

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034728**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.13

(21) Номер заявки
201591028

(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 ВЫГРУЗКОЙ

(31) **13152258.3**

(32) **2013.01.22**

(33) **EP**

(43) **2015.11.30**

(86) **PCT/EP2014/051143**

(87) **WO 2014/114645 2014.07.31**

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

(72) Изобретатель:
**Фоуарге Луис, Хорре Аннелиес,
Наувелаертс Гириг, Тангхе Руди,
Янсценс Йохан, Букелаерс Стивен,
Ричет Марк, Вильдермане Паскаль
(BE)**

(74) Представитель:
Явкина Е.В. (RU)

(56) WO-A1-2004031245
WO-A2-2005077985

(57) Изобретение относится к процессу подготовки полиолефина по крайней мере в одном суспензионном петлевом реакторе, снабженном одним или несколькими осадительными стояками, который состоит из следующих шагов: введение в указанный петлевой реактор одного или нескольких олефиновых реагентов, разбавителей, катализаторов полимеризации и дополнительных ингредиентов, при этом обеспечивая циркулирование указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализаторов полимеризации в указанном петлевом реакторе; полимеризование указанных одних или нескольких олефиновых реагентов до получения полимерной суспензии, в которую входит жидкий разбавитель и твердые олефиновые полиолефиновые частицы; непрерывное извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят полиолефиновые частицы и разбавитель из указанного реактора, через указанные один или несколько осадительных стояков и передача указанных извлеченных твердых олефиновых частиц полимера из указанного петлевого реактора в секцию сбора; где каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к реактору, и выход, присоединенный к секции сбора, и где по крайней мере один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно извлекать указанную полиолефиновую суспензию из указанного петлевого реактора, и каждый выход указанных одного или нескольких осадительных стояков присоединен к секции сбора посредством по крайней мере одной трубки, снабженной устройством контроля давления, и где давление в указанном петлевом реакторе контролируется работой указанного устройства контроля давления.

B1**034728****034728****B1**

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 проводятся с использованием мономера, разбавителя и необязательного катализатора и возможно со-мономеров в петлевом реакторе. Полимеризация обычно осуществляется в условиях суспензии, где продукт состоит обычно 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 непрореагировавший мономеров испаряется и рециклируется. Частицы полимера сушатся, могут быть добавлены добавки и, наконец, полимер экструдуют и гранулируют.

Однако в этих процессах полимеризации осадительные стояки представляют некоторые проблемы. Они заставляют налагать "разбитие на партии" или "дискретный" способ на базовый непрерывный процесс. 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 оно 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.

Известны альтернативные способы удаления продукта. 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, когда 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, выгружаемая 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 его повторного использования в реакторе. Другой недостаток вышеописанного аппарата и процессов заключается в их недостаточной гибкости во время фазы или начале реакции или в ответ на значительные прерывания в нормальном поведении реактора, например при внезапном прерывании одного из подаваемых потоков. Кроме того, надежность выгрузки полимерной суспензии из петлевого реактора недостаточно высока.

Следовательно, цель настоящего изобретения - предоставить процесс полимеризации, проходящий в петлевом реакторе, где полимерная суспензия эффективно и непрерывно удаляется из петлевого реактора. 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 подготовки полиолефина по крайней мере в одном суспензионном петлевом реакторе, снабженном одним или несколькими осадительными стояками, который состоит из следующих шагов:

введение в указанный петлевой реактор одного или нескольких олефиновых реагентов, разбавителей, катализаторов полимеризации и дополнительных ингредиентов, при этом обеспечивая циркулирование указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализаторов полимеризации в указанном петлевом реакторе;

полимеризирование указанных одних или нескольких олефиновых реагентов до получения полимерной суспензии, в которую входят жидкий разбавитель и твердые олефиновые полиолефиновые частицы;

непрерывное извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят полиолефиновые частицы и разбавитель из указанного реактора, через указанные один или несколько осадительных стояков и передача указанных извлеченных твердых олефиновых частиц полимера из указанного петлевого реактора в секцию сбора;

где

каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к реактору, и выход, присоединенный к секции сбора, и где по крайней мере один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно

извлекать указанную полиолефиновую суспензию из указанного петлевого реактора, и

где

каждый выход указанных одного или нескольких осадительных стояков присоединен к секции сбора посредством по крайней мере одной трубки, снабженной устройством контроля давления, и где давление в указанном петлевом реакторе контролируется работой указанного устройства контроля давления.

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. Кроме того, процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, к тому же улучшает эффективность разделения полимера/реагентов/разбавителя минимизацией количества реагентов/разбавителя, передаваемых в секции сбора, и снижает сложность известных процессов.

Процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, не требует, чтобы точка изъятия была расположена в конкретном месте(-ах) в реакторе или чтобы была сложная форма, 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 фигур

На фиг. 1 схематически показан перспективный вид полимеризационного реактора с одной петлей.

На фиг. 2 схематически показан вид полимеризационного реактора с одной петлей с выделенным клапаном контроля давления в реакторе, установленном на выходе осадительного стояка.

На фиг. 3 схематически показан перспективный вид полимеризационного реактора с двойной петлей.

Подробное описание изобретения

Следует отметить, что настоящее изобретение не ограничивается описанными конкретными 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, включая 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.

Настоящее изобретение применимо к любому процессу с получением 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 из-

вестными в рассматриваемой области в качестве полимеризации в форме частиц.

Полиолефиновая полимеризация включает в себя подачу на петлевой реактор реагентов, включающих олефиновый мономер, возможно один или несколько со-мономеров, возможно водород, разбавитель, катализатор, возможно со-катализатор или активирующий реагент.

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.

В одном воплощении петлевой реактор в указанном процессе - это одиночный петлевой реактор. В другом воплощении указанный петлевой реактор - это последний реактор в системе петлевых реакторов, в которую входят по крайней мере два петлевых реактора, присоединенных последовательно.

