛。优选地，X为氯或溴，且最优先氯。所述过渡金属化合物的说明性实例包含但不限于 $TiCl_3$ 和 $TiCl_4$ 。用于本发明中的合适的ZN催化剂描述于US6930071和US6864207中，将其引入本文作为参考。

[0086] 术语“茂金属催化剂”在本文中用于描述由与一个(种)或多个(种)配体键合的金属原子构成的任何过渡金属络合物。所述茂金属催化剂为周期表第4族过渡金属例如钛、锆、铪等的化合物并且具有拥有如下的配位结构：金属化合物和由环戊二烯基、茚基、芴基或它们的衍生物的一种或两种基团组成的(composed of)配体。取决于期望的聚合物，可改变茂金属的结构和几何形状以适应于制造商的特定需要。茂金属包含单金属位点，其容许聚合物的文化和分子量分布的更多控制。单体插入所述金属和聚合物生长链之间。

[0087] 在一个实施方式中，所述茂金属催化剂具有通式(I)或(II)：

[0088] $(Ar)_2MQ_2$ (I)；或

[0089] $R^1(Ar)_2MQ_2$ (II)

[0090] 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；

[0091] 其中所述根据式(I)或(II)的茂金属具有与M结合的可彼此相同或不同的两个Ar；

[0092] 其中Ar为芳族环、基团或部分和其中各Ar独立地选自由如下构成的组：环戊二烯基、茚基、四氢茚基或芴基，其中所述基团各自任选地可被一个或多个取代基取代，所述取代基各自独立地选自由如下构成的组：卤素；氢甲硅烷基； SiR^2_3 基团，其中 R^2 为具有1-20个碳原子的烃基；和具有1-20个碳原子的烃基，其中所述烃基任选地含有一个或多个选自包含如下的组的原子：B、Si、S、O、F、Cl和P；和

[0093] 其中M为选自由如下构成的组的过渡金属:钛、锆、铪和钒;且优选为锆;

[0094] 其中各Q独立地选自由如下构成的组:卤素;具有1-20个碳原子的烃氧基;和具有1-20个碳原子的烃基,其中所述烃基任选地含有一个或多个选自包含如下的组的原子:B、Si、S、O、F、Cl和P;和

[0095] 其中R¹为桥接两个Ar基团的二价基团或部分并且选自由如下构成的组:C₁-C₂₀亚烷基、锗、硅、硅氧烷、烷基膦和胺,和其中所述R¹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由如下构成的组:卤素;氢甲硅烷基;SiR³₃基团,其中R³为具有1-20个碳原子的烃基;和具有1-20个碳原子的烃基,其中所述烃基任选地含有一个或多个选自包含如下的组的原子:B、Si、S、O、F、Cl和P。

[0096] 如本文中使用的术语“具有1-20个碳原子的烃基”意图是指选自包含如下的组的部分: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,或其任意组合。示例性的烃基为甲基、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,和在这些卤素原子之中,优选氟和氯。

[0097] 术语“具有1-20个碳原子的烃氧基”指的是具有式-O-R_a的基团,其中R_a为具有1-20个碳原子的烃基。优选的烃氧基为烷氧基。如本文中使用的术语“烷氧基”或“烷基氧基”指的是具有式-O-R_b的基团,其中R_b为烷基。合适的烷氧基的非限制性实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊基氧基、戌氧基、己基氧基、庚基氧基和辛基氧基。优选的烃氧基是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、和戊氧基。

[0098] 如本文中使用的,术语“烷基”(自身或者作为另一取代基的部分)指的是具有1个或更多个碳原子例如1-20个碳原子、例如1-12个碳原子、例如1-6个碳原子、例如1-4个碳原子、例如2-3个碳原子的通过碳-碳单键接合的直链或支链饱和烃基。当在本文中跟在碳原子之后使用下标时,该下标指的是所命名基团可含有的碳原子数。因此,例如,C₁₋₁₂烷基意味着1-12个碳原子的烷基。C₁₋₁₂烷基的实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和其链异构体、己基和其链异构体、庚基和其链异构体、辛基和其链异构体、壬基和其链异构体、癸基和其链异构体、十一烷基和其链异构体、十二烷基和其链异构体。

