

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201591029** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2015.11.30

(22) Дата подачи заявки
2014.01.21

(51) Int. Cl. *C08F 10/00* (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)

(54) ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ С НЕПРЕРЫВНОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ

(31) 13152269.0

(32) 2013.01.22

(33) EP

(86) PCT/EP2014/051144

(87) WO 2014/114646 2014.07.31

(71) Заявитель:
**ТОТАЛ РЕСЕРЧ & ТЕХНОЛОДЖИ
ФЕЛАЙ (BE)**

(72) Изобретатель:
**Фоуарге Луис, Хорре Аннелиес,
Наувелаертс Гиирт, Ричет Марк,
Вильдериане Паскаль (BE)**

(74) Представитель:
Явкина Е.В. (RU)

(57) Изобретение относится к процессу получения полиолефина по крайней мере в двух суспензионных петлевых реакторах, в которые входит первый петлевой реактор, соединенный последовательно со вторым петлевым реактором, состоящему из следующих шагов: введение одного или нескольких олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанный первый петлевой реактор, при этом обеспечивая циркуляцию указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанном первом петлевом реакторе; полимеризование указанных одних или нескольких олефиновых реагентов для получения полиолефиновой суспензии, в которую входит жидкий разбавитель и твердые олефиновые частицы полимера; извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят твердые олефиновые частицы полимера и разбавитель из указанного первого реактора; и введение извлеченных частиц во второй петлевой реактор посредством одного или нескольких осадительных стояков, установленных на указанном первом реакторе, где каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к первому реактору, и выход, присоединенный ко второму реактору посредством линии передачи, где по крайней мере один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно передавать твердые олефиновые частицы полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, и где процесс, к тому же, включает этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор по крайней мере через один постоянно открытый осадительный стояк.

A1

201591029

201591029

A1

Процесс полимеризации олефинов с непрерывной передачей

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к совершенствованиям в удалении полимерной суспензии из реактора для полимеризации олефиновой суспензии.

Справочная информация об изобретении

Олефиновые полимеризации, такие как полимеризация этилена часто проводится с использованием мономера, разбавителя и необязательного катализатора и возможно со-мономеров в петлевом реакторе. Полимеризация обычно осуществляется в условиях суспензии, где продукт обычно состоит из твердых частиц и находится в взвеси разбавителя. Содержимое суспензии в реакторе постоянно циркулирует под действием насоса для поддержания эффективной взвеси полимерных твердых частиц в жидком разбавителе, при этом продукт часто извлекается посредством осадительных стояков, которые работают обычно по принципу разделения на партии при извлечении продукта. Осаждение в стояках используется для увеличения концентрации твердых веществ в суспензии, которую в итоге извлекают в виде суспензии продукта. Далее, продукт либо транспортируют в другой реактор, либо выгружают в испарительную емкость, через испарительные линии, где большая часть разбавителя и непрореагировавших мономеров испаряется и рециклируется. Частицы полимера сушатся, могут быть добавлены добавки и, наконец, полимер экструдировать и гранулируют.

Однако, в этих процессах полимеризации, осадительные стояки представляют некоторые проблемы. Они заставляют использовать способ разделения на «партии» или «дискретный» способ при базовом непрерывном процессе. Каждый раз, когда осадительный стояк достигает этапа, когда он «выгружает» или «удаляет» набранную полимерную суспензию, он вызывает помехи в давлении в петлевом реакторе, из-за чего давление становится непостоянным. Колебания в давлении в петлевом реакторе могут быть выше 1 бар при очень высокой концентрации мономера, такие колебания в давлении могут вызвать несколько проблем, такие как образование пузырьков газа, которые могут вызвать проблемы в работе циркуляционного насоса. Они могут также провоцировать неполадки в схеме управления давлением в реакторе.

Однако известны разные альтернативные способы удаления продукта. Например, в WO 01/05842 описывается аппарат для удаления концентрированной суспензии из потока суспензии в трубке, характеризующийся наличием канала на выходе трубки, причем выход адаптирован для непрерывного удаления суспензии.

В EP 0891990 описывается процесс полимеризации олефинов, в котором суспензия продукта изымается посредством постоянного удаления продукта, более конкретно посредством длинной полый насадки, установленной на реактор. Указанная полая насадка находится в прямом сообщении по жидкости с нагретой испарительной линией, и таким образом она адаптирована для непрерывного удаления суспензии продукта.

Однако, вышеописанные аппарат и процессы обладают тем недостатком, что взвесь, извлеченная из реактора, все равно содержит большое количество разбавителя и других реагентов, таких как мономер, которые затем необходимо сразу отделять от частиц полимера и обрабатывать для цели их повторного использования в реакторе. Другой недостаток вышеописанного аппарата и процессов заключается в их недостаточной гибкости во время фазы или начала реакции, или в ответ на значительные прерывания в нормальном поведении реактора, например, при внезапном прерывании одного из подаваемых потоков.

В WO2011/095532 описывается процесс, в котором осадительные стояки используются для непрерывной и периодической выгрузки из одиночного петлевого реактора. В этом документе также описывается процесс, в котором два петлевых реактора присоединены последовательно через осадительные стояки первого реактора.

Следовательно, цель настоящего изобретения предоставить процесс полимеризации, проходящий в петлевом реакторе, где полимерная суспензия эффективно и непрерывно выгружается из петлевого реактора и передается в последующий петлевой реактор. Более конкретно, цель изобретения - оптимизировать время нахождения в осадительных стояках. Другая цель настоящего изобретения заключается в повышении эффективности отделения олефинового полимера, реагентов и разбавителя. Кроме того, цель настоящего изобретения заключается в усовершенствовании функциональности и надежности процесса полимеризации.

Краткое описание изобретения

Эти представленные цели достигаются процессами, описанными в соответствии с настоящим изобретением.

Настоящее изобретение относится к процессу получения полиолефина, по крайней мере, в двух суспензионных петлевых реакторах, состоящих из первого петлевого реактора, соединенного последовательно со вторым петлевым реактором, при этом процесс состоит из следующих шагов:

- введение одного или нескольких олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанный первый петлевой реактор, и при этом обеспечивая циркуляцию указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанном первом петлевом реакторе;

- полимеризование указанных одних или нескольких олефиновых реагентов для получения полиолефиновой суспензии, в которую входит в основном жидкий разбавитель и твердые олефиновые частицы полимера;

- извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят твердые олефиновые частицы полимера и разбавитель из указанного первого реактора и введение извлеченных частиц во второй петлевой реактор, посредством одного или нескольких осадительных стояков, установленных на указанном первом реакторе, где каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к первому реактору и выход, присоединенный ко второму реактору посредством линии передачи,

где,

по крайней мере, один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно передавать твердые олефиновые частицы полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, и где процесс, к тому же, включает этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор посредством указанного, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка.

Указанный этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор посредством указанного, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка, в который входит этап контролирования числа постоянно открытых

осадительных стояков и/или этап контролирования скорости течения указанного, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, повысил функциональность/надежность тем, что избегается застой полимера и оптимизируется время нахождения в осадительных стояках.

Настоящий процесс не требует нахождения точки изъятия в конкретных местах на первом реакторе или наличия сложной формы, и нет необходимости удлинения пути циркуляции.

Вышеуказанные и прочие характеристики, свойства и преимущества настоящего изобретения станут понятными из следующего подробного описания и чертежей, которые иллюстрируют, посредством примеров, принципы изобретения.

Краткое описание рисунков

На фигуре 1 схематически показан перспективный вид полимеризационного реактора с двойной петлей.

Подробное описание изобретения

Следует отметить, что настоящее изобретение не ограничивается описанным конкретным процессом, компонентами, или устройствами, поскольку такие методы, компоненты, и устройства могут, разумеется, варьироваться. Также следует отметить, что терминология, используемая здесь, не предназначена быть ограничивающей, так как сфера настоящего изобретения будет ограничена только прилагаемыми пунктами.

При использовании здесь, существительные в единственной форме включают как единственное, так и множественное число, если иное явно не вытекает из контекста.

Термины «в который входит», «включает» и «состоящий из» при использовании здесь являются синонимичными терминам «включающий», «включает в себя» или «содержащий», «содержит», и являются инклюзивными или открытыми и не исключают дополнительные, неуказанные члены, элементы или этапы выполняемых способов. Термины «в который входит», «включает» и «состоящий из» также включают термин «состоящий из».

Указание численных диапазонов конечными точками включает в себя все числа и дроби, входящие в соответствующие диапазоны, а также указанные конечные точки.