Настоящий процесс включает следующие этапы:

введение в указанный петлевой реактор одного или нескольких олефиновых реагентов, разбавителей, катализаторов полимеризации и дополнительных ингредиентов, при этом обеспечивая циркулирование указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализаторов полимеризации в указанном петлевом реакторе;

полимеризование указанных одних или нескольких олефиновых реагентов до получения полимерной суспензии, в которую входят жидкий разбавитель и твердые олефиновые полиолефиновые частицы;

непрерывное извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят полиолефиновые частицы и разбавитель из указанного реактора, через указанные один или несколько осадительных стояков и передача указанных извлеченных твердых олефиновых частиц полимера из указанного петлевого реактора в секцию сбора;

где

каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к реактору, и выход, присоединенный к секции сбора, и где по крайней мере один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно извлекать указанную полиолефиновую суспензию из указанного петлевого реактора, и

где

каждый выход указанных одного или нескольких осадительных стояков присоединен к секции сбора посредством по крайней мере одной трубки, снабженной устройством контроля давления, и где давление в указанном петлевом реакторе контролируется работой указанного устройства контроля давления.

Предпочтительно, когда давление в указанном петлевом реакторе контролируется работой указанного устройства контроля давления и количества постоянно открытых осадительных стояков.

В одном воплощении каждый вход указанных осадительных стояков присоединен к указанному реактору посредством одной трубки для выгрузки, присоединенной к указанному по крайней мере одному петлевому реактору.

В одном воплощении по крайней мере одна испарительная система установлена на каждом осадительном стояке. В одном воплощении по крайней мере одна испарительная система установлена на каждой трубке для выгрузки. В одном воплощении по крайней мере одна испарительная система установлена на каждом осадительном стояке и/или на каждой трубке для выгрузки.

Например, испарительная система, например испарительная система на основе изобутана, предпочтительно осуществляет испарение, когда указанный осадительный стояк выведен из работы. В другом примере, где устройство контроля давления постоянно открытого осадительного стояка открыто частично, испарительная система также охватывает ситуации, когда устройство контроля давления открывается полностью на определенный промежуток времени и с определенной частотой. Это происходит, чтобы предотвратить какие-либо заторы для обеспечения непрерывной выгрузки.

В одном воплощении два осадительных стояка присоединены в секции сбора посредством одной трубки, снабженной устройством контроля давления, причем указанная трубка присоединена к выходу обоих осадительных стояков.

В одном воплощении процесс включает этапы периодического увеличения открытия устройств контроля давления.

В одном воплощении увеличение открытия устройств контроля давления осуществляется периодически на 1-3 с каждые 1-5 ч; предпочтительно, если периодическое увеличение открытия устройств контроля давления осуществляется на одну секунду каждые два часа.

В соответствии с изобретением по крайней мере один осадительный стояк постоянно открыт, позволяя непрерывно извлекать указанную суспензию из указанного петлевого реактора.

В одном воплощении по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк имеет разную скорость потока благодаря устройству контроля давления и его настройкам.

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

В одном воплощении по крайней мере два осадительных стояка постоянно открыты, позволяя непрерывно извлекать указанную суспензию из указанного петлевого реактора.

Получаемая полимерная суспензия может непрерывно выгружаться через один или несколько осадительных стояков, более конкретно через по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк, присоединенный к трубке, снабженной устройством контроля давления, которое присоединено в секции сбора.

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.

В одном воплощении настоящего изобретения процесс может, кроме того, включать этап постоянного мониторинга течения из указанных одного или нескольких осадительных стояков, причем указанное течение, находящееся под мониторингом, выбирается из следующего: течение реагентов в секцию сбора, течение разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секцию сбора, и их сочетания.

В одном воплощении процесс к тому же включает этап контролирования числа постоянно открытых осадительных стояков, предпочтительно этап контролирования числа постоянно открытых осадительных стояков включает мониторинг одного или нескольких параметров, выбранных из следующего: соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми в секцию сбора, соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми в секцию сбора, время нахождения твердых частиц полимера в каждом осадительном стояке и их сочетания. Например, соотношение, находящееся под мониторингом, это соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителями с реагентами. Предпочтительно, когда указанный мониторинг - это непрерывный мониторинг.

В одном воплощении этап контролирования числа постоянно открытых осадительных стояков включает один или несколько из следующих аспектов:

- i) увеличение количества постоянно открытых осадительных стояков, когда
 - соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми в секцию сбора, ниже первого predetermined значения; и/или
 - соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми в секцию сбора, ниже первого predetermined значения; и/или
 - время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках ниже первого predetermined значения;
- ii) уменьшение количества постоянно открытых осадительных стояков, когда
 - соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми в секцию сбора, выше второго predetermined значения; и/или
 - соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми в секцию сбора, выше второго predetermined значения; и/или
 - время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках выше второго predetermined значения.

Первое и второе predetermined значения могут быть одинаковыми или разными для одного или нескольких параметров, выбранных из следующего: соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми в секцию сбора, соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми в секцию сбора, время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках и их сочетания. Когда первое и второе predetermined значения различны, они определяются рабочим окном, в котором определенное количество осадительных стояков постоянно открыты. Когда первое predetermined значение одинаково со вторым predetermined значением, предпочтительно, чтобы изменение количества постоянно открытых осадительных стояков осуществлялось после predetermined времени и если осуществляется изменение находящегося под мониторингом параметра(ов). Или же любые другие схемы контроля для обеспечения точного и надежного контроля выбранных параметров.

В одном воплощении по крайней мере два осадительных стояка постоянно открыты, позволяя непрерывно извлекать указанную суспензию из указанного петлевого реактора, и процесс к тому же включает этап контроля распределения течения среди постоянно открытых осадительных стояков.

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

i) мониторинг течения из каждого осадительного стояка, где указанное течение, находящееся под мониторингом, выбирается из следующего: течение реагентов в секцию сбора, течение разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секцию сбора из каждого из осадительных стояков, и их сочетания, предпочтительно, когда мониторинг осуществляется непрерывно; и

ii) 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.

