



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114402000 B

(45) 授权公告日 2023.03.21

(21) 申请号 202080063417.6	C08F 10/00 (2006.01)
(22) 申请日 2020.08.20	C08F 110/02 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08F 210/16 (2006.01)
申请公布号 CN 114402000 A	C08F 2/01 (2006.01)
(43) 申请公布日 2022.04.26	C08F 2/06 (2006.01)
(30) 优先权数据	C08F 2/14 (2006.01)
62/899,830 2019.09.13 US	C08F 2/38 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	C08F 6/10 (2006.01)
2022.03.10	C08F 6/02 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	B01D 5/00 (2006.01)
PCT/US2020/047130 2020.08.20	B01J 4/00 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	B01J 8/00 (2006.01)
W02021/050231 EN 2021.03.18	B01J 19/24 (2006.01)
(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司	
地址 美国得克萨斯	
(72) 发明人 K·W·特拉普 S·T·罗杰	
J·A·肯德里克 E·F·史密斯	
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所	
有限公司 11038	
专利代理师 张博媛	
(51) Int.Cl.	
C08F 10/02 (2006.01)	

(56) 对比文件

- EP 2185606 A1, 2010.05.19
- EP 2336201 A1, 2011.06.22
- US 2001018499 A1, 2001.08.30
- US 2003191251 A1, 2003.10.09
- US 2014171603 A1, 2014.06.19
- WO 2013135565 A1, 2013.09.19
- WO 2016014788 A1, 2016.01.28
- WO 9947251 A1, 1999.09.23
- WO 9960028 A2, 1999.11.25

审查员 许喆

权利要求书3页 说明书26页 附图5页

(54) 发明名称
用于双峰淤浆聚合的方法和装置

(57) 摘要
提供了用于制备双峰聚合物的方法和装置。在一些实施方案中,方法包括将单体、第一稀释剂、催化剂、第一氢气浓度的氢气、和任选的共聚单体引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生聚合物固体的第一淤浆。方法还可以包括将来自环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物连续地排放至第一闪蒸罐;在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物,以提供具有明显更低氢气浓度的第一浓缩聚合物淤浆;和将第一浓

缩聚合物淤浆从闪蒸罐转移至再制浆混合器。方法还可以包括将再制浆混合器稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆,以在再制浆混合器中形成第二浓缩聚合物淤浆,可将其泵入第二淤浆环路反应器。

CN 114402000 B

1. 制备聚合物的方法,包括:

将单体、第一稀释剂、催化剂、氢气和任选的共聚单体引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生具有第一氢气浓度并包含具有分子量的聚合物的聚合物固体的第一淤浆;

将来自环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至第一闪蒸罐,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持密封;

在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物以蒸发50%-100%的第一稀释剂并提供包含第一稀释剂和未反应单体的闪蒸蒸气,并提供第一浓缩聚合物淤浆,其中氢气以低于第一氢气浓度的第二氢气浓度存在于第一浓缩聚合物淤浆;

将第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐转移至再制浆混合器;

将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆,以在再制浆混合器中形成第二浓缩聚合物淤浆;和

将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器排放至第二环路反应器。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在50°C-120°C的温度和/或200psig-800psig的压力下进行单体、第一稀释剂、催化剂和氢气的引入。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中单体是乙烯,并进一步地其中第一和第二稀释剂各自是C₃-C₉饱和脂族烃。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中第一和第二稀释剂各自是异丁烷。

5. 根据权利要求1所述的方法,还包括将助催化剂引入第一环路反应器;其中助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三丙基铝或三丁基铝。

6. 根据权利要求1所述的方法,还包括将可逆毒物引入离开第一环路反应器的聚合物淤浆料流。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中可逆毒物是一氧化碳。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中引入单体包括使第一环路反应器以2.6lbs/hr-gal或更大的时空收率运行。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中聚合物固体的第一淤浆包含均聚物,其具有以下GPC分子量分布:10,000g/mol-100,000g/mol的M_w值,3,000g/mol-30,000g/mol的M_n值,20,000-200,000g/mol的M_z值,和2.0-8.0的PDI,以及0.930g/cm³-0.980g/cm³的密度。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中分离第一聚合流出物包括使第一闪蒸罐在75psig-200psig的压力下运行。