Если не определено иначе, все термины, используемые в описании изобретения, включающие технические и научные термины, имеют значения, которые обычно подразумеваются специалистом в рассматриваемой области, к которой относится настоящее изобретение. Посредством дальнейшего разъяснения, определения терминов, используемых в описании включены в него для лучшего понимания сути настоящего изобретения.

Ссылка по всей настоящей спецификации на «одно воплощение» или просто «воплощение» означает, что конкретная характеристика, структура или свойство, описанные в связи с воплощением включены, по крайней мере, в одно воплощение настоящего изобретения. Таким образом, появления фраз «в одном воплощении» или «в воплощении» в разных местах по всей настоящей спецификации не обязательно все относятся к одному и тому же воплощению, но это может быть и так. Кроме того, частные свойства, структуры или характеристики могут сочетаться любым подходящим способом, как это станет понятно для специалиста в рассматриваемой области из настоящего описания, в одном или нескольких воплощениях. Кроме того, при том, что некоторые воплощения, описанные здесь, включают некоторые, но не другие свойства, включенные в другие воплощения, сочетания свойств из разных воплощений подразумеваются входящими в сферу изобретения, и формирующими разные воплощения, как это станет понятно специалистам рассматриваемой области. Например, в следующих пунктах, любые из заявленных воплощений могут использоваться в любом сочетании.

Настоящее изобретение относится к совершенствованиям в процессе полимеризации олефинов в петлевом реакторе с использованием разбавителя, для получения суспензии продукта с полимером и разбавителем. Настоящее изобретение более конкретно относится к процессам полимеризации для получения полимера, где суспензия продукта полимера непрерывно выгружается из петлевого реактора и передается в последующий реактор.

Настоящее изобретение применимо к любому процессу получения потока, в который входит суспензия с твердыми частицами полимера, взвешенными в жидкой среде, в которую входит разбавитель и непрореагировавший мономер. Такие реакционные

процессы включают процессы, которые стали известными в рассматриваемой области в качестве полимеризации в форме частиц.

Полиолефиновая полимеризация включает в себя подачу на петлевой реактор реагентов, включающих олефиновый мономер, возможно одного или нескольких со-мономеров, возможно водорода, разбавителя, катализатора, возможно со-катализатора или активирующего реагента.

При использовании здесь, термин «петлевой реактор» относится к трубчатому полимеризационному реактору замкнутого цикла для получения полиолефина, предпочтительно полиэтилена или полипропилена. Петлевой реактор включает взаимосвязанные трубки, которые определяют непрерывный путь течения полиолефиновой суспензии.

Каждый петлевой реактор включает, по крайней мере, две вертикальные трубки, по крайней мере, один верхний сегмент системы трубок реактора, по крайней мере, один нижний сегмент системы трубок реактора, которые соединены на концах соединяющими приспособлениями, образуя полную петлю, одну или несколько линий подачи, один или несколько выходов, одну или несколько охлаждающих рубашек на каждую трубку, и один насос, таким образом определяя непрерывный путь течения полимерной суспензии. Вертикальные отрезки трубок предпочтительно снабжены охлаждающими рубашками. Тепло от полимеризации может быть отведено посредством охлаждающей воды, циркулирующей в этих рубашках реактора. Реактор предпочтительно работает в режиме наполненном жидкостью.

Настоящее изобретение охватывает процесс получения полиолефина, по крайней мере, в двух суспензионных петлевых реакторах, в которые входит первый петлевой реактор, присоединенный последовательно со вторым петлевым реактором, причем указанный процесс состоит из следующих шагов:

- введение одного или нескольких олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанный первый петлевой реактор, и при этом обеспечивая циркуляцию указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанном первом петлевом реакторе;

- полимеризирование указанных одних или нескольких олефиновых реагентов для получения полиолефиновой суспензии в который входит жидкий разбавитель и твердые олефиновые частицы полимера;

- извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят твердые олефиновые частицы полимера и разбавитель из указанного первого реактора и введение извлеченных частиц во второй петлевой реактор, посредством одного или нескольких осадительных стояков, установленных на указанном первом реакторе, где каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к первому реактору и выход, присоединенный ко второму реактору посредством линии передачи,

- где,

по крайней мере, один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно передавать твердые олефиновые частицы полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор.

Получаемая полимерная суспензия может непрерывно передаваться через один или несколько осадительных стояков, более конкретно через, по крайней мере, один постоянно открытый осадительный стояк на линию передачи и далее на второй или последующий петлевой реактор.

При использовании здесь, термин «постоянно открытый осадительный стояк» относится к осадительному стояку, который при использовании открыт постоянно, позволяя осуществлять непрерывную выгрузку из петлевого реактора и из осадительного стояка, и он закрыт только, когда он выведен из работы. Предпочтительное, если закрытие и/или открытие осадительного стояка осуществляется разгрузочным клапаном (или изоляционным клапаном), установленным на входе указанного осадительного стояка или установленным на трубке передачи, соединяющей первый петлевой реактор с входом осадительного стояка.

Процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, применим к двойным петлевым реакторам, а также ко множественным петлевым реакторам. Непрерывная передача осуществляется в первом и/или любом последующем петлевом реакторе, но не в последнем петлевом реакторе в цепи. Когда процесс осуществляется в двойном петлевом реакторе, в которые входят два петлевых реактора, присоединенных

последовательно, передача осуществляется посредством, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка, присоединенный к первому петлевому реактору цепи. Когда процесс осуществляется во множественных петлевых реакторах, присоединенных последовательно, передача осуществляется посредством, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка, установленного на первом и/или любом последующем петлевом реакторе в цепи, но не в последнем петлевом реакторе. Выгрузка из последнего петлевого реактора в зоне сбора продукта может осуществляться традиционным способом, например, выгрузка полимерной суспензии может происходить последовательно или партиями, или непрерывно, через осадительные стояки, или любое другое подходящее средство.

Процесс сохранения, по крайней мере, одного осадительного стояка постоянно открытым, позволяет минимизировать влияние рабочих условиях в реакторе, находящегося вверх по течению, на работу реактора, находящегося вниз по течению.

Процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, включает этап поддержки непрерывной передачи полимерной суспензии из указанного первого и/или любых последующих петлевых реакторов и передача ее в последующий и/или последний петлевой реактор с помощью непрерывной передачи через, по крайней мере, один постоянно открытый осадительный стояк. Изобретатели настоящего изобретения обнаружили, что такая конфигурация позволяет системе работать без каких-либо систем контроля течения/давления на линиях передачи.

Кроме того, процесс изобретения включает этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор посредством указанного, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка, причем указанный этап включает следующее:

- этап контролирования числа постоянно открытых осадительных стояков, и/или
- этап контролирования скорости течения указанного, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка.

В одном воплощении, выход, по крайней мере, одного осадительного стояка, предпочтительно каждого осадительного стояка, снабжен контрольным клапаном, чтобы

выход осадительного стояка был полностью или частично открыт. В другом воплощении, выход, по крайней мере, одного осадительного стояка полностью открыт.

Предпочтительно, когда этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, по крайней мере, через один постоянно открытый осадительный стояк включает мониторинг одного или нескольких параметров, выбранных из следующего: соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми во второй петлевой реактор, соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми во второй петлевой реактор, время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках, и их сочетания. Например, соотношение, находящееся под мониторингом, это соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителями с реагентами. В одном воплощении, указанный мониторинг - это непрерывный мониторинг.

В одном воплощении, этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, по крайней мере, через один постоянно открытый осадительный стояк включает один или несколько из следующих аспектов:

- понижение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, когда:
 - соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми во второй петлевой реактор ниже первого predetermined значения; и/или
 - соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми во второй петлевой реактор ниже первого predetermined значения; и/или
 - время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках ниже первого predetermined значения;

ii) повышение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, когда:

- соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми во второй петлевой реактор выше второго преопределенного значения; и/или

- соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми во второй петлевой реактор выше второго преопределенного значения; и/или

- время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках выше второго преопределенного значения.

Первое и второе преопределенное значение может одинаковым или разным для одного или нескольких параметров, выбранных из следующего: соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми во второй петлевой реактор, соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми во второй петлевой реактор, время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках, и их сочетания. Когда первое и второе преопределенное значение различны, оно определяется рабочим окном, в котором заданная волюметрическая скорость течения полиолефиновой суспензии передается из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор. Когда первое преопределенное значение одинаково со вторым преопределенным значением, предпочтительно, чтобы изменение волюметрической скорости течения передаваемой полиолефиновой суспензии осуществлялось после преопределенного времени и при изменении параметра(ов), находящегося под мониторингом.