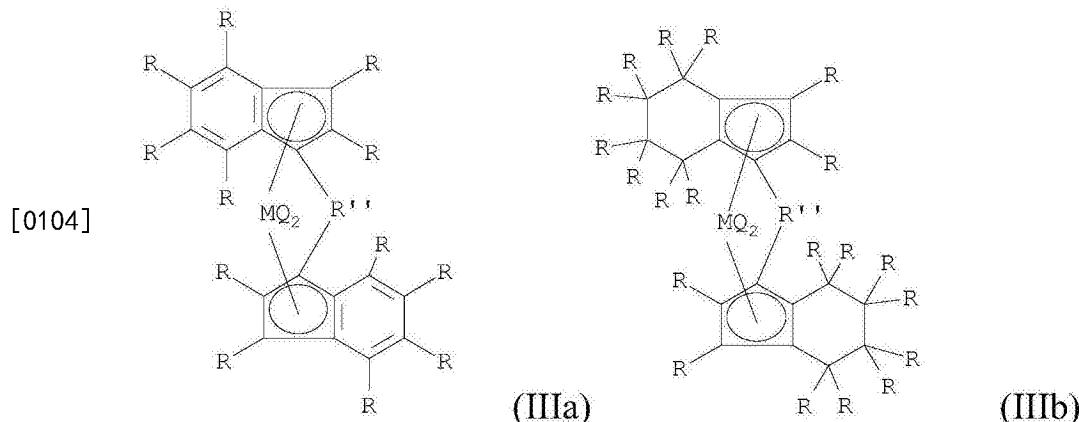
[0099] 如本文中使用的,术语“C₃₋₂₀环烷基”(自身或者作为另一取代基的部分)指的是含有3-20个碳原子的饱和或者部分饱和的环状烷基。C₃₋₂₀环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

[0100] 如本文中使用的,术语“C₆₋₂₀芳基”(自身或者作为另一取代基的部分)指的是这样的多不饱和的芳族烃基:其具有单个环(即苯基)或者多个芳族环,所述多个芳族环稠合在一起(例如萘)、或者共价连接,其典型地含有6-20个碳原子;其中至少一个环为芳族的。C₆₋₂₀芳基的实例包括苯基、萘基、茚满基、联苯基、或者1,2,3,4-四氢-萘基。

[0101] 术语“芳烷基”(作为基团或者基团的部分)指的是其中一个或多个氢原子被如本文中所定义的芳基代替的如本文中所定义的烷基。芳烷基的实例包括苄基、苯乙基、二苄基甲基、甲基苯基甲基、3-(2-萘基)-丁基等。

[0102] 如本文中使用的,术语“烷芳基”(自身或者作为另一取代基的部分)指的是其中一个或多个氢原子被如本文中所定义的烷基代替的如本文中所定义的芳基。

[0103] 优选地，所述聚合在包含桥接的双茚基和/或桥接的双四氢化茚基催化剂组分的茂金属的存在下实施。所述茂金属可选自下式(IIIa)或(IIIb)之一：



[0105] 其中各R相同或不同并且独立地选自氢或XR'v，其中X选自周期表第14族(优选碳)、氧或氮并且各R'相同或不同并且选自氢或者1-20个碳原子的烃基并且v+1为X的化合价，优选地R为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基；R''为在两个茚基或四氢化茚基之间的用于赋予立体刚性的结构桥，其包括C₁-C₄亚烷基，二烷基锗、硅或硅氧烷，或者烷基膦或胺基团；Q为具有1-20个碳原子的烃基或者卤素，优选地Q为F、Cl或Br；和M为周期表第4族过渡金属或者钒。

[0106] 各茚基或四氢茚基组分可在稠环的任一个的一个或多个位置处被R以彼此相同或不同的方式取代。各取代基是独立选择的。

[0107] 如果环戊二烯基环被取代，则其取代基一定不能体积大到影响烯烃单体与金属M的配位。环戊二烯基环上的任何取代基XR'v优选为甲基。更优选地，至少一个且最优选两个环戊二烯基环均是未取代的。

[0108] 在一个特别优选的实施方式中，所述茂金属包含桥接的未取代的双茚基和/或双四氢化茚基，即所有R为氢。茂金属催化剂的说明性实例包含但不限于双(环戊二烯基)二氯化锆(Cp_2ZrCl_2)、双(环戊二烯基)二氯化钛(Cp_2TiCl_2)、双(环戊二烯基)二氯化铪(Cp_2HfCl_2)、双(四氢茚基)二氯化锆、双(茚基)二氯化锆、和双(正丁基-环戊二烯基)二氯化锆；亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆、亚乙基双(1-茚基)二氯化锆、二甲基亚甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基-茚-1-基)二氯化锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(芴-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)](芴-9-基)二氯化锆。

[0109] 更优选地，所述茂金属包含桥接的未取代的双四氢茚基。最优选地所述茂金属为亚乙基-双(四氢茚基)二氯化锆或亚乙基-双(四氢茚基)二氟化锆。

[0110] 所述茂金属催化剂可设置在固体载体上。所述载体可为有机或无机的惰性固体，其与常规茂金属催化剂的任意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、氧化钍，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-氧化镁和二氧化硅-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。所述二氧化硅可为粒状的、附聚的、热解的或者其它形式。所述载体优选为二氧化硅化合物。在一个优选实施方式中，所述茂金属催化剂设置在固体载体、优选二