11. 根据权利要求1或权利要求2-10中任一项所述的方法,还包括将闪蒸蒸气从第一闪蒸罐的顶部部分转移至分离器并在没有压缩的情况下冷凝闪蒸蒸气。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中使用热交换器进行闪蒸蒸气的冷凝,并且其中该方法还包括将冷凝的液体引入蓄压器并排空蓄压器以去除一种或多种毒物,其中冷凝闪蒸蒸气形成冷凝的液体,并且其中将冷凝的液体返回第一环路反应器。

13. 根据权利要求12所述的方法,还包括在冷凝的液体返回第一环路反应器之前从冷凝的液体蓄压器鼓去除一种或多种催化剂毒物。

14. 根据权利要求1或权利要求2-10中任一项所述的方法,其中排放聚合物固体的第一淤浆还包括在第一聚合流出物进入第一闪蒸罐之前在管线加热器中加热第一聚合流出物。

15. 根据权利要求1或权利要求2-10中任一项所述的方法,其中将第二稀释剂引入第一

浓缩聚合物淤浆包括使再制浆混合器在等于或低于第一闪蒸罐压力的压力下运行。

16. 根据权利要求15所述的方法,还包括:

将第二单体、共聚单体和第三稀释剂引入第二环路反应器,以在聚合条件下产生包含具有第二分子量的共聚物的聚合物固体的第二淤浆,其中聚合物固体的第二淤浆具有低于第一氢气浓度的第三氢气浓度;和

将第二助催化剂引入第二环路反应器,其中第二助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三丙基铝或三丁基铝。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中第二单体是乙烯和共聚单体是一种或多种 C_4-C_8 α -烯烃共聚单体;并进一步地其中第三稀释剂是异丁烷。

18. 制备聚合物的方法,包括:

将第一单体、第一稀释剂、催化剂、助催化剂、任选的共聚单体和任选的氢气引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生包含第一聚合物的聚合物固体的第一淤浆;

将来自第一环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至第一闪蒸罐,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持密封;

在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物,以提供包含第一稀释剂和未反应的第一单体的第一闪蒸蒸气并在第一闪蒸罐密封室中提供第一浓缩聚合物淤浆;

将第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐密封室转移至再制浆混合器;

将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆,以形成第二浓缩聚合物淤浆;

将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器通过一个或多个串联的泵转移至第二环路反应器;

将第二单体和氢气引入第二环路反应器中第三稀释剂,以产生包含第二聚合物的聚合物固体的第二淤浆;和

从第二环路反应器将聚合物固体的第二淤浆作为第二聚合流出物排放至第二闪蒸罐。

19. 根据权利要求18所述的方法,还包括:

在第二闪蒸罐中分离第二聚合流出物,以提供包含第三稀释剂和未反应的第二单体的第二闪蒸蒸气并在第二闪蒸罐的密封室中提供第三浓缩聚合物淤浆;和

将第二浓缩聚合物淤浆从密封室转移至第三闪蒸罐或低压吹扫柱。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中在第一环路反应器中形成高分子量聚合物和在第二环路反应器中形成低分子量聚合物;并进一步地其中聚合物固体的第二淤浆包含第一聚合物和第二聚合物的双峰聚合物组合物。

21. 根据权利要求18、权利要求19或权利要求20所述的方法,其中:

第一聚合物具有以下GPC分子量分布:100,000g/mol-500,000g/mol的 M_w 值,30,000g/mol-300,000g/mol的 M_n 值,200,000-4,000,000的 M_z 值,和2.0-8.0的PDI,以及 $0.900g/cm^3$ - $0.930g/cm^3$ 的密度;和

第二聚合物具有以下GPC分子量分布:10,000g/mol-100,000g/mol的 M_w 值,3,000g/mol-30,000g/mol的 M_n 值,20,000-200,000的 M_z 值,和2.0-8.0的PDI,以及 $0.930g/cm^3$ - $0.980g/cm^3$ 的密度。

22. 根据权利要求18、权利要求19或权利要求20所述的方法,其中第二聚合流出物包含

聚合物产物,其具有以下GPC分子量分布:50,000g/mol-1,000,000g/mol的Mw值,3,000g/mol-50,000g/mol的Mn值,400,000-4,000,000的Mz值,和8.0-80.0的PDI,以及0.930g/cm³-0.965g/cm³的密度。

23. 根据权利要求18、权利要求19或权利要求20所述的方法,其中将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆包括:

以足以将第二浓缩聚合物淤浆经由一个或多个串联的泵转移至第二反应器的量引入第二稀释剂;和

使再制浆混合器在等于或小于第一高压闪蒸罐的压力下运行。

用于双峰淤浆聚合的方法和装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年9月13日提交的题目为“Process and apparatus for bimodal slurry polymerization”的美国临时申请62/899830的权益,其全文通过引用并入本文。

[0003] 领域

[0004] 本公开内容涉及用于双峰淤浆聚合的方法和装置。

[0005] 背景

[0006] 响应于对膜、管和模塑产物的较高性能的高密度聚合物的需要,用于这样应用的单峰聚合物可在反应器后改性中与另外的聚合物混合以形成具有低分子量均聚物和高分子量共聚物的双峰聚合物共混物。与单独的低分子量均聚物相比,这样的反应器后共混物提供具有更好耐开裂性以及加工性的改进的高密度共混物。然而,反应器后共混增加额外的成本并降低双峰聚合物的总生产率并产生较不一致的产物。

[0007] 还可使用串联的反应器使用单一或多种催化剂或双中心催化剂来形成来自两种聚合物共混的双峰聚合物。任一序列可用于产生两种不同的聚合物。优选的选项是串联反应器运行,以在第一反应器中产生低分子量均聚物并然后在第二反应器中产生高分子量共聚物。然而,这种模式的挑战在于需要从引入串联的第二反应器中的任何聚合物混合物充分吹扫氢气(H₂),因为在第二反应器中通常使用(和/或容许)低得多水平的H₂。

[0008] 需要用于提供双峰聚合物的改进的聚合方法和装置。

[0009] 潜在感兴趣的参考文献包括:U.S.6,586,537、U.S.6,204,344、U.S.6,921,804、U.S.6,924,340、U.S.8,202,951、U.S.8,653,206、U.S.8,987,390、U.S.9,556,283、U.S.9,605,092、U.S.6,281,300、U.S.3,152,872、U.S.4,424,341、U.S.6,380,325。

[0010] 概述

[0011] 在至少一种实施方案中,制备聚合物的方法包括将单体、第一稀释剂、催化剂、第一氢气浓度的氢气、和任选的共聚单体引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生聚合物固体的第一淤浆。方法包括将来自环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至高压闪蒸罐,其中高压闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持密封。方法还包括在高压闪蒸罐中分离第一聚合流出物,以蒸发约50%-约100%的第一稀释剂并提供包含第一稀释剂和未反应单体的闪蒸蒸气,并提供第一浓缩聚合物淤浆,其中氢气以低于第一氢气浓度的第二氢气浓度存在于离开高压闪蒸罐的第一浓缩聚合物淤浆。方法包括将第一浓缩聚合物淤浆从高压闪蒸罐转移至再制浆混合器。方法包括将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆以在再制浆混合器中形成第二浓缩聚合物淤浆。方法还包括将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器排放至第二环路反应器。

[0012] 附图简要描述

[0013] 图1A是根据实施方案,说明用于形成双峰聚合物的装置的图。

[0014] 图1B是根据实施方案,说明用于形成双峰聚合物的装置的图。

[0015] 图1C是根据实施方案,说明再循环回收单元的图。

[0016] 图2是根据实施方案,说明闪蒸罐的图。

[0017] 图3是根据实施方案,排放导管的放大的横截面图,所述排放导管具有延伸至环路反应器和循环的聚合淤浆中一段距离的开口。

[0018] 图4是根据实施方案,压力控制系统的示意图。

[0019] 详细描述

[0020] 本文可以使用以下缩写:wt%是重量百分比,vol%是体积百分比,mol%是摩尔百分比,psig是磅/平方英寸表压,ppm是份/百万份,rpm是转/分钟,HPFT是高压闪蒸罐,LPFT是低压闪蒸罐,l/d比是长度/直径比,LE是物位(level)元件,LIC是物位指示控制器,TE是温度元件,TIC是温度指示控制器,PE是压力元件,PIC是压力指示控制器,FE是流动元件,FIC是流动指示控制器和RMT是再制浆混合罐。如本文使用的,术语“吹扫柱”意为从树脂丸粒去除残余烃的容器并且应是HDPE领域中的技术人员所熟悉的。容器通常在其内部具有树脂丸粒存量(inventory)的情况下操作,以保持充足的停留时间用于除去残余的烃。通常,这是具有直侧面和锥形底的圆柱容器,设计所述容器使得树脂丸粒表现出这样的质量流动,其中每个丸粒在容器中经历类似的停留时间。在这个容器中通常通过其中具有很少以至没有残余烃的逆流的氮气从丸粒去除烃。氮气可在容器中的多于一个位置引入,但通常接近容器的底部注射,以允许在丸粒和氮气之间提高的接触时间。