Ясно, что любое изменение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, приведет к изменению времени нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках и к изменению соотношения между твердыми частицами полимера и реагентами и/или разбавителем.

Также ясно, что в соответствии с изобретением, полиолефиновая суспензия, передаваемая из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой

реактор, имеет соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем и/или реагентами, более высокое, чем полиолефиновая суспензия в первом реакторе в связи с действием осадительного стояка. Таким образом, изобретенный процесс непрерывной передачи полиолефиновой суспензии обеспечивает обогащение твердыми частицами полимера, по сравнению с известным процессом, в котором обеспечивается непрерывное изъятие при передаче полиолефиновой суспензии из одного реактора в другой. В соответствии с предпочитаемым воплощением, изобретение обеспечивает процесс, который, кроме того, включает этап контролирования числа постоянно открытых осадительных стояков. В результате, количество постоянно открытых осадительных стояков могут варьироваться, при условии, что, по крайней мере, один осадительный стояк открыт постоянно.

Из вышесказанного ясно, что изменение в количестве постоянно открытых осадительных стояков приводит к изменению волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из первого реактора во второй или последующий реактор, где первый реактор включает, по крайней мере, два осадительных стояка. Действительно, в одном воплощении, повышение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор приводит к увеличению количества постоянно открытых осадительных стояков, и/или понижение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор приводит к уменьшению количества постоянно открытых осадительных стояков.

В соответствии с другим предпочитаемым воплощением, изобретение обеспечивает процесс, который, кроме того, включает этап контролирования скорости течения, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка. В результате, волюметрическая скорость течения, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка может варьироваться.

В предпочитаемом воплощении, выход, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка снабжен контрольным клапаном, которые постоянно открыт и тем самым указанный контрольный клапан используется, чтобы корректировать волюметрическую скорость течения указанного постоянно открытого осадительного

стояка. Волюметрическая скорость течения корректируется полным или частичным открытием выходного контрольного клапана.

Из вышесказанного ясно, что изменение в отверстии контрольного клапана, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка приводит к изменению волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из первого реактора во второй или последующий реактор, где первый реактор включает, по крайней мере, два осадительных стояка, но также, где первый реактор включает только один осадительный стояк.

Действительно, в одном воплощении, повышение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор приводит к увеличению открытия выходного контрольного клапана, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка, и/или понижение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, приводит к уменьшению открытия выходного контрольного клапана, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка.

В соответствии с другим предпочитаемым воплощением, изобретение обеспечивает процесс, который, кроме того, включает оба этапа контролирования количества постоянно открытых осадительных стояков и контролирования скорости течения указанного, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка. Указанные этапы осуществляются одновременно или последовательно.

Предпочтительно, а также чтобы избежать затора, процесс изобретения осуществлять в приоритетном этапе, позволяющем волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, по крайней мере, через один постоянно открытый осадительный стояк, быть максимальной. Это означает, что при рассмотрении использования выходного контрольного клапана, этот процесс предпочтительно осуществлять с любым этапом, позволяющим держать выходной контрольный клапан полностью открытым или с максимальным открытием перед изменением количества постоянно открытых осадительных стояков. Например, если волюметрическое течение

полиолефина, передаваемого из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, нужно повысить, процесс, выполняемый в соответствии с изобретением включает первый этап увеличения открытия выходного контрольного клапана, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка, и если необходимо второй этап увеличения количества постоянно открытых осадительных стояков. Однако, обратное также возможно.

В одном воплощении, каждый вход указанных осадительных стояков присоединен к первому реактору посредством одной трубки передачи, снабженной разгрузочным клапаном, и постоянно открытый осадительный стояк - это осадительный стояк, у которого открыт впускающий разгрузочный клапан.

В одном воплощении, каждый вход указанных осадительных стояков присоединен к указанному первому реактору посредством одной трубки передачи. В одном воплощении, на каждом осадительном стояке уставновлена одна или несколько испарительных систем. Например, испарительная система может быть испарительной системой на основе изобутана, причем предпочтительно осуществлять испарение, когда указанный осадительный стояк выведен из работы. В другом примере, и в воплощениях, в которых открытый осадительный стояк снабжен выходным контрольным клапаном, которые открыто частично, отверстие указанного выхода периодически увеличивается на определенный период времени и с определенной частотой. Это происходит, чтобы предотвратить какие-либо заторы для обеспечения непрерывной выгрузки.

В одном воплощении, увеличение открытия выходного контрольного клапана осуществляется периодически на 1-3 секунды каждые 1-5 часов; предпочтительно, если периодическое увеличение открытия устройств контроля давления осуществляется на одну секунду каждые два часа.

В одном воплощении, указанный первый петлевой реактор снабжен двумя или более осадительными стояками.

В одном воплощении, по крайней мере, два осадительных стояка постоянно открыты, позволяя непрерывно извлекать и передавать указанную суспензию из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор.

В одном воплощении, процесс, к тому же, включает этап контролирования распределения течения среди постоянно открытых осадительных стояков.

Предпочтительно, когда этап контролирования распределения течения среди постоянно открытых осадительных стояков включает следующее:

- мониторинг течения из каждого осадительного стояка, где указанное течение, находящееся под мониторингом, выбирается из следующего: течение реагентов в последующий реактор, течение разбавителя в последующий реактор, течение твердых частиц полимера в последующий реактор, общее течение, передаваемое в последующий реактор, и их сочетания, и
- корректировка находящегося под мониторингом течения, по крайней мере, в одном осадительном стояке, причем выход указанного осадительного стояка снабжен клапаном, который постоянно открыт и причем указанный клапан используется, чтобы корректировать течение указанного осадительного стояка.

Отверстие контрольных клапанов может также определяться независимо для каждого осадительного стояка непрерывным мониторингом течений из каждого осадительного стояка.

В другом воплощении, указанные один или несколько постоянно открытых осадительных стояков могут быть предоставлены на промежуточной трубке, установленной на первом петлевом реакторе. В этом воплощении, первый петлевой реактор может включать взаимосвязанные трубки, определяющие основной путь реактора, и кроме того, включать на указанных взаимосвязанных трубках одну или несколько промежуточных трубок, которые соединяют две точки одной и той же петли, посредством альтернативного пути с временем транзита, отличающимся от времени основного пути, и указанные один или несколько осадительных стояков установлены на указанной промежуточной трубке.

В одном воплощении изобретения, первый петлевой реактор снабжен двумя или более осадительными стояками и, по крайней мере, один осадительный стояк постоянно открыт и, по крайней мере, один осадительный стояк работает в прерывном режиме.

Процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, обеспечивает несколько преимуществ относительно более ранних технологий, в том числе: он устраняет или минимизирует промежуточную пульсацию в реакторе и риск затора в осадительном

стояке и вниз по течению; к тому же, он устраняет инструментальные проблемы и упрощает процесс; минимизирует количества реагентов, передаваемых между реакторами, находящимися вверх по течению и вниз по течению и позволяет или улучшает необходимый контроль рабочих условий в отрезке, находящемся вниз по течению реактора; нет необходимости располагать точку изъятия продукт в конкретном месте реактора; улучшается эффективность процесса; и упрощается осуществление процесса.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к процессу полимеризации для получения частиц олефиновых полимеров, в который входит каталитическая полимеризация олефинов, таких как олефинов $C_2 - C_8$ в разбавителе, содержащем мономер, который необходимо полимеризировать, причем полимеризационная суспензия циркулирует в петлевом реакторе, в который подается исходный материал и из которого извлекается сформированный полимер. Примеры подходящих мономеров включают, но не ограничиваясь ими, мономеры с 2 - 8 атомами углерода на молекулу, такие как этилен, пропилен, бутилен пентен, бутадиен, изопрен, 1-гексен и тому подобные.

Предпочтительно, когда полиолефиновые композиции обрабатываются при температуре выше температуры плавления, т.е. они обрабатываются в расплавленном состоянии. Реакция полимеризации может проводиться при температуре от 50 до 120 °C, предпочтительно при температуре от 70 до 115 °C, более предпочтительно, при температуре от 75 до 110 °C, и при давлении от 20 до 100 баров, предпочтительно при давлении от 30 до 50 баров, более предпочтительно, при давлении от 37 до 45 баров.