Настоящий процесс применим к одиночным петлевым реакторам, двойным петлевым реакторам, а также множественным петлевым реакторам, присоединенным последовательно. Непрерывная выгрузка осуществляется в последнем петлевом реакторе в цепочке. В одном воплощении, если процесс осуществляется в одиночном петлевом реакторе, по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк находится в этом петлевом реакторе. В другом воплощении процесс осуществляется в двойном петлевом реакторе; по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк расположен в втором/последующем петлевом реакторе. В другом воплощении, когда процесс осуществляется во множественных петлевых реакторах, присоединенных последовательно, по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк расположен в последнем петлевом реакторе в цепочке.

Удерживая по крайней мере один осадительный стояк постоянно открытым в сочетании с настройками в устройстве контроля давления, достигаются идеальные условия давления в реакторе. Следовательно, колебания в условиях реакции, вызванные изменениями в давлении в реакторе, минимизируются и даже полностью устраняются.

В одном воплощении процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, включает этап обеспечения непрерывной выгрузки полимерной суспензии из указанного реактора посредством постоянной выгрузки через по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк.

Процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, обеспечивает несколько преимуществ относительно более ранних технологий, включающих обеспечение стабильного профиля давления петлевого реактора или при использовании двойных или множественных петлевых реакторов, стабильный профиль давления последнего петлевого реактора в цепочке. Настоящее изобретение также позволяет создать неколеблущиеся условия реакции в реакторе во время процесса полимеризации. Более конкретно процессы в соответствии с настоящим изобретением позволяют сохранить давление в реакторе на определенном значении и избежать колебания давления в полимеризационном реакторе. Настоящее изобретение, кроме того, улучшает функциональность и надежность тем, что избегается застой полимера и оптимизируется время пребывания в осадительных стояках. Настоящее изобретение также улучшает эффективность разделения полимера, реагентов и разбавителя минимизацией количества реагентов и разбавителя, передаваемых в секцию сбора, и снижает сложность всего процесса. К тому же настоящее изобретение не требует наличия особой точки изъятия в конкретном месте в реакторе, и, следовательно, общая эффективность процесса повышается.

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, бутадиев, 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 бар, предпочтительно при давлении от 30 до 50 бар, более предпочтительно при давлении от 37 до 45 бар.

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 сомономера, 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 термины "полимеризационная суспензия", "полиолефиновая суспензия", "суспензия" или "полимерная суспензия" означают в основном многофазную композицию, включающую, по крайней мере, полимерные твердые частицы и жидкую фазу, причем жидкая фаза является не-

прерывной 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, гомополимеризацию олефина или со-полимеризацию олефинового мономера и по крайней мере один олефиновый со-мономер. Термин "гомополимер" 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 подготовки 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, определяемой также, как кривая одномодального распределения. Под термином "полиолефин с бимодальным распределением молекулярного веса" или "бимодальный полиолефин" имеются 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.

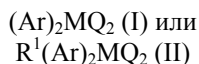
Подходящие разбавители (в отличие от растворителей или мономеров) хорошо известны в рассматриваемой области и включают углеводороды, которые являются инертными или, по крайней мере, в основном инертными и жидкими в условиях реакции. Подходящие углеводороды включают изобутан, n-бутан, пропан, n-пентан, 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 процесса 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 групп IV-VII Периодической таблицы Менделеева, где X - это галоген и v - 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 US 6930071 и US 6864207, 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 цикlopentadiенила, 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 немостиговые металлоцены и металлоцены в соответствии с формулой (II) - это мостиговые металлоцены;

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

где Ag - это ароматическое кольцо, группа или фрагмент и где каждый Ag независимо выбирается из группы, состоящей из цикlopentadiенила, инденила, тетрагидроинденила или флуоренила, где каждая из указанных групп может быть потенциально заменена одним или несколькими заместителями, каждый из которых независимо выбирается из группы, состоящей из галогенов, гидросилила, группы SiR^2_3 , 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 входят B, Si, S, O, F, Cl и P; и

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

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

где R^1 - это дивалентная группа или фрагмент, соединяющий мостиком две Ag группы и выбранный из группы, состоящей из следующего: C_1 - C_{20} алкилен, германий, кремний, силоксан, алкилфосфин и амин, и где указанная R^1 возможно заменена одним или несколькими заместителями, 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 входят 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 входят линейный или разветвленный C_1 - C_{20} алкил; C_3 - C_{20} циклоалкил; C_6 - C_{20} арил; C_7 - C_{20} алкиларил и C_7 - 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 $-\text{O}-\text{R}_a$, где R_a - это гидрокарбил с 1-20 атомами углерода. Предпочитаемые гидрокарбоксигруппы - это алкоксигруппы. Термин "алкокси" или "алкилокси" при использовании здесь относится к радикалу с формулой $-\text{O}-\text{R}_b$, где R_b - это алкил. Неограничивающие примеры подходящих алкоксигрупп включают метокси, этокси, пропокси, изопропокси, бутокси, изобутокси, сек-бутокси, трет-бутокси, пентилокси, амиллокси, гексиллокси, гептилокси и октилокси. Предпочитаемые гидрокарбоксигруппы - это метокси, этокси, пропокси, бутокси и амиллокси.

При использовании здесь термин "алкил" самостоятельно или как часть другого заместителя 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, C_{1-12} алкил означает алкил из 1-12 атомов углерода. Примеры групп C_{1-12} алкил - это метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, сек-бутил, трет-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 " C_{3-20} циклоалкил" самостоятельно или как часть другого заместителя относится к насыщенному или частично насыщенному циклическому алкиловому радикалу, который содержит 3-20 атомов углерода. Примеры C_{3-20} циклоалкила включают циклопропил, циклобутил, цикlopентил, циклогексил, циклогептил и циклооктил.