[0021] 术语“连续的”意指在没有中断或停止的情况下运行的系统。例如,产生聚合物的连续方法将是这样的方法,其中将反应物连续引入一个或多个反应器中并且连续地抽出聚合物产物。

[0022] 如本文使用的,术语“聚合淤浆”实质上意为包括在环路反应器中循环的液体和聚合物固体的两相组合物。固体包括催化剂和已聚合的烯烃例如聚乙烯。液体包括惰性稀释剂例如异丁烷,具有溶解的单体、共聚单体、分子量控制剂例如氢气、抗静电剂、防垢剂、清除剂和其它工艺添加剂。

[0023] 除非另外表明,如本文使用的,“低分子量聚合物”可以是具有以下一种或多种(例如每种)的聚合物:以下GPC平均分子量分布:约10,000g/mol-约100,000g/mol的Mw值,约3,000g/mol-约30,000g/mol的Mn值,约20,000g/mol-约200,000的Mz值,约2.0-约8.0的PDI和/或约0.930g/cm³-约0.980g/cm³的密度。

[0024] 除非另外表明,如本文使用的,“高分子量聚合物”可以是具有以下一种或多种(例如每种)的聚合物:约100,000g/mol-约1,000,000g/mol的Mw值,约30,000g/mol-约300,000g/mol的Mn值,约200,000g/mol-约4,000,000g/mol的Mz值,约2.0-约8.0的PDI和/或约0.900g/cm³-约0.930g/cm³的密度。

[0025] 可通过使用配备有差示折射率检测器(DRI)的高温凝胶渗透色谱法(Tosoh Bioscience LLC)测定Mw、Mn、Mz和PDI(Mw/Mn)。使用三个高温TSK凝胶柱(Tosoh GMHHR-H(30)HT2)。标称流动速率为1.0mL/min,并且标称注射体积为300μL。在维持在160°C下的烘箱中容纳各种转移管线、柱和双流差示折射仪(DRI检测器)。通过将1.2克作为抗氧化剂的丁基化羟基甲苯溶解在4升Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中来制备用于实验的溶剂。然后将TCB混合物通过0.1μm的Teflon过滤器过滤。然后在进入GPC仪器之前用在线脱气器脱气TCB。通过将干燥的聚合物放置在玻璃瓶中,添加期望量的TCB,然后在160°C下加热该混合物并连续震荡约2小时制备聚合物溶液。所有量都是重力法测量的。注射浓度为0.5mg/

mL-2.0mg/mL,其中较低的浓度用于较高分子量样品。然后将仪器中的流动速率提高至1.0ml/分钟,并在注射第一样品之前使DRI稳定2小时。通过将通用校正关系与柱校正(其采用一系列单分散聚苯乙烯(PS)标准物进行)结合来确定分子量。采用以下等式计算在每个淋洗体积的MW:

$$[0026] \quad \log M_X = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X+1} + \frac{a_{PS}+1}{a_X+1} \log M_{PS}$$

[0027] 其中具有下标“X”的变量代表测试样品,而具有下标“PS”的那些代表PS。在这个方法中, $\alpha_{PS}=0.67$ 和 $K_{PS}=0.000175$,而 α_X 和 K_X 从公开文献中获得。具体地,对于聚乙烯 $\alpha/K=0.695/0.000579$,和对于聚丙烯 $\alpha/K=0.705/0.0002288$ 。

[0028] 使用以下等式,由减去基线的DRI信号 I_{DRI} 计算色谱图中各自点处的浓度c:

$$[0029] \quad c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

[0030] 其中 K_{DRI} 是通过校正DRI确定的常数,并且 (dn/dc) 是系统的折射率增量。具体地,对于聚乙烯和聚丙烯两者 $dn/dc=0.109$ 。