В предпочитаемом воплощении, настоящее изобретение особенно подходит для полимеризации этилена в изобутановом разбавителе. Подходящая полимеризация этилена включает в себя, но не ограничиваясь, гомополимеризацию этилена, сополимеризацию этилена и более высокого 1-олефинового со-мономера, такого как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен или 1-децен. В одном воплощении настоящего изобретения, указанный со-мономер - это 1-гексен.

Олефин, такой как этилен, полимеризуется в жидком разбавителе в присутствии катализатора, возможно со-катализатора, возможно со-мономера, возможно водорода и возможно других добавок, тем самым образуя полимеризационную суспензию.

При использовании здесь, термин «полимеризационная суспензия» «полиолефиновая суспензия», «суспензия», или «полимерная суспензия» означает в основном многофазную композицию, включающую, по крайней мере, полимерные твердые частицы и жидкую фазу, причем жидкая фаза является непрерывной фазой. Твердые частицы включают катализатор и полимеризованный олефин, такой как полиэтилен. Жидкости включают инертный разбавитель, такой как изобутан, с растворенным мономером, таким как этилен и возможно, один или несколько со-мономеров, реагентов контроля молекулярного веса, таких как водород, антистатические вещества, противогнилостные реагенты, поглотители, и другие добавки процесса.

Подходящая «олефиновая полимеризация» включает в себя, но не ограничиваясь, гомо-полимеризацию олефина или со-полимеризацию олефинового мономера и, по крайней мере, один олефинный со-мономер. Термин «гомо-полимер» относится к полимеру, который составлен посредством связи олефиновых мономеров, в отсутствие со-мономеров. Термин «со-полимер» относится к полимеру, который составлен посредством связи двух разных типов мономеров в одинаковой полимерной цепи.

При использовании, по крайней мере, двух петлевых реакторов, присоединенных последовательно для получения полиолефина, может быть получен мономодальный или мультимодальный полиолефин.

Под термином «мономодальный полиолефин» или «полиолефин с мономодальным распределением молекулярного веса» имеется в виду полиолефины, имеющие один максимум в их кривой распределения молекулярного веса, определяемую также, как кривая одномодального распределения. Под термином «полиолефин с бимодальным распределением молекулярного веса» или «бимодальный полиолефин» имеется в виду полиолефины, имеющие кривую распределения, которая представляет собой сумму двух кривых одномодальных распределений молекулярного веса. Термин «мультимодальный» относится к «мультимодальному распределению молекулярного веса» полиолефина, которое имеет две или более различимые, но возможно пересекающиеся популяции макромолекул полиолефина, каждая с разным средневзвешенным молекулярным весом. Под термином «полиолефин с мультимодальным распределением молекулярного веса» или «мультимодальный» полиолефин имеется в виду полиолефин с кривой распределения, которая представляет собой сумму, по крайней мере, двух,

предпочтительно, более двух кривых одномодального распределения. Под термином «мономодальный полиэтилен» или «полиэтилен с мономодальным распределением молекулярного веса» имеется в виду, полиэтилен с одним максимумом в их кривой распределения молекулярного веса, которая также определяется, как кривая одномодального распределения. Под термином «полиэтилен с мультимодальным распределением молекулярного веса» или «мультимодальный» полиэтиленовый продукт имеется в виду полиэтилен с кривой распределения, которая представляет собой сумму, по крайней мере, двух, предпочтительно, более двух кривых одномодального распределения.

В предпочитаемом воплощении, указанный полиолефин имеет мультимодальное распределение молекулярного веса, предпочтительно бимодальное распределение молекулярного веса.

Подходящие разбавители (в отличие от растворителей или мономеров) хорошо известны в рассматриваемой области и включают углеводороды, которые являются инертными или, по крайней мере, в основном инертными и жидкими в условиях реакции. Подходящие углеводороды включают изобутан, n-бутан, пропан, n-пентан, изопентан, неопентан, изогексан и n-гексан, причем предпочитается изобутан.

Подходящие катализаторы хорошо известны в рассматриваемой области. Примеры подходящих катализаторов включают, но не ограничиваясь ими, оксид хрома, такие как те, которые образуются на кремнеземе, органометаллические катализаторы, включающие катализаторы, которые известны в рассматриваемой области, такие как катализаторы «Ziegler» или «Ziegler-Natta», металлоценовые катализаторы и тому подобные. Термин «со-катализатор» при использовании здесь относится к материалам, которые могут использоваться в сочетании с катализатором для улучшения действия катализатора во время реакция полимеризации.

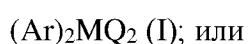
В некоторых воплощениях, по крайней мере, один полиолефин получают в присутствии катализатора, выбранного из группы, в которую входят металлоценовые катализаторы, хромные катализаторы, и катализаторы «Ziegler-Natta».

Термин «Катализатор Ziegler-Natta» или «Катализатор ZN» относится к катализаторам, общая формула которых M^1X_v , где M^1 - это переходное металлическое соединение, выбранное из группы IV - VII периодической таблицы Менделеева, где X -

это галоген, и где ν - это валентность металла. Предпочтительно, когда M^1 - это металл группы IV, группы V или группы VI, более предпочтительно, титан, хром или ванадий, и самое предпочтительное, титан. Предпочтительно, когда X - это хлор или бром, и самое предпочтительное, когда хлор. Иллюстративные примеры переходных металлических соединений включают, но не ограничиваясь ими, $TiCl_3$ и $TiCl_4$. Подходящие катализаторы ZN для использования в изобретении описаны в US6930071 и US6864207, которые включены в настоящий документ через указание ссылки.

Термин «металлоценовый катализатор» используется здесь для описания любых переходных металлических комплексов, состоящих из атомов металла, привязанных к одному или нескольким лигандам. Металлоценовые катализаторы - это соединения переходных металлов Группы 4 Периодической таблицы Менделеева, такие как титан, цирконий, гафний, и т.д., и они имеют скоординированную структуру с металлическим соединением и лиганды, составленные из одной или двух групп цикло-пентадиенила, инденила, флуоренила или их производных. Структура и геометрия металлоцена может варьироваться для адаптации к конкретным нуждам производителя, в зависимости от желаемого полимера. Металлоцены включают единичный металлический участок, который позволяет больше контролировать разветвление и распределение молекулярного веса полимера. Мономеры вставляются между металлом и растущей цепью полимера.

В одном воплощении, металлоценовый катализатор имеет общую формулу (I) или (II):



где металлоцены в соответствии с формулой (I) - это немостиковые металлоцены и металлоцены в соответствии с формулой (II) - это мостиковые металлоцены;

где указанный металлоцен в соответствии с формулой (I) или (II) имеет два Ar привязанных к M, которые могут быть одинаковыми или отличающимися друг от друга;

где Ar - это ароматическое кольцо, группа или фрагмент и где каждый Ar независимо выбирается из группы, состоящей из: циклопентадиенил, инденил, тетрагидроинденил или флуоренил, где каждая из указанных групп может быть потенциально заменена одним или несколькими заменителями, каждый из которых независимо выбирается из группы,

состоящей из галогенов, гидросилила, SiR^2_3 группа где R^2 - это гидрокарбил, с 1 - 20 атомами углерода, и гидрокарбил, с 1 - 20 атомами углерода, где указанный гидрокарбил, возможно, содержит один или несколько атомов, выбранных из группы, в которую входит B, Si, S, O, F, Cl и P;

где M - это переходный металл, выбранный из группы, состоящей из титана, циркония, гафния и ванадия; и предпочтительно, цирконий;

где каждый Q независимо выбирается из группы, состоящей из галогенов; гидрокарбоксы, с 1 - 20 атомами углерода; и гидрокарбил, с 1 - 20 атомами углерода, где указанный гидрокарбил, возможно, содержит один или несколько атомов, выбранных из группы, в которую входит B, Si, S, O, F, Cl и P; и

где R^1 - это дивалентная группа или фрагмент, соединяющий мостиком две Ar группы и выбранный из группы, состоящей из следующего: $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ алкилен, германий, кремний, силоксан, алкилфосфин и амин, и где указанная R^1 возможно заменена одним или несколькими заменителями, каждый из которых независимо выбирается из группы, состоящей из галогенов, гидросилила, группы SiR^3_3 , где R^3 - это гидрокарбил, с 1 - 20 атомами углерода, и гидрокарбил, с 1 - 20 атомами углерода, где указанный гидрокарбил, возможно, содержит один или несколько атомов, выбранных из группы, в которую входит B, Si, S, O, F, Cl и P.