氧化硅载体上。

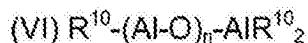
[0111] 在一个实施方式中,将所述催化剂在助催化剂的存在下使用。术语“助催化剂”是与术语“活化剂”可互换使用的,并且两术语均是指可与催化剂一道使用以改善聚合工艺期间催化剂的活性的材料。

[0112] 合适的助催化剂可为例如含铝的助催化剂、含硼的助催化剂等的化合物。

[0113] 含铝的助催化剂的实例包括二烷基或三烷基铝氧烷、二烷基或三烷基铝氧烷卤化物、以及其它。所述含铝的助催化剂的铝氧烷组分可选自甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、和异丁基铝氧烷。含硼的助催化剂的实例包括硼酸三苯甲基酯、氟化的硼烷、和硼酸苯铵、以及其它。合适的含硼的助催化剂也可包括三苯基碳⁶硼酸盐,例如,如EP 0427696中描述的四-五氟苯基-硼酸-三苯基碳⁶硼酸盐,或者如EP 0277004(第6页第30行-第7页第7行)中描述的通式[L'-H]+[B Ar₁Ar₂X₃X₄]-的那些。

[0114] 本发明的工艺中可使用的铝⁶烷(也称作铝氧烷)是本领域技术人员公知的并且优选地包括由下式表示的低聚的线型和/或环状的烷基铝⁶烷:

[0115] 对于低聚的线型铝⁶烷



[0116]



[0117] 和对于低聚的环状铝⁶烷



[0118]



[0119] 其中n为1-40、优选10-20,m为3-40、优选3-20,和R¹⁰为C1-C8烷基并且优选甲基。

[0120] 在一种实施方式中,所述铝氧烷为甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、或异丁基铝氧烷。

[0121] 在一个实施方式中,用于制备聚烯烃的催化剂为负载的茂金属-铝⁶烷催化剂,其包含结合在多孔二氧化硅载体上的茂金属和铝⁶烷。

[0122] 术语“铬催化剂”指的是通过将铬氧化物沉积在载体例如二氧化硅或者铝载体上而获得的催化剂。铬催化剂的说明性实例包含但不限于CrSiO₂或CrAl₂O₃。

[0123] 任选地,在聚合工艺中可使用其它活化剂。术语“活化剂”指的是可与催化剂一道使用以改善聚合工艺期间催化剂的活性的材料。活化剂的非限制性实例为有机铝化合物,其任选为卤化的,具有通式AlR¹¹R¹²R¹³或AlR¹¹R¹²Y²,其中R¹¹、R¹²、R¹³为具有1-6个碳原子的烷基并且R¹¹、R¹²、R¹³可相同或不同并且其中Y²为氢或卤素,如US6930071和US6864207中公开的,将其引入本文作为参考。其它活化剂包括三乙基铝(TEA1)、三异丁基铝(TIBA1)、三甲基铝(TMA)、和甲基-甲基-乙基铝(MMEA1)。

[0124] 使聚合淤浆在包含通过弯头连接的竖直的带夹套的管道部分的至少一个环管反应器中保持循环。聚合热可通过在反应器的管道的夹套中循环的冷却水被带走。所述聚合

可在单环管反应器、串联连接的双环管反应器以及多环管反应器中进行。双或多环管反应器也可彼此并联地使用。所述反应器以满液模式运行。当串联使用时，它们可通过工具例如通过第一反应器的一个或多个沉降腿连接。

[0125] 将所产生的聚合物根据本发明的工艺从环管反应器或者从串联的最后一个环管反应器与一些稀释剂一起通过如下的一个或多个沉降腿连续地排放：其是连续打开的并且其中固体内容物相对于其在反应器主体中的浓度而言增加。典型地，环管反应器中的聚合物固体浓度为约40重量%-约50重量%并且去往收取部分的聚合物固体浓度为约50重量%-约65重量%。

[0126] 根据本发明的一个实施方式，聚合物淤浆的连续排放的速率达到容许来自环管反应器(来自通过至少一个连续打开的沉降腿以及还通过产物收取区的聚合物淤浆的排放的点)的连续且基本上不中断的流出流量等于去往该反应器的进料的流入流量的程度。

[0127] 如本文中使用的，术语“基本上不中断的”指的是这样的流动：其可被中断不超过5%的时间、优选地不超过2%的时间、甚至更优选地不超过0.5%的时间、和最优选地不存在中断。

[0128] 在一个实施方式中，从反应器出来并且进入到产物收取区中的聚合淤浆的连续排放的速率达到这样的程度：保持环管反应器中的或者串联的最后一个反应器(如果使用双或多反应器的话)中的压力尽可能恒定，以及消除或者最小化与对于在淤浆反应器上的常规的间歇操作沉降腿发生的反应器内容物的一部分的较大量的和较突然的排放有关的间断性的低压力脉冲。

[0129] 如本文中使用的，“产物收取区”或“收取部分”包括但不限于加热或未加热的闪蒸管线、闪蒸罐、旋流器、过滤器、导管和通常的输送管线以及相关的蒸气收取和固体收取系统。