[0031] 从浓度色谱法在淋洗体积内的积分面积与注射质量(其等于预定浓度乘注射回路体积)的比计算质量回收率。

[0032] 在此方法中, $\alpha_{PS}=0.67$ 和 $K_{PS}=0.000175$,而按照在文献(Sun, T.等人, *Macromolecules*, 2001, 34, 6812)中公布和计算对于其它材料的 α 和 K ,除了就本公开内容的目的而言,对于线性乙烯聚合物 $\alpha=0.695$ 和 $K=0.000579$,对于线性丙烯聚合物 $\alpha=0.705$ 和 $K=0.0002288$,对于线性丁烯聚合物 $\alpha=0.695$ 和 $K=0.000181$,对于乙烯-丁烯共聚物 α 是 0.695 并且 K 为 $0.000579 * (1 - 0.0087 * w_{2b} + 0.000018 * (w_{2b})^2)$ (其中 w_{2b} 是丁烯共聚单体的本体重量百分比),对于乙烯-己烯共聚物 α 是 0.695 并且 K 为 $0.000579 * (1 - 0.0075 * w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是己烯共聚单体的本体重量百分比),并且对于乙烯-辛烯共聚物 α 是 0.695 并且 K 为 $0.000579 * (1 - 0.0077 * w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是辛烯共聚单体的本体重量百分比)。除非另外指出,浓度以 g/cm^3 为单位表示,分子量以 $g/摩尔$ 为单位表示,并且特性粘度(因此Mark-Houwink等式中的 K)以 dL/g 为单位表示。

[0033] 通过对应于 CH_2 和 CH_3 通道(其采用由NMR或FTIR预定标称值的一系列PE和PP均聚物/共聚物标准物校准)的IR5检测器强度的比测定共聚单体组成。特别地,这提供作为分子量函数的甲基/1000个总碳($CH_3/1000TC$)。然后将链端校正应用于 $CH_3/1000TC$ 函数,假设各自链为线性并在各自端部由甲基基团封端,计算作为分子量函数的每1000TC的短链分支(SCB)含量($SCB/1000TC$)。然后从以下表达式获得重量%共聚单体,其中对于C3、C4、C6、C8等共聚单体 f 分别是0.3、0.4、0.6、0.8等

$$[0034] \quad w_2 = f * SCB / 1000TC。$$

[0035] 通过考虑在浓度色谱图的积分限之间 CH_3 和 CH_2 通道的整个信号获得来自GPC-IR和GPC-4D分析的聚合物的本体组成。首先,获得以下比

$$[0036] \quad \text{本体IR比} = \frac{\text{积分限内}CH_3\text{信号的面积}}{\text{积分限内}CH_2\text{信号的面积}}。$$

[0037] 然后应用 CH_3 和 CH_2 信号比相同的校准(如先前获得为分子量函数的 $CH_3/1000TC$ 中提到的)以获得本体 $CH_3/1000TC$ 。通过在分子量范围内加权平均链端校正获得本体甲基链端/1000TC(本体 CH_3 端/1000TC)。

[0038] 则

[0039] $w_{2b} = f * \text{本体CH3}/1000TC$

[0040] **本体 SCB/1000TC = 本体 CH3/1000TC - 本体 $\frac{\text{CH3端}}{1000TC}$**

[0041] 和以如上描述的相同的方式将本体SCB/1000TC转变为本体 w_2 。

[0042] LS检测器是18-角度Wyatt Technology High Temperature DAWN HELEOSII。通过使用用于静态光散射的Zimm模型分析LS的输出来确定色谱图中各自点处的LS分子量(M) (Light Scattering from Polymer Solutions, Huglin, M.B. 编者, Academic Press, 1972):

$$[0043] \quad \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0044] 在此, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 处测量的过量瑞利散射强度, c 是从IR5分析确定的聚合物浓度, A_2 是第二维里系数, $P(\theta)$ 是单分散无规线团的形状因子, 和 K_o 是系统的光学常数:

$$[0045] \quad K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0046] 其中 N_A 是阿伏伽德罗常数, 和 (dn/dc) 是系统的折射率增量。TCB在145°C和 $\lambda = 665\text{nm}$ 下的折射率 $n = 1.500$ 。对于分析聚乙烯均聚物、乙烯-己烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物而言, $dn/dc = 0.1048\text{ml/mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$; 对于分析乙烯-丁烯共聚物而言, $dn/dc = 0.1048 * (1 - 0.00126 * w_2)\text{ml/mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$, 其中 w_2 是丁烯共聚单体的重量百分比。