Термин «гидрокарбил, с 1 - 20 атомами углерода» при использовании здесь обозначает фрагмент, выбранный из группы, в которую входит линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ алкил; $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ циклоалкил; $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ арил; $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ алкиларил и $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ арилалкил, или их любые комбинации. Примеры гидрокарбиловых групп - это метил, этил, пропил, бутил, амил, изоамил, гексил, изобутил, гептил, октил, нонил, децил, цетил, 2-этилгексил, и фенил. Примеры галогенных атомов включают хлор, бром, фтор и йод и из этих галогенных атомов, предпочтительны фтор и хлор.

Термин «гидрокарбоксы, с 1 - 20 атомами углерода» относится к радикалу, с формулой $-\text{O-R}_a$ где R_a - это гидрокарбил, с 1 - 20 атомами углерода. Предпочитаемые гидрокарбоксы группы - это алкокси группы. Термин «алкокси» или «алкилокси» при использовании здесь относится к радикалу, с формулой $-\text{O-R}_b$ где R_b - это алкил. Неограничивающие примеры подходящих алкокси групп включают метокси, этокси, пропокси, изопропокси, бутокси, изобутокси, сек-бутокси, терт-бутокси, пентилокси,

амилокси, гексилокси, гептилокси и октилокси. Предпочитаемые гидрокарбоксы группы - это метокси, этокси, пропокси, бутокси, и амилокси.

При использовании здесь, термин «алкил» самостоятельно или как часть другого заменителя, относится к прямой или разветвленной насыщенной группе углеводородного радикала, соединенной единичными связями углерод-углерод, с 1 или несколькими атомами углерода, например, 1 - 20 атомов углерода, например, 1 - 12 атомов углерода, например, 1 - 6 атомов углерода, например, 1 - 4 атомов углерода, например, 2 - 3 атомов углерода. Когда здесь используется подпись в нижнем регистре после обозначения атома углерода, эта подпись означает число атомов углерода, которые может содержать указанная группа. Таким образом, например, C₁₋₁₂алкил означает алкил из 1 - 12 атомов углерода. Примеры групп C₁₋₁₂алкил - это метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, *сек*-бутил, *терт*-бутил, пентил и его цепные изомеры, гексил и его цепные изомеры, гептил и его цепные изомеры, октил и его цепные изомеры, нонил и его цепные изомеры, децил и его цепные изомеры, ундецил и его цепные изомеры, додецил и его цепные изомеры.

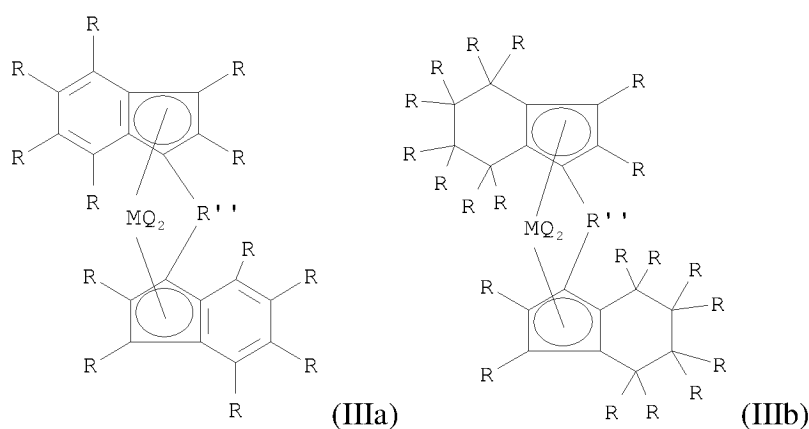
При использовании здесь, термин «C₃₋₂₀циклоалкил», самостоятельно или как часть другого заменителя, относится к насыщенному или частично насыщенному циклическому алкиловому радикалу, который содержит 3 - 20 атомов углерода. Примеры C₃₋₂₀циклоалкила включают циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил и циклооктил.

При использовании здесь, термин «C₆₋₂₀арил», самостоятельно или как часть другого заменителя, относится к полиненасыщенной, ароматической гидрокарбиловой группе, с одиночным кольцом (т.е. фенил) или множеством ароматических колец, соединенных вместе (например, нафталин), или связанных ковалентно, как правило, содержащий 6 - 20 атомов углерода; где, по крайней мере, одно кольцо является ароматическим. Примеры C₆₋₂₀арила включают фенил, нафтил, инданил, бифенил, или 1,2,3,4-тетрагидро-нафтил.

Термин «арилалкил», будучи группой или частью группы, относится к алкилу, в соответствии с определением, приведенным здесь, где один или несколько атомов водорода заменены арилом, в соответствии с определением, приведенным здесь. Примеры арилалкиловых радикалов включают бензил, фенэтил, дибензилметил, метилфенилметил, 3-(2-нафтил)-бутил, и тому подобные.

При использовании здесь, термин «алкиларил», самостоятельно или как часть другого заменителя, относится к ариловой группе, в соответствии с определением, приведенным здесь, где один или несколько атомов водорода заменены алкилом, в соответствии с определением, приведенным здесь.

В одном воплощении, полимеризация может проводиться в присутствии металлоцена, в который входит мостиковый бис-инденил и/или мостиковый бис-тетрагидрогенизированный индениловый каталитический компонент. Металлоцен может быть выбран по одной из следующих формул (IIIa) или (IIIb):



где каждый R является одинаковым или различным и является выбранным независимо из водорода или XR'^v , в котором X выбирается из Группы 14 Периодической таблицы Менделеева (предпочтительно углерод), кислород или азот и каждый R' является одинаковым или различным и выбирается из водорода или гидрокарбила с 1 - 20 атомами углерода и $v+1$ это валентность X, предпочтительно R - это группа в которую входит водород, метил, этил, n-пропил, изо-пропил, n-бутил, терт-бутил; R» - это структурный мостик между двумя инденилами или тетрагидрогенизированными инденилами для придания стерео-твердости, которая включает C_1 - C_4 алкилен радикал, диалкил германия, кремний или силоксан, или алкил фосфин или амин радикал; Q - это гидрокарбиловый радикал с 1 - 20 атомами углерода или галоген, предпочтительно Q - это F, Cl или Br; и M - это переходный металл Группы 4 Периодической таблицы Менделеева или ванадий.

Каждый индениловый или тетрагидро-индениловый компонент может быть заменен на R, такой же или отличающийся друг от друга, на одной или нескольких позициях любой из двух сочлененных колец. Каждый заменитель выбирается независимо.

Если заменяется циклопентадиениловое кольцо, его заменяющие группы не должны быть слишком объемными, чтобы не влиять на координацию олефинового мономера в сторону металла М. Любые заменители $\text{XR}'\text{v}$ на циклопентадиениловое кольцо являются предпочтительно метилом. Более предпочтительно, когда, по крайней мере, одно и самое предпочтительное оба циклопентадиениловых кольца не заменяются.

В особенно предпочитаемом воплощении, металлоцен включает мостиковый незамененный бис-инденил и/или бис-тетрагидрогенизированный инденил т.е. все R являются водородами. Иллюстративные примеры металлоценовых катализаторов включают, но не ограничиваясь ими, бис(циклопентадиенил) цирконий дихлорид (Cp_2ZrCl_2), бис(циклопентадиенил) титан дихлорид (Cp_2TiCl_2), бис(циклопентадиенил) гафний дихлорид (Cp_2HfCl_2); бис(тетрагидроинденил) цирконий дихлорид, бис(инденил) цирконий дихлорид, и бис(п-бутил-циклопентадиенил) цирконий дихлорид; этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил) цирконий дихлорид, этиленбис(1-инденил) цирконий дихлорид, диметилсилилен бис(2-метил-4-фенил-инден-1-ил) цирконий дихлорид, дифенилметил (циклопентадиенил)(флуорен-9-ил) цирконий дихлорид, и диметилметил [1-(4-tert-бутил-2-метил-циклопентадиенил)](флуорен-9-ил) цирконий дихлорид.

Более предпочтительно, когда металлоцен включает мостиковый незамененный бис-тетрагидрогенизированный инденил. Самое предпочтительное, когда металлоцен - это этилен-бис(тетрагидроинденил)цирконий дихлорид или этилен-бис(тетрагидроинденил) цирконий дифторид.