[0130] 可将所排放的淤浆减压和通过例如加热或未加热的闪蒸管线输送至闪蒸罐，在所述闪蒸罐中将聚合物与未反应单体和/或共聚单体和稀释剂分离。可进一步地在吹扫塔中完成聚合物的脱气。

[0131] 在本发明的一个实施方式中，环管反应器设置有两个或更多个沉降腿并且至少一个沉降腿是连续打开的和至少一个沉降腿以不连续模式运行。

[0132] 现在参照附图，图1示意性地说明根据本发明的环管反应器1的实例。所述环管反应器1包含多个互连管道9。将理解，虽然环管反应器1被图示为具有6个竖直管道，但是所述环管反应器1可装备有更少的或更多的管道，例如4个或更多个管道，例如4-20个竖直管道。管道段9的竖直部分优选地设置有热夹套10。聚合热可通过在反应器的这些夹套中循环的冷却水被带走。反应物通过管线3引入到反应器1中。催化剂任选地与助催化剂或者活化剂一道通过导管17注入反应器1中。应理解，图1是环管反应器的简化图并且所述稀释剂、共聚单体、单体、催化剂和其它添加剂可分开地进入反应器。在此处所示的一个优选实施方式中，将催化剂刚好在循环泵2的上游引入，将稀释剂、单体、可能的共聚单体和反应添加剂刚好在循环泵2的下游引入。

[0133] 将聚合淤浆通过一个或多个泵例如轴流泵2如通过箭头6所示那样在整个环管反应器1中定向循环。所述泵可通过电动马达5提供动力。如本文中使用的，术语“泵”包括通过例如活塞或者旋转叶轮组4压缩驱动、提高流体压力的任何装置。

[0134] 反应器1进一步设置有连接至反应器1的管道9的一个或多个沉降腿7。虽然图1中示出了仅5个沉降腿7A-7E，但是本工艺涵盖包含一个或多个沉降腿的环管反应器。在本发明的一个实施方式中，所述环管反应器包含1-20个沉降腿、优选4-12个沉降腿、更优选6-10个沉降腿。在一个实施方式中，各沉降腿经由排放导管18连接至所述环管反应器1的管道。

[0135] 在一个实施方式中，可在各排放导管18和各沉降腿7之间设置散装物料阀(容积阀，bulk valve)19。这些散装物料阀19可例如为球阀(ball valve)。这些阀19在正常条件下是打开的并且可被关闭例如以使沉降腿从操作隔离(也称作沉降腿停止使用)。例如，可在反应器压力下降至低于所选值时将所述阀关闭。

[0136] 各沉降腿的出口连接至设置有压力控制装置15的排放导管。压力控制装置15可为在提供压力控制的同时能够允许聚合物淤浆的连续排放的任何类型的装置。

[0137] 在此处未示出的一个实施方式中，两个沉降腿的出口连接至设置有压力控制装置15的单个排放导管。

[0138] 可将流动通过连续打开的沉降腿7的聚合物淤浆通过一个或多个产物收取管线8移除，例如移除至产物收取区。

[0139] 图2示意性地说明环管反应器60的实例，环管反应器60设置有连接至反应器60的管道的一个或多个沉降腿70。虽然在图2中示出了仅一个沉降腿70，但是本工艺涵盖包含一个或多个沉降腿的环管反应器。沉降腿是连接的。

[0140] 各沉降腿连接至设置有压力控制装置75的排放导管。压力控制装置75可为在提供压力控制的同时能够允许聚合物淤浆的连续排放的任何类型的阀。可将流动通过连续打开的沉降腿70的聚合物淤浆通过一个或多个产物收取管线80移除，例如移除至产物收取区90。使用传感器85来控制流量分布。

[0141] 可用于本发明中的压力控制装置15、75可为能够允许聚合物淤浆的连续排放的任何类型的压力控制阀。

[0142] 将用于本发明中的合适的压力控制装置的非限制性实例为控制阀例如v型球阀(如在US2004122187中描述的)和偏心式旋塞控制阀(称作旋转球(rotary globe))例如Camflex或MaxFlo阀。这些阀提供在旋转封装体(package)中的常规的球形阀(globe valve)动态(dynamic)性能。这些阀在它们的旋转和球形阀设计方面具有优点，并且因此，提供在各种各样的应用中优异的节流控制性和容纳(accommodate)聚合物淤浆流。

[0143] 在一种实施方式中，周期性地增大压力控制装置的打开限定的时间。这是为了防止在出口中的任何堵塞以保证连续排放而进行的。

[0144] 压力控制装置中的设置与将至少一个沉降腿保持为连续打开的相组合在环管反应器中产生理想的压力，因此，由反应器中的压力变化导致的反应条件的波动被最小化和甚至可被避免。