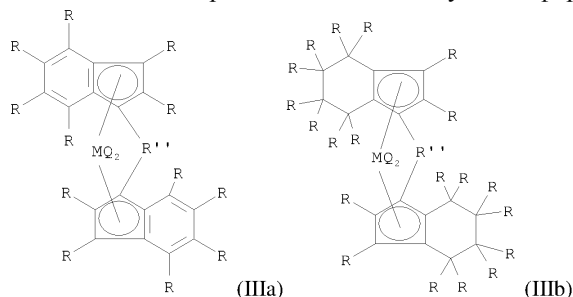
При использовании здесь термин " C_{6-20} арил" самостоятельно или как часть другого заместителя относится к полиненасыщенной ароматической гидрокарбиловой группе с одиночным кольцом (т.е. фенил) или множеством ароматических колец, соединенных вместе (например, нафталин) или связанных ковалентно, как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

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.

Предпочтительно, когда полимеризация проводится в присутствии металлоцена, в который входят 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 входят водород, метил, этил, n-пропил, изопропил, n-бутил, трет-бутил; R'' - это структурный мостик между двумя инденилами или тетрагидрогенизированными инденилами для придания стереотвердости, которая включает $\text{C}_1\text{-C}_4$ 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 тетрагидроиндениловый компонент может быть заменен на R таким же образом или отличающимся друг от друга на одной или нескольких позициях любого из двух сочлененных колец. Каждый заменитель выбирается независимо.

Если заменяется цикlopentadiениловое кольцо, его заменяющие группы не должны быть слишком объемными, чтобы не влиять на координацию олефинового мономера в сторону металла M. Любые заменители XR'^v на цикlopentadiениловое кольцо являются предпочтительно метилом. Более предпочтительно, когда по крайней мере одно и самое предпочтительное оба цикlopentadiениловых 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, бис-(n-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, дифенилметилден(циклопентадиенил)(флуорен-9-ил)цирконий дихлорид и диметилметилден [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 основе. Основа может быть инертным твердым веществом, органическим или неорганическим, которое химически не реагирует с каким-либо из компонентов обычного металлоценового катализатора. Подходящие материалы для основы поддерживаемых катализаторов настоящего изобретения включают твердые неорганические оксиды, такие как кремнезем, глинозем, оксид магния, оксид титана, оксид тория, а также смешанные оксиды кремнезема и одного или нескольких оксидов металла группы 2 или 13, такие как смешанные оксиды кремнезема-оксид магния и кремнезем-глинозем. Кремнезем, глинозем и смешанные оксиды кремнезема и одного или нескольких оксидов металла группы 2 или 13 являются предпочитаемыми материалами для основы. Предпочитаемые примеры таких смешанных оксидов - это кремнеземы-глиноземы. Самый предпочитаемый - это кремнезем. Кремнезем может быть представлен в гранулированной, агломерированной, пирогенной или прочей форме. Основа предпочтительна, если это кремнеземное соединение. В предпочитаемом воплощении металлоценовый катализатор предоставляется на твердой основе, предпочтительно на кремнеземной основе.

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 алюминийсодержащий со-катализатор, борсодержащий со-катализатор и тому подобные.

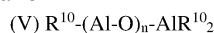
Примеры алюминийсодержащих со-катализаторов включают, среди прочих, диалкил- или триалкилалюминоксан, диалкил- или триалкилалюминоксан галид. Аллюминоксанный компонент алюминийсодержащих со-катализаторов может быть выбран из следующего: метилаллюминоксан, этилаллюминоксан, n-бутилаллюминоксан и изобутилаллюминоксан. Примеры борсодержащих со-катализаторов включают, среди прочих, тритил борат, фтористый боргидрид и анилин борат. Подходящие борсодержащие со-катализаторы могут также включать трифенилкарбений боронат, такой как тетраakis-пентафлуорофенил-борато-трифенилкарбений, как описано в EP 0427696, или со-катализаторы с общей формулой $[L'-H]+[B\ Ar1\ Ar2\ X3\ X4]-$, как описано в EP 0277004 (с. 6, строка 30 до с. 7, строка 7).

Алюмоксаны (также называемые алюмоксаны), которые могут быть 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 R^{10} - это C_1-C_8 алкил-группа и предпочтительно метил.

В одном воплощении алюмооксан is метилаллюминоксан, этилаллюминоксан, n-бутилаллюминоксан, или изобутилаллюминоксан.

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

Термин "хромные катализаторы" относится к катализаторам, полученным отложением оксида хрома на опору, например кремнезёмовая или алюминиевая опора. Иллюстративные примеры хромных катализаторов включают, но не ограничиваясь ими, $CrSiO_2$ или $CrAl_2O_3$.

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 реакция полимеризации. Неограничивающий пример активирующего реагента - это органо-аллюминиевое соединение, причем, возможно, галогенированное, с общей формулой $AlR^{11}R^{12}R^{13}$ или $AlR^{11}R^{12}Y^2$, где R^{11} , R^{12} , R^{13} - это алкил с 1-6 атомами углерода и R^{11} , R^{12} , R^{13} могут быть одинаковыми или разными, и где Y^2 - это водород или галоген, как описано в US 6930071 и US 6864207, которые включены в настоящий документ через указание ссылки. Другие активирующие реагенты включают триэтилаллюминий (TEA1), триизобутилаллюминий (TIBA1), триметилаллюминий (TMA) и метил-метил-этилаллюминий (MMEA1).

Полимеризационная суспензия поддерживается в циркулирующем состоянии по крайней мере в одном петлевом реакторе, в который входит вертикальный отрезок трубки в рубашке, присоединенный через колена. Тепло от полимеризации может быть отведено посредством охлаждающей воды, циркулирующей в рубашке трубки реактора. Указанная полимеризация может осуществляться в одиночных петлевых реакторах, двойных петлевых реакторах, а также множественных петлевых реакторах, присоединенных последовательно. Двойные или множественные петлевые реакторы могут также использоваться параллельно друг другу. Указанные реакторы работают в режиме, наполненном жидкостью. Когда они используются последовательно, они могут быть присоединены через такие средства, как например, через один или несколько осадительных стояков первого реактора.