Металлоценовые катализаторы могут быть предоставлены на твердой опоре. Опора может быть инертным твердым веществом, органическим или неорганическим, которые химически не реагирует с каким-либо из компонентов обычного металлоценового катализатора. Подходящим материалы для опоры поддерживаемых катализаторов настоящего изобретения включают твердые неорганические оксиды, такие как кремнезем, глинозем, оксид магния, оксид титана, оксид тория, а также смешенные оксиды кремнезема и одного или нескольких оксидов металла Группы 2 или 13, такие как смешенные оксиды кремнезем-оксид магния и кремнезем-глинозем. Кремнезем, глинозем, и смешенные оксиды кремнезема и одного или нескольких оксидов металла Группы 2 или 13 являются предпочитаемыми материалами для опоры. Предпочитаемые

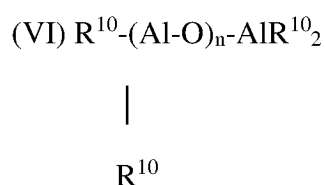
примеры таких смешенных оксидов - это кремнеземы-глиноземы. Самый предпочитаемый - это кремнезем. Кремнезем может быть представлен в гранулированной, аггломерированной, пирогенной или прочей форме. Предпочтительно, если опора - это кремнеземное соединение. В предпочитаемом воплощении, металлоценовый катализатор предоставляется на твердой опоре, предпочтительно, на кремнеземной опоре.

В одном воплощении, катализатор используется в присутствии со-катализатора. Термин «со-катализатор» используется взаимозаменяемо с термином «активирующий реагент» и оба термина означают материалы, которые могут использоваться в сочетании с катализатором для улучшения действия катализатора во время реакция полимеризации.

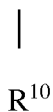
Подходящий со-катализатор может быть представлен соединениями, такими как алюминий-содержащий со-катализатор, бор-содержащий со-катализатор, и тому подобные.

Примеры алюминий-содержащих со-катализаторов включают, среди прочих, диалкил или триалкил алюминоксан, диалкил или триалкил алюминоксан галид. Алюминоксанный компонент алюминий-содержащих со-катализаторов может быть выбран из следующего: метилалюминоксан, этилалюминоксан, n-бутилалюминоксан, и изобутилалюминоксан. Примеры бор-содержащих со-катализаторов включают, среди прочих, тритил борат, фтористый боргидрид, и анилиний борат. Подходящие бор-содержащие со-катализаторы могут также включать трифенилкарбений боронат, такой как тетракис-пентафлуорофенил-борато-трифенилкарбений, как описано в EP 0427696, или со-катализаторы с общей формулой $[L'-H] + [B \text{ Ar1 Ar2 X3 X4}]$ -, как описано в EP 0277004 (страница 6, строка 30 до страницы 7, строки 7).

Алюмоксаны (также называемые алюминоксаны), которые могут использоваться в процессе настоящего изобретения хорошо известны специалисту в рассматриваемой области и предпочтительно, если они включают олигомерные линейные и/или циклические алкил алюмоксаны, представленные формулой:



для олигомерных, линейных алюмоксанов и



для олигомерных, циклических алюмоксанов,

где n - это 1-40, предпочтительно 10-20, m - это 3-40, предпочтительно 3-20 и R¹⁰ - это C₁-C₈ алкиловая группа и предпочтительно метил.

В одном воплощении, алюмооксан - это метилалюмооксан, этилалюмооксан, n-бутилалюмооксан, или изобутилалюмооксан.

В одном воплощении, катализатор, используемый для получения полиолефина - это поддерживаемый металлоцен-алюмоксановый катализатор, в который входят металлоцен и алюмооксан, которые привязаны к пористой кремнезёмовой опоре.

Термин «хромные катализаторы» относится к катализаторам, полученным отложением оксида хрома на опору, например, кремнезёмовую или алюминиевую опору. Иллюстративные примеры хромных катализаторов включают, но не ограничиваясь ими, CrSiO₂ или CrAl₂O₃.

Возможно, другой активирующий реагент может использоваться в процессе полимеризации. Термин «активирующий реагент» относится к материалам, которые могут использоваться в сочетании с катализатором для улучшения действия катализатора во время реакции полимеризации. Неограничивающий пример активирующего реагента - это органо-алюминиевое соединение, причем возможно галогенированное, с общей формулой AlR¹¹R¹²R¹³ или AlR¹¹R¹²Y², где R¹¹, R¹², R¹³ - это алкил с 1 - 6 атомами углерода и R¹¹, R¹², R¹³ могут быть одинаковыми или разными и где Y² - это водород или галоген, как описано в US6930071 и US6864207, которые включены в настоящий документ через указание ссылки. Другие активирующий реагенты включают три-этил алюминий (TEAl), три-изо-бутил алюминий (TIBAl), три-метил алюминий (TMA), и метил-метил-этил алюминий (MMEAl).

Полимеризационная суспензия поддерживается в циркулирующем состоянии в петлевом реакторе, в который входит вертикальный отрезок трубки в рубашке, присоединенный через колена. Тепло от полимеризации может быть отведено посредством охлаждающей воды, циркулирующей рубашке реактора.

Получаемый полимер передается непрерывно в соответствии с процессом настоящего изобретения из первого петлевого реактора и/или любых последующих петлевых реакторов с некоторым количеством разбавителя через один или несколько осадительных стояков, где, по крайней мере, один осадительный стояк постоянно открыт и, в котором твердое содержание повышается относительно его концентрации в корпусе реактора и передается в последующий петлевой реактор.

В соответствии с одним воплощением настоящего изобретения, скорость непрерывной передачи полимерной суспензии должна обеспечивать постоянное и в основном непрерывное вытекание из первого петлевого реактора (из точек выгрузки полимерной суспензии через, по крайней мере, один постоянно открытый осадительный стояк в последующий петлевой реактор), где скорость равна скорости течения материалов, входящих в петлевой реактор.

При использовании здесь, термин «в основном непрерывный» относится к течению, которое может быть прервано не более, чем на 5% времени, предпочтительно не более, чем на 2% времени, еще более предпочтительно, не более, чем на 0,5% времени и самое предпочтительное, вообще без прерываний.

Скорость непрерывной передачи полимеризационной суспензии из реактора и в последующий петлевой реактор такова, чтобы поддерживать рабочее состояние на насколько возможно постоянном уровне в петлевом реакторе и устранять промежуточную пульсацию с понижением давления, связанную с более значительной и более внезапной выгрузкой части содержимого реактора, которая возникает с традиционными осадительными стояками, выгружающими партиями на суспензионных реакторах.

Процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, включает следующие этапы: (i) полимеризование олефиновый мономер, возможно сомономера, в присутствии катализатора, разбавителя, и возможных реагентов в первом реакторе, для получения первой олефиновой полимерной фракции,

(ii) подача первой олефиновой полимерной фракции, полученной так, ко второму реактору в цепи, присоединенному к первому реактору, посредством, по крайней мере, одного осадительного стояка, причем один из которых постоянно открыт, причем каждый стояк присоединен ко другому реактору посредством линии передачи, и во втором реакторе происходит полимеризование олефинового мономера и возможно сомономера

в присутствии первой олефиновой полимерной фракции, тем самым образуя полиолефиновый продукт; при условии, что линии передачи свободны от любых течений и/или устройств контроля давления.

Со ссылкой на чертежи, на фигуре 1 схематически показан пример двойного петлевого реактора.

На фигуре 1 показаны два одиночных петлевых реактора 100, 116, которые взаимосвязаны последовательно. Петлевой реактор 100 - это первый петлевой реактор в цепи и петлевой реактор 116 - это следующий петлевой реактор в цепи или второй петлевой реактор. Оба реактора 100, 116 включают множество взаимосвязанных трубок 104. Вертикальные отрезки трубок 104 предпочтительно снабжены тепловыми рубашками 105. Реагенты вводятся в реакторы 100 и 116 по линии 107. Катализатор, возможно в сочетании с со-катализатором или активирующим реагентом, может быть введен в один или оба реактора 100 и 116 посредством канала 106. Полимеризационная суспензия направленно циркулирует по всем петлевым реакторам 100, 116, как показано стрелками 108 с помощью одного или нескольких насосов, например, осевым насосом 101. Насосы могут работать на электромоторе 102. Насосы могут быть снабжены набором вращающихся крыльчаток 103. Первый реактор 100 снабжен одним или несколькими осадительными стояками 109, присоединенными к трубке 104 указанного реактора 100. В одном воплощении, каждый осадительный стояк присоединен к трубкам указанного петлевого реактора 100 посредством а трубка передачи 117. Осадительные стояки 109 первого реактора 100 функционируют в соответствии с настоящим изобретением. Следовательно, по крайней мере, один осадительный стояк 109 постоянно открыт и позволяет осуществлять непрерывную выгрузку полимерной суспензии, которая передается в последующий петлевой реактор 116.