[0145] 在本发明的一个实施方式中，所述连续排放是通过如下获得的：将限定数目的沉降腿保持为打开的，从而维持从所述反应器排放出来的聚合物淤浆的连续流动，同时使用设置在各沉降腿的各出口上的压力控制装置控制压力。

[0146] 为了沉降腿的最佳操作，通过连续地监测相关参数而对连续打开的沉降腿的数目进行控制。这样的参数的实例为，例如，输送到收取部分中的聚合物固体和反应物/稀释剂之间的比率和聚合物固体在所述沉降腿中的停留时间。输送到收取部分中的聚合物固体和

反应物/稀释剂之间低的比率将触发更多的连续打开的沉降腿被投入使用。而聚合物固体在所述沉降腿中长的停留时间将触发更低数目的连续打开的沉降腿被投入使用。

[0147] 在一个实施方式中,根据本发明的工艺可进一步包含通过连续地监测选自如下的参数而控制连续打开的沉降腿的数目的步骤:输送到收取部分中的聚合物固体和反应物/稀释剂之间的比率、聚合物固体在所述沉降腿中的停留时间、以及其混合。

[0148] 根据本发明,将环管反应器的至少一个沉降腿保持为连续打开的。优选地,将1-6个沉降腿保持为连续打开的,例如将1、2、3、4、5或6个沉降腿保持为连续打开的,更优选地将1-4个沉降腿保持为连续打开的。

[0149] 在本发明的一个实施方式中,将至少两个沉降腿保持为连续打开的。

[0150] 连续打开的沉降腿涵盖这样的沉降腿:其将其散装物料阀完全地打开并且同时其压力控制装置完全地或部分地打开。

[0151] 在根据本发明的工艺中,连续打开的沉降腿或者使用中的沉降腿是打开的和未使用的所有剩余的沉降腿被关闭。例如,如果反应器包含6个沉降腿并且一个沉降腿是连续打开的,则其它5个沉降腿被关闭(或者未使用)。例如如果反应器包含6个沉降腿并且2个沉降腿是连续打开的,则其它四个沉降腿被关闭;等等。

[0152] 当超过一个沉降腿连续打开时沉降腿之间的流量分布可通过反应器压力控制线路进行控制。在通常情况下,所有的控制阀15/75可具有相同的通过所述控制线路所设置的打开。此外,可通过连续地监测来自各沉降腿的流量而对于各沉降腿独立地限定控制阀15/75的打开。这样的流量的实例为进入到收取部分中的反应物/稀释剂的流量、进入到收取部分中的聚合物固体的流量、从各沉降腿输送到收取部分中的总流量。

[0153] 可使用传感器来监测所述流量,其中所述传感器可位于沉降腿中或者排放导管中或者收取部分中。

[0154] 在本发明的一个实施方式中,所述工艺可进一步包含如下步骤:当超过一个沉降腿连续打开时,通过监测来自各沉降腿的流量而控制沉降腿之间的流量分布,其中监测的所述流量选自进入到收取部分的反应物/稀释剂的流量、进入到收取部分中的聚合物固体的流量、从各沉降腿输送到收取部分中的总流量、以及其混合。

[0155] 可通过反应器压力控制系统控制连续打开的沉降腿之间的流量分布。在通常情况下,所有的控制阀可具有相同的打开。也可通过连续地监测来自各沉降腿的流量而对于各沉降腿独立地限定控制阀的打开。这样的流量的实例为进入到收取部分中的反应物/稀释剂的流量、进入到收取部分中的聚合物固体的流量、从各沉降腿输送到收取部分中的总流量。可使用传感器来监测所述流量,其中所述传感器可位于沉降腿中或者排放导管中或者收取部分中。

[0156] 在本发明的一个实施方式中,所述工艺可进一步包含如下步骤:连续地监测来自所述沉降腿的流量,其中监测的所述流量选自进入到收取部分中的反应物/稀释剂的流量、进入到收取部分中的聚合物固体的流量、输送到收取部分中的总流量、以及其混合。

[0157] 在一个优选实施方式中,对连续打开的沉降腿的数目以及压力控制装置的相应数目进行调节和同步以在反应器中维持恒定的压力或者在多反应器系统的串联的最后一个反应器中维持恒定压力。

[0158] 根据本发明,通过计算手段(计算工具)对连续打开的沉降腿的数目以及压力控制

装置的相应数目进行调节和同步。这些计算手段容许调节和控制反应器处的压力以维持从现在未中断的所述反应器出来的淤浆的连续流动。可使用其它控制手段例如压力或温度控制器和流量控制器、流量变换器(transducer)和流量传感器来进一步微调所述排放工艺。

[0159] 通过至少一个连续打开的沉降腿进行的连续排放的启动(actuation)和控制可使用电模拟、数字式电子、气动、液压、机械或者其它类似类型的设备或者一种或多种这样的设备类型的组合实施。在一个优选的实施方式中使用计算手段和测量装置来操作和控制工艺参数。本发明中可使用计算机或者其它类型的控制装置。