Получаемый полимер выгружается непрерывно в соответствии с процессом настоящего изобретения из петлевого реактора или из последнего петлевого реактора цепочки с некоторым количеством разбавителя через один или несколько осадительных стояков, которые постоянно открыты, и в котором твердое содержание повышается относительно его концентрации в корпусе реактора. Как правило, концентрация твердого полимера в петлевом реакторе составляет примерно от 40 примерно до 50 вес.% и концентрация твердого полимера в секции сбора составляет примерно от 50 примерно до 65 вес.%.

В соответствии с одним воплощением настоящего изобретения скорость непрерывной выгрузки полимерной суспензии должна обеспечивать постоянное и в основном непрерывное вытекание из петлевого реактора (из точек выгрузки полимерной суспензии через по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк и также через зону сбора продукта), равное втеканию материала в 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.

В одном воплощении скорость непрерывной выгрузки полимеризационной суспензии из реактора и в зоне сбора продукта должна обеспечивать давление на насколько возможно постоянном уровне в петлевом реакторе или в последнем реакторе в цепи при использовании двойных или множественных реакторов, а также устранять или минимизировать промежуточные пульсирующие падения давления, связанные с более значительной и более внезапной выгрузкой части содержимого реактора, которое возникает с традиционными осадительными стояками, выгружающими партиями на суспензионных реакторах.

Используемые здесь термины "зона сбора продукта" или "секция сбора" включают 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 суспензией может быть снято давление, и она может передаваться через, например, нагреваемые или ненагреваемые испарительные линии в испарительные емкости, где отделяются полимер и непрореагировавший мономер и/или со-мономер и разбавитель. Дегазация полимера может далее выполняться в очистительной колонке.

В одном воплощении изобретения 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.

Со ссылкой на чертежи на фиг. 1 схематически показан пример петлевого реактора 1 в соответствии с изобретением. Указанный петлевой реактор 1 включает множество взаимосвязанных трубок 9. Станет понятно, что, хотя петлевой реактор 1 показан с шестью вертикальными трубками, указанный петлевой реактор 1 может быть оборудован большим или меньшим количеством трубок, например 4 или большим количеством трубок, например в пределах 4-20 вертикальных трубок. Вертикальные отрезки трубок 9 предпочтительно снабжены тепловыми рубашками 10. Тепло от полимеризации может быть отведено посредством охлаждающей воды, циркулирующей в этих рубашках реактора. Реагенты вводятся в реактор 1 по линии 3. Катализатор, возможно, в сочетании с со-катализатором или активирующим реагентом, вводится в реактор 1 посредством канала 17. Следует отметить, что фиг. 1 - это упрощенная иллюстрация петлевого реактора, и что указанный разбавитель, со-мономеры, катализаторы мономеров и другие добавки могут вводиться в реактор по-отдельности. В предпочитаемом воплощении, как показано здесь, катализаторы вводятся сразу в начале течения из циркуляционного насоса 2, разбавитель, мономер, потенциальные со-мономеры и реагентные добавки - сразу после циркуляционного насоса 2.

Полимеризационная суспензия направленно циркулирует через весь петлевой реактор 1, как показано стрелками 6 с помощью одного или нескольких насосов, например осевым насосом 2. Насос может работать на электромоторе 5. При использовании здесь термин "насос" включает в себя любое устройство, например устройство сжатия, повышения давления жидкости посредством, например, поршня или набора вращающихся крыльчаток 4.

Реактор 1, кроме того, снабжен одним или несколькими осадительными стояками 7, которые присоединены к трубке 9 реактора 1. Хотя только пять осадительных стояков 7A-7E показаны на фиг. 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, более предпочтительно 6-10 осадительных стояков. В одном воплощении каждый осадительный стояк присоединен к трубкам указанного петлевого реактора 1 через трубку для выгрузки 18.

В одном воплощении разгрузочный клапан 19 может быть установлен между каждой трубкой для выгрузки 18 и каждым осадительным стояком 7. Эти разгрузочные клапаны 19 могут быть шариковыми клапанами, например. Эти клапаны 19 открыты в нормальных условиях и могут быть закрыты, например, для изоляции осадительного стояка из процесса работы (также называемый не используемым осадительным стояком). Например, указанные клапаны могут быть закрыты, когда давление в реакторе ниже выбранного значения.

Выход каждого осадительного стояка присоединен к трубке для выгрузки, снабженной устройством контроля давления 15. Устройства контроля давления 15 могут быть устройствами любого типа, которые способны обеспечить непрерывную выгрузку полимерной суспензии, при этом обеспечивая контроль давления.

В одном воплощении, которое не показано здесь, выходы двух осадительных стояков присоединены к одиночной трубке для выгрузки, снабженной устройством контроля давления 15.

Полимерная суспензия, текущая через постоянно открытые осадительные стояки 7, может быть

удалена посредством одной или нескольких линий сбора продукта 8, например в зону сбора продукта.

На фиг. 2 схематически показан пример петлевого реактора 60, снабженного одним или несколькими осадительными стояками 70, присоединенными к трубке реактора 60. Хотя только один осадительный стояк 70 показан на фиг. 2, в настоящем процессе используется петлевой реактор, в который входит один или несколько осадительных стояков.

Каждый осадительный стояк присоединен к трубке для выгрузки, снабженной устройством контроля давления 75. Устройствами контроля давления 75 могут быть клапаны любого типа, которые способны обеспечить непрерывную выгрузку полимерной суспензии, при этом обеспечивая контроль давления. Полимерная суспензия, текущая через постоянно открытые осадительные стояки 70, может быть удалена посредством одной или нескольких линий сбора продукта 80, например, в зоне сбора продукта 90. Датчик 85 используется для контроля распределения течения.

Устройство контроля давления 15, 75, которое может использоваться в настоящем изобретении, может быть клапаном для контроля давления любого типа, который способен обеспечить непрерывную выгрузку полимерной суспензии.