В одном воплощении, указанный осадительный стояк выход может быть присоединен к общему коллектору в последующем реакторе. В одном воплощении, указанный коллектор может быть промежуточной линией последующего реактора, как описано в WO2007/096381. В другом воплощении, указанные один или несколько постоянно открытых осадительных стояка присоединены через линию передачи, по крайней мере, к одной промежуточной трубке, установленной на втором петлевом реакторе. В этом воплощении, второе петлевой реактор может включать взаимосвязанные

трубки, определяющие основной путь реактора, и кроме того, включать на указанных взаимосвязанных трубках одну или несколько промежуточных трубок, которые соединяют две точки одной и той же петли, посредством альтернативного пути с временем транзита, отличающимся от времени основного пути, и где линия передачи из первого петлевого реактора присоединена к указанным одной или нескольким промежуточным трубкам.

Осадительные стояки 109 предпочтительно снабжены разгрузочным клапаном 110 (или изоляционным клапаном). Эти разгрузочные клапаны 110 могут быть шариковыми клапанами, например, по крайней мере, один из разгрузочных клапанов 110 постоянно открыт и может быть закрытым, например, для изоляции осадительного стояка из процесса работы. Указанные клапаны могут быть закрыты, когда давление в реакторе ниже выбранного значения. В одном воплощении, по крайней мере, два осадительных стояка имеют разгрузочные клапаны 110, которые постоянно открыты для непрерывной передачи осевшего полимера ко второму реактору 116. Далее выходы каждого осадительного стояка реактора 100 могут быть снабжены необязательными клапанами 111, которые постоянно открыты. Необязательные клапаны 111 могут использоваться в качестве устройства для контроля давления и/или течения.

Неограничивающие примеры подходящих необязательных устройств контроля 111, для использования в настоящем изобретении, это контрольные клапаны, такие как шариковые клапаны с v-отверстиями, как описано в US2004122187 и клапаны контроля эксцентриковой затычки (называемые вращательными шарами), такие как клапаны «Camflex» или «MaxFlo». Эти клапаны предлагают традиционную динамическую функцию шарикового клапана в роторной упаковке. Преимущество этих клапанов заключается в их роторно-шариковом дизайне, и следовательно, они обеспечивают регулирование отверстий в широком диапазоне применений и регулируют течение полимерной суспензии.

В одном воплощении открытие устройства контроля периодически увеличивается на определенный период времени. Это происходит, чтобы предотвратить какие-либо заторы для обеспечения непрерывной выгрузки.

Реактор 100 снабжен одним или несколькими осадительными стояками 109, присоединенными к трубке 104 реактора 116. Хотя только четыре осадительных стояка

показаны на фигуре 1, в настоящем процессе используется петлевой реактор, в который входит один или несколько осадительных стояков. В одном воплощении настоящего изобретения, указанный петлевой реактор включает 1 - 20 осадительных стояков, предпочтительно 4 - 12 осадительных стояков, например 6 - 10 осадительных стояков, Предпочтительно, когда указанный реактор включает, по крайней мере, 1 - 6 постоянно открытых осадительных стояков.

В предпочитаемом воплощении, осадительные стояки 109 и линии передачи 112 реактора 100 в соответствии с настоящим изобретением работают без каких-либо устройств контроля течения или давления. Однако, в другом воплощении, указанные осадительные стояки и/или линия передачи включают необязательный клапан, который используется в качестве устройства контроля давления и/или течения.

Выход, находящийся вниз по течению, осадительного стояка 109 первого реактора 100, присоединен к линии передачи 112, которые позволяет осуществлять непрерывную передачу выгружаемой полимерной суспензии через, по крайней мере, один постоянно открытый осадительный стояк 109 в последующий реактор 116. Линия передачи 112 работает без каких-либо систем контроля течения или давления. Линия передачи 112 может предпочтительно иметь поршневой клапан 115. Параллельно линии передачи 112, необязательный трех-сторонний клапан 114 может отводить течение в зоне сбора продукта, если множественный петлевой реактор должен использоваться в параллельной конфигурации. Полимерная суспензия может выгружаться из последующего реактора 116 любым традиционным способом, например, выгрузка полимерной суспензии может быть последовательной или партиями через осадительные стояки 119 на одну или несколько линий сбора продукта 113, например, в зону сбора продукта. Осадительные стояки 119 могут быть обеспечены разгрузочным клапаном 118. Осадительные стояки 119 последующего петлевого реактора 116 включают контрольные клапаны 120. Клапаны 120 могут быть клапанами любого типа, которые позволяют осуществлять выгрузку полимерной суспензии в секцию сбора продукта. Могут использоваться угловые клапаны или шариковые клапаны. Например, клапан может иметь такую структуру, в которой предотвращается сбор или осаждение твердого материала в основной части корпуса клапана. Однако, тип и структура устройств контроля давления могут быть выбраны специалистами в рассматриваемой области, по их требованию. Активирование и контроль выгрузки могут быть реализованы с использованием электрического аналогового,

цифрового электронного, пневматического, гидравлического, механического или прочих подобных видов оборудования или комбинациями одного или нескольких видов такого оборудования. для обеспечения управления и контроля над параметрами процесса используются вычислительные средства в предпочитаемом воплощении настоящего изобретения. В изобретении могут использоваться компьютеры или другие виды контролирующих устройств. В одном воплощении, выход каждого осадительного стояка может быть присоединенный к трубке для выгрузки, снабженной устройством контроля давления и/или течения. Устройства контроля давления и/или течения могут be любым типом устройств, которые способны обеспечить непрерывную выгрузку полимерной суспензии, при этом обеспечивая контроль давления и/или течения.

Используемые здесь термины «зона сбора продукта» или «секция сбора» включает в себя, но не ограничиваясь, нагреваемые или ненагреваемые испарительные линии, испарительную емкость, циклоны, фильтры, трубки и общие транспортировочные линии и связанные с ними системы сбора пара и сбора твердых частиц.

С выгружаемой суспензии может быть снято давление и она может передаваться через, например, нагреваемые или ненагреваемые испарительные линии в испарительную емкость, где полимер и непрореагировавший мономер и/или со-мономер и разбавитель разделяются. Дегазация полимера может далее выполняться в очистительной колонке.

В одном воплощении настоящего изобретения, непрерывная выгрузка и передача из первого реактора и/или любого предыдущего реактора в последующий реактор обеспечивается сохранением определенного количества осадительных стояков в открытом состоянии, тем самым поддерживая непрерывное течение выгружаемой полимерной суспензии из указанного реактора.

Количество постоянно открытых осадительных стояков может контролироваться непрерывно мониторингом соответствующих параметров, для оптимально работы осадительного стояка. Примеры таких параметров включают, например, соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами/разбавителем, передаваемыми во второй или последующий петлевой реактор и время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках. Низкое соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами/разбавителями, передаваемыми во второй или последующий петлевой реактор будет запускать большее количество постоянно открытых осадительных стояков в работу.

При этом, длительное время пребывания твердых частиц полимера в осадительных стояках будет запускать более низкое количество постоянно открытых осадительных стояков в работу.

В соответствии с настоящим изобретением, по крайней мере, один осадительный стояк первого петлевого реактора находится в постоянно открытом состоянии. Предпочтительно, если от одного до шести осадительных стояков находятся в постоянно открытом состоянии, например, один, два, три, четыре, пять или шесть осадительных стояков находятся в постоянно открытом состоянии, более предпочтительно, от одного до четырех осадительных стояков находятся в постоянно открытом состоянии.

Постоянно открытый осадительный стояк включает в себя осадительный стояк, у которого разгрузочный клапан полностью открыт и выход осадительного стояка постоянно открыт, прием выход осадительного стояка может быть полностью открытым или снабженным контрольным клапаном, для полного или частичного открытия.

В одном воплощении настоящего изобретения, по крайней мере, два осадительных стояка находятся в постоянно открытом состоянии.

В процессе, выполняемом в соответствии с настоящим изобретением, постоянно открытый осадительный стояк или осадительные стояки, которые находятся в рабочем состоянии в первом петлевом реакторе открыты и все остальные осадительные стояки, которые не находятся в работе, закрыты. Например, если реактор включает шесть осадительных стояков и если один осадительный стояк постоянно открыт, тогда другие пять стояков закрыты (или вне работы). Например, если реактор включает шесть осадительных стояков и два стояка постоянно открыты, тогда другие четыре стояка закрыты; и т.д.

Распределение течения среди осадительных стояков, когда более одного осадительного стояка находятся в постоянно открытом состоянии, может контролироваться с помощью мониторинга течений в каждом осадительном стояке. Примеры таких течений - течение реагентов/разбавителя, течение твердых частиц полимера, общее течение, передаваемое из каждого из осадительных стояков в последующий реактор. Для мониторинга течений могут использоваться датчики, причем указанные датчики могут размещаться в осадительных стояках или трубках для выгрузки/передачи.