[0160] 排放导管和/或沉降腿可设置有冲洗系统,以在所述沉降腿停止使用时提供冲洗。

[0161] 此外,根据本发明的聚合工艺可在多环管反应器中例如在如图3中所示的双环管反应器中进行。

[0162] 图3表示串联地相互连接的两个单环管反应器100、116。环管反应器100是串联中的第一环管反应器和环管反应器116是串联中的后续环管反应器。两个反应器100、116包含多个互连管道104。管道段104的竖直部分优选地设置有热夹套105。反应物通过管线107引入到反应器100和116中。催化剂任选地与助催化剂或活化剂一道可通过导管106注入到反应器100和116之一或两者中。通过一个或多个泵例如轴流泵101使聚合淤浆如箭头108所示那样在整个环管反应器100、116中定向循环。所述泵可通过电动马达102提供动力。所述泵可设置有旋转叶轮组103。第一反应器100设置有连接至所述反应器100的管道104的一个或多个沉降腿109。第一反应器100的沉降腿以常规方式运转,例如,聚合物淤浆的排放是顺序的(sequential)或者间歇的。根据本发明,后续反应器116设置有连接至所述反应器116的管道104的一个或多个沉降腿109并且其中后续反应器116的至少一个沉降腿是连续打开的以将聚合物淤浆连续地排放至收取部分。沉降腿109可设置有散装物料阀110。进一步地,后续反应器116的沉降腿的各出口设置有压力控制装置120。第一反应器100的沉降腿109的下游出口连接至输送管线112,输送管线112容许将沉降腿109中沉降的聚合物淤浆输送至后续反应器116(优选地通过活塞阀115)。第一反应器100的沉降腿可设置有任选的控制阀111。阀111可为能够允许将聚合物淤浆排放至后续环管反应器的任何类型的阀,可使用角阀或球阀。例如,阀111可具有这样的结构:防止固体物质在阀的主体部分处积聚或者沉淀。然而,本领域技术人员可视需要而选择所述控制装置的类型和结构。如果多环管反应器必须以并联配置使用,则沿着输送管线112,三通阀114可将该流转向至产物收取区。可将连续地流动通过后续反应器116的至少一个连续打开的沉降腿109的聚合物淤浆通过一个或多个产物收取管线113移除,例如移除至产物收取区。

[0163] 已经观察到,通过根据本发明从环管反应器或者从多个反应器的串联的最后一个环管反应器连续地排放聚合物淤浆,可从环管反应器或者从所述后续反应器排放更高重量百分数的固体。更具体地,从沉降腿连续排放聚合物淤浆通过使输送到收取部分中的反应物和稀释剂的量最少化而改善了关于聚合物、反应物和稀释剂的分离的效率。另外,本发明使得能够在聚合工艺期间在反应器中建立无波动的反应条件。更具体地,根据本发明的工艺容许将反应器中的压力保持在某一值处和避免在聚合反应器中的压力波动。此外,根据本发明的工艺还通过避免聚合物停滞和优化在沉降腿中的停留时间而改善了聚合工艺的操作性和可靠性。此外,根据本发明的工艺还保证排放导管之间流量的合适分布。

[0164] 实施例

[0165] 在其中第二反应器的排放部分具有各种配置的双环管反应器中在齐格勒-纳塔催化剂的存在下制造乙烯-己烯共聚物。结果汇总于下表中：

[0166]

反应器 排放	沉降腿 的数目	沉降腿 直径	环管反应 器中的平 均聚合物 固体浓度	去往收取 部分的平 均聚合物 固体浓度	与对比例相比的去往 收取部分的稀释剂/ 反应物流量的减少 (/吨所制造的聚合物)
连续 排放	-	-	46 重量%	46 重量%	对比例
连续 排放	1 (连续打 开的)	10"	46 重量%	53 重量%	-24%
连续 排放	2 (连续打 开的)	10"	46 重量%	56 重量%	-33%
不连续 排放	6	10"	46 重量%	57 重量%	-36%(对比例)