Неограничивающие примеры подходящих устройств контроля давления для использования в настоящем изобретении - это контрольные клапаны, такие как шариковые клапаны с v-отверстиями, как описано в US 2004122187, и клапаны контроля эксцентриковой заточки (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 отверстие устройства контроля давления периодически увеличивается на определенный период времени. Это происходит, чтобы предотвратить какие-либо заторы на выходах для обеспечения непрерывной выгрузки.

Настройки в устройстве контроля давления в сочетании с сохранением по крайней мере одного осадительного стояка в постоянно открытом состоянии создает идеальное давление в петлевом реакторе. Следовательно, колебания в условиях реакции, вызванные изменениями в давлении в реакторе, минимизируются и даже полностью устраняются.

В одном воплощении настоящего изобретения непрерывная выгрузка обеспечивается сохранением определенного количества осадительных стояков в открытом состоянии, тем самым поддерживая непрерывное течение выгружаемой полимерной суспензии из указанного реактора, при этом контролируя давление с помощью устройств контроля давления, установленных на каждом выходе каждого осадительного стояка.

Количество постоянно открытых осадительных стояков контролируется непрерывным мониторингом соответствующих параметров для оптимальной работы осадительного стояка. Примеры таких параметров включают, например, соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами/разбавителями, передаваемыми в секцию сбора, и время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках. Низкое соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами/разбавителями, передаваемыми в секцию сбора, будет запускать большее количество постоянно открытых осадительных стояков в работу. При этом длительное время пребывания твердых частиц полимера в осадительных стояках будет запускать меньшее количество постоянно открытых осадительных стояков в работу.

В одном воплощении процесс в соответствии с настоящим изобретением может, кроме того, включать этап контролирования количества постоянно открытых осадительных стояков непрерывным мониторингом параметров, выбранных из следующего: соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами/разбавителем, передаваемыми в секцию сбора, время нахождения твердых частиц полимера в осадительных стояках и их смесей.

В соответствии с настоящим изобретением по крайней мере один осадительный стояк 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.

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

Постоянно открытый осадительный стояк включает в себя осадительный стояк, у которого разгрузочный клапан полностью открыт и одновременно его устройство контроля давления полностью или частично открыто.

В процессе, выполняемом в соответствии с настоящим изобретением, постоянно открытый осадительный стояк или осадительные стояки, которые находятся в рабочем состоянии, 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 находятся 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 давлением в схеме контроля реактора. В общем сценарии все контрольные клапаны 15/75 могут иметь одинаковое отверстие, заданное указанными схемами контроля. Кроме того, отверстие контрольных клапанов 15/75 может определяться независимо для каждого осадительного стояка непрерывным мониторингом течений из каждого осадительного стояка. Примеры таких течений - течение реагентов/разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секции сбора из каждого из осадительных стояков.

Для мониторинга течений могут использоваться датчики, причем указанные датчики могут размещаться в осадительных стояках или в трубках для выгрузки или в секции сбора.

В одном воплощении настоящего изобретения процесс может, кроме того, включать этап контролирования распределения течения среди осадительных стояков, когда более одного осадительного стояка находятся в постоянно открытом состоянии с помощью мониторинга течений из каждого осадительного стояка, где указанные течения, находящиеся под мониторингом, выбираются из следующего: течение реагентов/разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секции сбора из каждого из осадительных стояков, и их смеси.

Распределение течения среди постоянно открытых осадительных стояков может контролироваться давлением в контрольной системе реактора. В общем сценарии все контрольные клапаны могут иметь одинаковое отверстие. Отверстие контрольных клапанов может быть также определяться независимо для каждого осадительного стояка непрерывным мониторингом течений из каждого осадительного стояка. Примеры таких течений - течение реагентов/разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секции сбора из каждого из осадительных стояков. Для мониторинга течений могут использоваться датчики, причем указанные датчики могут размещаться в осадительных стояках или в трубках для выгрузки или в секциях сбора.

В одном воплощении настоящего изобретения процесс может, кроме того, включать этап постоянного мониторинга течений из указанных осадительных стояков, причем указанное течение, находящееся под мониторингом, выбирается из следующего: течение реагентов/разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секции сбора, и их смеси.

В предпочитаемом воплощении количество постоянно открытых осадительных стояков, а также соответствующее количество устройств контроля давления настраивается и синхронизируется для поддержания постоянного давления в реакторе или альтернативно поддерживается постоянное давление в последнем реакторе цепочки системы множественных реакторов.

В соответствии с настоящим изобретением количество постоянно открытых осадительных стояков и соответствующее количество устройств контроля давления настраивается и синхронизируется с помощью вычислительных средств. Эти вычислительные средства позволяют корректировать и контролировать давление в реакторе для поддержания непрерывного течения суспензии из указанного реактора, которое больше не прерывается. Прочие средства контроля означают такие средства, как контроллеры давления или температуры и контроллеры течения, преобразователи течения и датчики течения могут использоваться для более точной настройки процесса выгрузки.

Активирование и контроль непрерывной выгрузки через по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк 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. В предпочитаемом воплощении используются вычислительные средства и устройства измерения для обеспечения управления и контроля над параметрами процесса. В изобретении могут использоваться компьютеры или другие виды контролирующих устройств.

Трубка для выгрузки и/или осадительный стояк могут быть обеспечены испарительной системой для включения испарения, когда указанный осадительный стояк находится в нерабочем состоянии.

Процесс полимеризации в соответствии с изобретением может, кроме того, осуществляться во множественных петлевых реакторах, например в двойном петлевом реакторе, как показано на фиг. 3.