В соответствии с настоящим изобретением, количество постоянно открытых осадительных стояков корректируется и синхронизируется с помощью вычислительных средств или прочим типом контролирующих устройств.

Процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением может возможно включать, по крайней мере, одну испарительную система, привязанную к каждому осадительному стояку, для включения испарения, когда указанный осадительный стояк выведен из работы.

Было отмечено, что в связи с непрерывной передачей полимерной суспензии из первого и/или любого предыдущего петлевого реактора в последующий петлевой реактор в соответствии с настоящим изобретением, твердые частицы с большим процентным весом могут быть переданы из первого и/или любого предыдущего петлевого реактора. Как правило, концентрация твердого полимера в петлевом реакторе составляет примерно от 40 % по весу примерно до 50 % по весу и концентрация твердого полимера в втором реакторе составляет примерно от 50 % по весу примерно до 65 % по весу.

Кроме того, настоящее изобретение позволяет осуществлять непрерывную передачу полимерной суспензии из первого и/или любого предыдущего петлевого реактора через, по крайней мере, один постоянно открытый осадительный стояк, что позволяет улучшить эффективность разделения полимера, реагентов и разбавителя минимизацией количества реагентов и разбавителя, передаваемых в второй/последующий петлевой реактор. К тому же, это помогает разделить рабочие условия между первым и любым последующим петлевым реактором. Кроме того, непрерывная выгрузка и передача в соответствии с настоящим изобретением не требует конкретного размещения точки изъятия продукта. Кроме того, настоящее изобретение позволяет создать неколеблющиеся условия реакции в реакторе во время процесса полимеризации. Кроме того, процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, также улучшает функциональность и надежность процесса полимеризации устранением застоя полимера. Кроме того, оптимизируется время пребывания в осадительных стояках.

Примеры

Был получен этилен-гексеновый сополимер в присутствии металлоценового катализатора внутри двойного петлевого реактора с различными конфигурациями секции передачи во второй реактор. результаты сведены в следующей таблице:

выгрузка из реактора	Количе ство осадительны х стояков	Диа метр осадител ьных стояков	Средняя концентрация твердых частиц полимера в петлевом реакторе	Средня я концентраци я твердых частиц полимера в секции сбора	Снижение разбавителя/реаге нта вниз по течению в реакторе (на тонну полученного полимера) относительно сравнительного примера
Непрер ывная выгрузка	-	-	41 % по весу	41 % по весу	сравнительн ый пример
Непрер ывная выгрузка	1 (постоянно открытый осадительны й стояк)	6»	41 % по весу	51 % по весу	-33%
Дискрет ная выгрузка	2	6»	41 % по весу	54 % по весу	-41% (сравнительный пример)

Хотя настоящее изобретение было описано со значительной детализацией со ссылками на их определенные предпочитаемые вариации, возможны другие вариации. Следовательно, характер и объем прилагаемых пунктов не должно ограничиваться предпочитаемыми вариациями, описанными здесь.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Процесс получения полиолефина, по крайней мере, в двух суспензионных петлевых реакторах, в которые входит первый петлевой реактор, соединенный последовательно со вторым петлевым реактором, состоящий из следующих шагов:

- введение одного или нескольких олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанный первый петлевой реактор, и при этом обеспечивая циркуляцию указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализатора полимеризации в указанном первом петлевом реакторе;

- полимеризование указанных одних или нескольких олефиновых реагентов для получения полиолефиновой суспензии в который входит жидкий разбавитель и твердые олефиновые частицы полимера;

- извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят твердые олефиновые частицы полимера и разбавитель из указанного первого реактора и введение извлеченных частиц во второй петлевой реактор, посредством одного или нескольких осадительных стояков, установленных на указанном первом реакторе, где каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к первому реактору и выход, присоединенный ко второму реактору посредством линии передачи,

- характеризующийся тем, что,

по крайней мере, один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно передавать твердые олефиновые частицы полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, и тем, что процесс, к тому же, включает этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, по крайней мере, через один постоянно открытый осадительный стояк.

2. Процесс по п.1, характеризующийся тем, что этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, по крайней мере, через один

постоянно открытый осадительный стояк включает этап контролирования числа постоянно открытых осадительных стояков и/или этап контролирования скорости течения указанного, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка.

3. Процесс по п.1 или 2, характеризующийся тем, что выход, по крайней мере, одного осадительного стояка, предпочтительно каждого осадительного стояка, снабжен контрольным клапаном, чтобы выход осадительного стояка был полностью или частично открыт.

4. Процесс по п.1 – 3, характеризующийся тем, что этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, по крайней мере, через один постоянно открытый осадительный стояк включает мониторинг одного или нескольких параметров, выбранных из следующего: соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми во второй петлевой реактор, соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми во второй петлевой реактор, время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках, и их сочетания; предпочтительно, если указанный мониторинг - это непрерывный мониторинг.

5. Процесс по п.4, характеризующийся тем, что этап контролирования непрерывной передачи твердых олефиновых частиц полимера из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, по крайней мере, через один постоянно открытый осадительный стояк включает один или несколько из следующих этапов:

— понижение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, когда:

- соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми во второй петлевой реактор ниже первого predetermined значения; и/или

- соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми во второй петлевой реактор ниже первого predetermined значения; и/или

- время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках ниже первого predetermined значения;

iii) повышение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, когда:

- соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми во второй петлевой реактор выше второго predetermined значения; и/или

- соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми во второй петлевой реактор выше второго predetermined значения; и/или

- время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках выше второго predetermined значения.

6. Процесс по п.4 или 5, характеризующийся тем, что повышение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, приводит к увеличению количества постоянно открытых осадительных стояков и/или понижение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, приводит к уменьшению количества постоянно открытых осадительных стояков.

7. Процесс по п.4 – 6, характеризующийся тем, что выход, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка снабжен контрольным клапаном и тем, что повышение волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор приводит к увеличению открытия выходного контрольного клапана, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка и/или понижение

волюметрической скорости течения полиолефиновой суспензии, передаваемой из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор приводит к уменьшению открытия выходного контрольного клапана, по крайней мере, одного постоянно открытого осадительного стояка.

8. Процесс по п.1 – 7, характеризующийся тем, что каждый вход указанных осадительных стояков присоединен к указанному первому реактору посредством одной трубки передачи, снабженной разгрузочным клапаном и тем, что постоянно открытый осадительный стояк - это осадительный стояк, у которого открыт впускающий разгрузочный клапан.

9. Процесс по п.1 - 8, характеризующийся тем, что указанный первый петлевой реактор снабжен двумя или более осадительными стояками.

10. Процесс по п.9, характеризующийся тем, что, по крайней мере, два осадительных стояка постоянно открыты, позволяя непрерывно извлекать и передавать указанную суспензию из указанного первого петлевого реактора в указанный второй петлевой реактор, и тем, что указанный процесс, к тому же, включает этап контроля распределения течения среди постоянно открытых осадительных стояков, предпочтительно, если этап контролирования распределения течения среди постоянно открытых осадительных стояков включает следующее:

- мониторинг течения из каждого осадительного стояка, где указанное течение, находящееся под мониторингом, выбирается из следующего: течение реагентов в последующий реактор, течение разбавителя в последующий реактор, течение твердых частиц полимера в последующий реактор, общее течение, передаваемое в последующий реактор, и их сочетания, и

- корректировка находящегося под мониторингом течения, по крайней мере, в одном осадительном стояке, причем выход указанного осадительного стояка снабжен клапаном, который постоянно открыт и причем указанный клапан используется, чтобы корректировать течение указанного осадительного стояка.

11. Процесс по п.1 - 10, характеризующийся тем, что никакой контроль течения и/или давления не устанавливается на указанной линии передачи.

12. Процесс по п.1 - 11, характеризующийся тем, что одна или несколько испарительных систем устанавливается на каждом осадительном стояке.

13. Процесс по п.1 - 12, характеризующийся тем, что указанный полиолефин имеет мультимодальное распределение молекулярного веса, предпочтительно бимодальное распределение молекулярного веса.

14. Процесс по п.1 - 13, характеризующийся тем, что указанный полиолефин - это этилен.

15. Процесс по п.1 - 14, характеризующийся тем, что указанный полиолефин получается в присутствии, по крайней мере, одного металлоценового катализатора.