[0167] 虽然已经参照本发明的某些优选变型相当详细地描述了本发明，但是其它变型也是可能的。因此，所附权利要求的精神和范围不应局限于本文中所描述的优选变型。

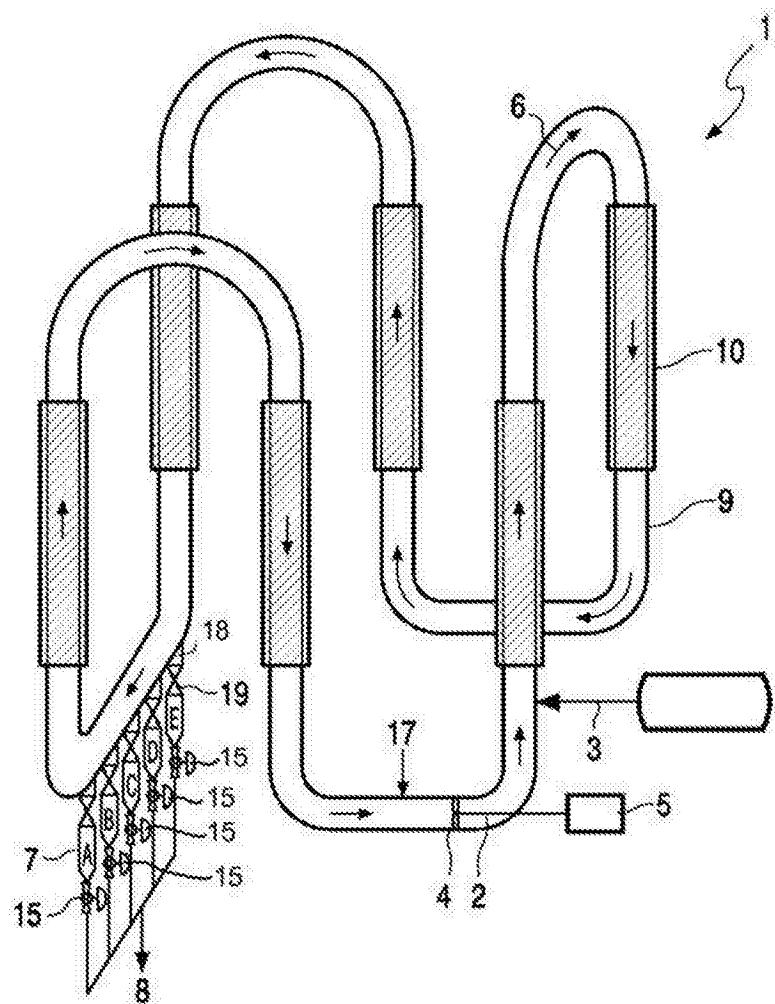