На фиг. 3 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. 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. Осадительные стояки первого реактора 100 работают по

традиционному пути, например выгрузка полимерной суспензии идет последовательно или партиями. В соответствии с настоящим изобретением последующий реактор 116 снабжен одним или несколькими осадительными стояками 109, присоединенными к трубке 104 указанного реактора 116, и где по крайней мере один осадительный стояк последующего реактора 116 постоянно открыт для непрерывной выгрузки полимерной суспензии в секции сбора. Осадительные стояки 109 могут быть предоставлены с разгрузочным клапаном 110. Далее каждый выход осадительных стояков последующего реактора 116 снабжен устройством контроля давления 120. Выход, находящийся внизу по течению осадительного стояка 109 первого реактора 100, присоединен к линии передачи 112, которая позволяет передавать полимерную суспензию, осажденную в осадительных стояках 109, в последующий реактор 116, предпочтительно через поршневой клапан 115. Осадительные стояки первого реактора 100 могут быть обеспечены необязательными контрольными клапанами 111. Клапаны 111 могут быть клапанами любого типа, которые позволяют осуществлять выгрузку полимерной суспензии в последующий петлевой реактор, могут использоваться угловые клапаны или шариковые клапаны. Например, клапан 111 может иметь такую структуру, в которой предотвращается сбор или осаждение твердого материала в основной части корпуса клапана. Однако тип и структура контролирующего устройства могут быть выбраны специалистами в рассматриваемой области по их требованию. Параллельно линии передачи 112 в зоне сбора продукта течение может отводить трехсторонний клапан 114, если множественные петлевые реакторы должны использоваться в параллельной конфигурации. Полимерная суспензия, текущая непрерывно через по крайней мере один постоянно открытый осадительный стояк 109 последующего реактора 116, может быть удалена посредством одной или нескольких линий сбора продукта 113, например, в зону сбора продукта.

Было отмечено, что посредством постоянной выгрузки полимерная суспензия из петлевого реактора или из последнего петлевого реактора цепочки множественных реакторов в соответствии с настоящим изобретением, из петлевого реактора или из последующего реактора могут выгружаться твердые частицы с большим процентным весом. Более конкретно непрерывная выгрузка полимерной суспензии из осадительных стояков улучшает эффективность разделения полимера, реагентов и разбавителя минимизацией количества реагентов и разбавителя, передаваемых в секцию сбора. Кроме того, настоящее изобретение позволяет создать неколеблущиеся условия реакции в реакторе во время процесса полимеризации. Более конкретно процессы в соответствии с настоящим изобретением позволяют сохранить давление в реакторе на определенном значении и избежать колебания давления в полимеризационном реакторе. Кроме того, процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, также улучшает функциональность и надежность процесса полимеризации тем, что избегается застой полимера и оптимизируется время нахождения в осадительных стояках. Кроме того, процесс, выполняемый в соответствии с настоящим изобретением, также обеспечивает надлежащее распределение течений среди трубок для выгрузки.

Примеры

Был получен этиленгексеновый сополимер в присутствии катализатора "Ziegler-Natta" внутри двойного петлевого реактора с различными конфигурациями секции для выгрузки второго реактора. Результаты сведены в следующей таблице:

Реактор выгрузки	Количество осадительных стояков	Диаметр осадительных стояков	Средняя концентрация твердых частиц полимера в петлевом реакторе	Средняя концентрация твердых частиц полимера в секции сбора	Снижение разбавителя/реагентов течение в секции сбора (на тонну полученного полимера) относительно сравнительного примера
Непрерывная выгрузка	-	-	46 % по весу	46 % по весу	сравнительный пример
Непрерывная выгрузка	1 (постоянно открыт)	0»	46 % по весу	53 % по весу	-24%
Непрерывная выгрузка	2 (постоянно открыт)	0»	46 % по весу	56 % по весу	-33%
Дискретная выгрузка	6 (постоянно открыты)	0»	46 % по весу	57 % по весу	-36% (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 должны ограничиваться предпочитаемыми вариациями, описанными здесь.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиолефина по крайней мере в одном суспензионном петлевом реакторе, снабженном одним или несколькими осадительными стояками, который состоит из следующих шагов:

вводят в указанный петлевой реактор один или несколько олефиновых реагентов, разбавителей, катализаторов полимеризации и дополнительных ингредиентов, при этом обеспечивают циркуляцию указанных олефиновых реагентов, разбавителей и катализаторов полимеризации в указанном петлевом реакторе;

полимеризуют указанный один или несколько олефиновых реагентов до получения полимерной суспензии, включающей жидкий разбавитель и твердые полиолефиновые частицы;

производят непрерывное извлечение полиолефиновой суспензии, в которую входят полиолефиновые частицы и разбавитель, из указанного реактора через указанные один или несколько осадительных стояков и передают извлеченные твердые олефиновые частицы полимера из указанного петлевого реактора в секцию сбора;

при этом каждый осадительный стояк имеет вход, присоединенный к реактору, и выход, присоединенный к секции сбора, и где по крайней мере один осадительный стояк постоянно открыт, обеспечивая возможность непрерывного извлечения указанной полиолефиновой суспензии из указанного петлевого реактора,

каждый выход указанных одного или нескольких осадительных стояков присоединен к секции сбора посредством по крайней мере одной трубки, снабженной устройством контроля давления, и где давление в указанном петлевом реакторе контролируют с использованием устройства контроля давления, выполненного с возможностью периодического увеличения размера выходного отверстия устройства контроля давления, и

каждый вход указанного осадительного стояка присоединен к указанному реактору посредством одной трубки для выгрузки, снабженной разгрузочным клапаном, и при этом постоянно открытый осадительный стояк представляет собой осадительный стояк, у которого открыт как разгрузочный клапан, так и устройство контроля давления.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что каждый вход указанных осадительных стояков присоединен к указанному реактору посредством одной трубки для выгрузки, присоединенной к указанному по крайней мере одному петлевому реактору.

3. Способ по п.2, характеризующийся тем, что по крайней мере одна промывная система установлена на каждом осадительном стояке и/или на каждой трубке для выгрузки.

4. Способ по пп.1-3, характеризующийся тем, что указанный петлевой реактор снабжен двумя или более осадительными стояками.