图1

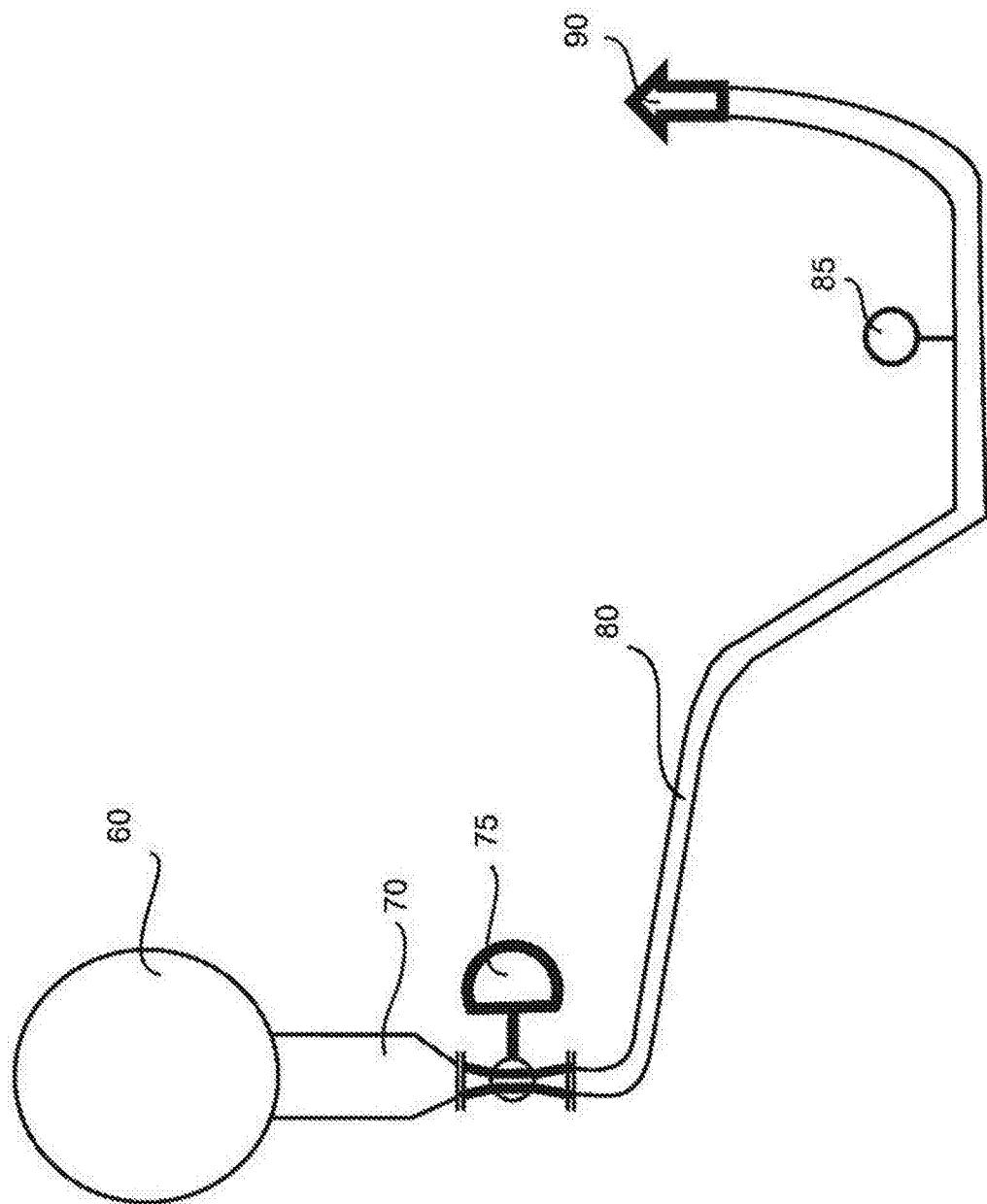


图2

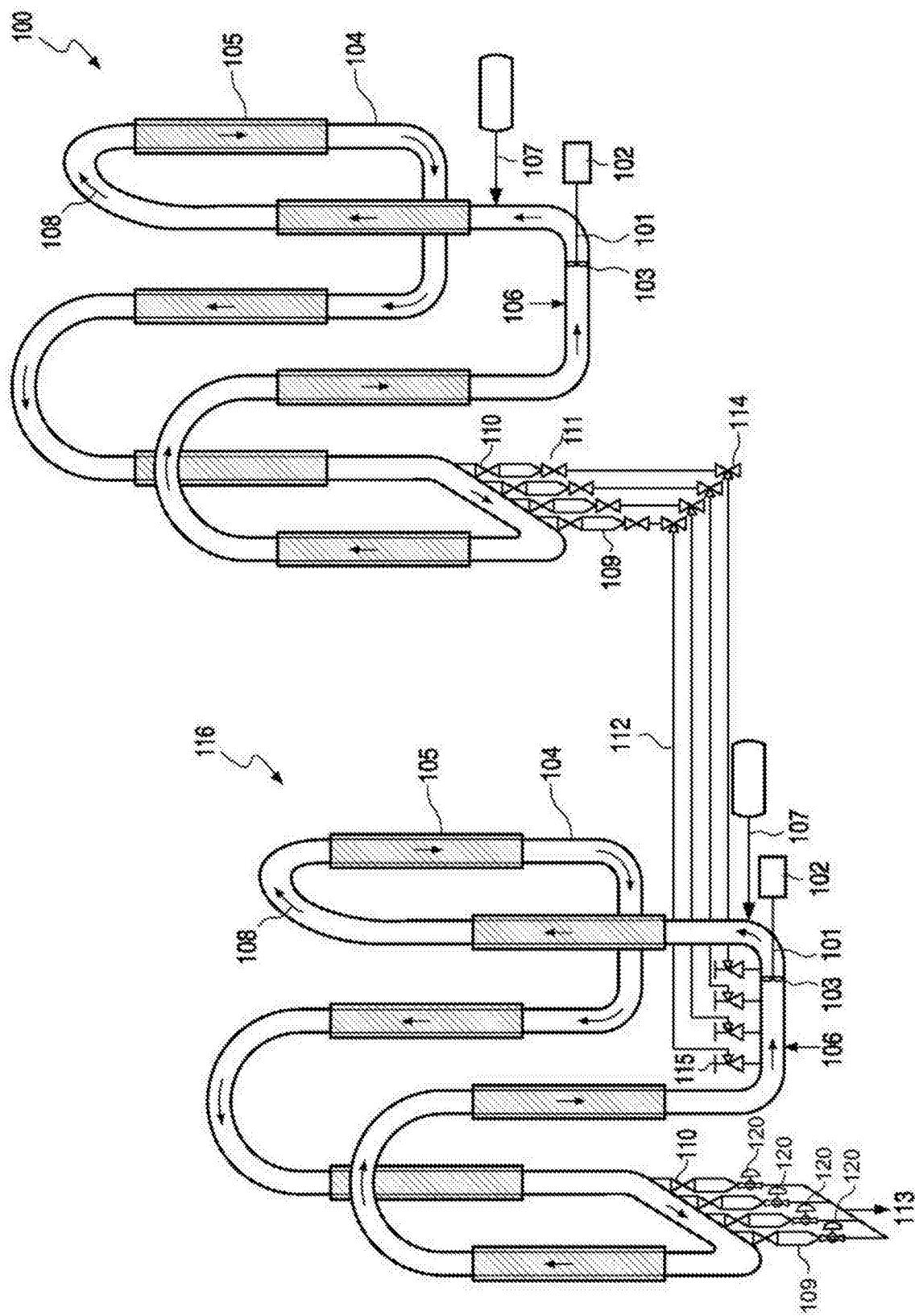


图3