5. Способ по п.4, характеризующийся тем, что по крайней мере два осадительных стояка постоянно открыты, обеспечивая возможность непрерывного извлечения указанной суспензии из указанного петлевого реактора.

6. Способ по пп.1-5, характеризующийся тем, что дополнительно включает шаг постоянного мониторинга течения из указанных одного или нескольких осадительных стояков, причем указанное течение, находящееся под мониторингом, выбирают из следующего: течение реагентов в секцию сбора, течение разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секцию сбора, и их сочетания.

7. Способ по пп.1-6, характеризующийся тем, что дополнительно включает шаг контроля количества постоянно открытых осадительных стояков, предпочтительно шаг контроля количества постоянно открытых осадительных стояков включает мониторинг одного или нескольких параметров, выбранных из следующего: соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми в секцию сбора, соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми в секцию сбора, время нахождения твердых частиц полимера в каждом осадительном стояке и их сочетания, предпочтительно, когда указанный мониторинг ведут непрерывно.

8. Способ по п.7, характеризующийся тем, что шаг контроля количества постоянно открытых осадительных стояков включает один или несколько из следующих аспектов:

i) увеличение количества постоянно открытых осадительных стояков, когда соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми в секцию сбора ниже первого predetermined значения; и/или

соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми в секцию сбора ниже первого predetermined значения; и/или

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

ii) уменьшение количества постоянно открытых осадительных стояков, когда

соотношение между твердыми частицами полимера и реагентами, передаваемыми в секцию сбора, выше второго predetermined значения; и/или

соотношение между твердыми частицами полимера и разбавителем, передаваемыми в секцию сбо-

ра, выше второго преопределенного значения; и/или

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

9. Способ по пп.3-8, характеризующийся тем, что по крайней мере два осадительных стояка постоянно открыты, обеспечивая возможность непрерывного извлечения указанной суспензии из указанного петлевого реактора, при этом способ дополнительно включает шаг контроля распределения течения среды постоянно открытых осадительных стояков.

10. Способ по п.9, характеризующийся тем, что шаг контроля распределения течения среды постоянно открытых осадительных стояков включает следующее:

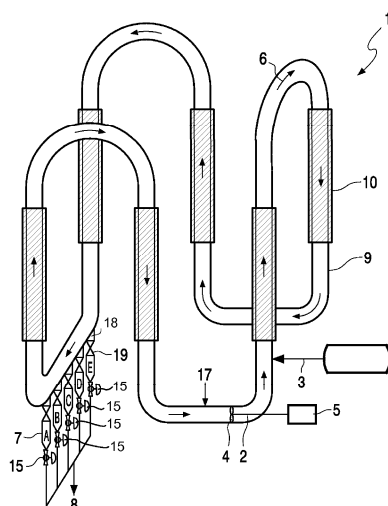
i) мониторинг течения из каждого осадительного стояка, где указанное течение, находящееся под мониторингом, выбирается из следующего: течение реагентов в секцию сбора, течение разбавителя в секцию сбора, течение твердых частиц полимера в секцию сбора, общее течение, передаваемое в секцию сбора из каждого из осадительных стояков, и их сочетания, предпочтительно, когда мониторинг осуществляется непрерывно; и

ii) 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.

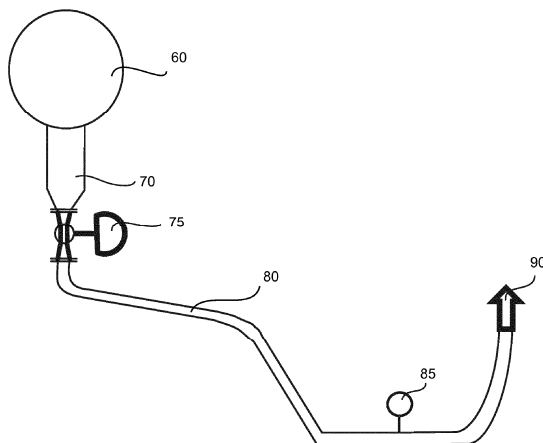
11. Способ по пп.1-10, характеризующийся тем, что указанный петлевой реактор представляет собой одиночный петлевой реактор.

12. Способ по пп.1-10, характеризующийся тем, что указанный петлевой реактор представляет собой последний реактор цепи петлевых реакторов, в которую входят по крайней мере два петлевых реактора, присоединенных последовательно.

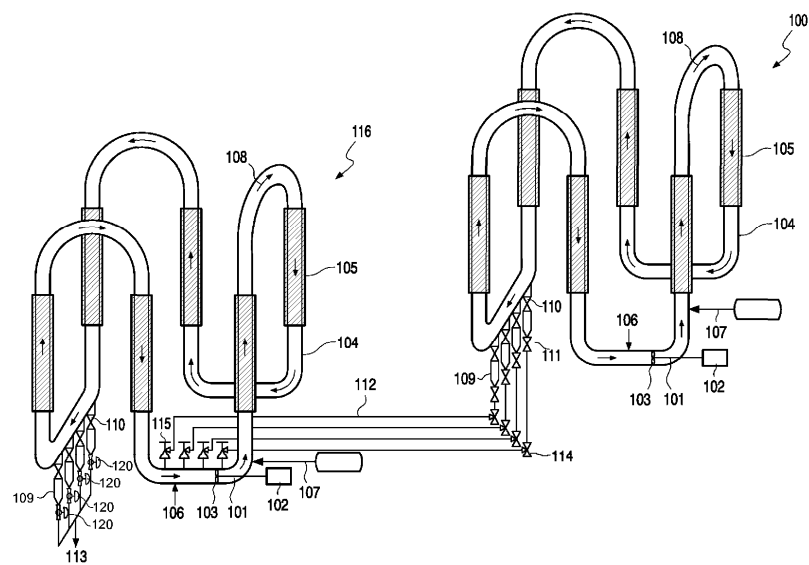
13. Способ по пп.1-12, характеризующийся тем, что указанный олефин представляет собой этилен.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2