[0047] 使用高温Agilent (或Viscotek Corporation) 粘度计 (其具有以惠斯通电桥配置布置的四个毛细管, 以及两个压力传感器) 测定比粘度。一个传感器测量横跨检测器的总压降, 放置在电桥的两侧之间的另一个传感器测量压差。通过它们的输出计算流过粘度计的溶液的比粘度 η_s 。由等式 $[\eta] = \eta_s/c$ 计算在色谱图中各自点处的特性粘度 $[\eta]$, 其中 c 是浓度并且由IR5宽频通道输出测定。各自点处的粘度MW计算为 $M = K_{ps} M^{\alpha_{ps}+1} / [\eta]$, 其中 α_{ps} 为0.67并且 K_{ps} 为0.000175。

[0048] T. Sun、P. Brant、R.R. Chance和W.W. Graessley (Macromolecules, 2001, 第34(19)卷, 第6812-6820页) 描述了以上没有描述的实验和分析细节, 包括如何校准检测器和如何计算Mark-Houwink参数和第二维里系数的组成依赖性。

[0049] 如本文使用的, 术语“时空收率”(STY) 意为每单位的环路反应器体积或聚合淤浆体积的生产率, 和STY以磅/小时-加仑(lbs/hr-gal) 为单位表示。

[0050] 如本文使用的, 术语“聚合物停留时间”意为聚合物颗粒保持在环路反应器内的平均时间。

[0051] 还称作“聚合区”的“反应区”是其中发生聚合的容器, 例如搅拌槽反应器或环路反应器。当以连续聚合方法使用多个反应器时, 每个反应器被认为是单独的聚合区。在至少一种实施方案中, 在每个反应区中发生聚合。

[0052] 在本公开内容中, “密封室”是经配置以维持聚合物固体的淤浆体积以维持密封和压力的闪蒸罐的延伸。如本文使用的, “密封室”和“密封腿”可以互换使用。

[0053] 术语“细料”包括来源于进料固体材料的“聚合物细料”和/或“催化剂细料”，并限定未被分离器或任何去除/纯化系统去除的夹带催化剂和聚合物固体的部分。细料尺寸通常比反应器淤浆中的聚合物固体的尺寸小得多。细料可包括未反应和/或反应不足 (under-reacted) 的催化剂。

[0054] 如本文使用的，“烯烃 (olefin)” 或者被称作“烯烃 (alkene)” 是具有至少一个双键的线性、支化或环状的碳和氢的化合物。

[0055] “ α -烯烃”是指在其结构中具有端部碳与碳双键的烯烃 ($(R^xR^y)-C=CH_2$ ，其中 R^x 和 R^y 可独立地是氢或任何烃基基团；例如 R^x 是氢和 R^y 是烷基基团)。换句话说，“ α -烯烃”是在 α (或 1-) 位置处具有双键的烯烃。

[0056] 如本文使用的，“第一稀释剂”是到第一环路反应器的稀释剂进料。术语“第一稀释剂”和“第一反应器稀释剂”本文可以互换使用。第一稀释剂可为来自一个或多个再循环塔的再循环的 iC_4 和来自第一闪蒸鼓的压缩蒸气的回收的稀释剂的共混物。

[0057] 如本文使用的，“第二稀释剂”是到再制浆混合器的稀释剂进料。术语“第二稀释剂”和“再制浆混合器稀释剂”本文可以互换使用。第二稀释剂可为来自再循环塔的再循环的 iC_4 或具有很少或没有烯烃含量 (例如乙烯) 的另一稀释剂来源，以避免在再制浆混合器中发生聚合。将第二稀释剂添加至再制浆混合器以稀释第一浓淤浆，使得可将淤浆泵送至第二反应器。

[0058] 如本文使用的，“第三稀释剂”是到第二环路反应器的进料。术语“第三稀释剂”和“第二反应器稀释剂”本文可以互换使用。第三稀释剂可为来自一个或多个再循环塔的再循环 iC_4 和/或来自第二和/或第三闪蒸鼓蒸气的冷凝蒸气的回收的稀释剂的共混物。

[0059] 再循环的稀释剂还可用于冲洗催化剂和反应器泵，其包括很少或没有烯烃含量以便避免聚合。为了能量效率可使用回收的稀释剂。可将过量的回收的稀释剂送至再循环塔系统。

[0060] 方法和装置

[0061] 本公开内容涉及用于制造烯烃聚合物的方法，其使用至少两个串联配置的反应器 (例如淤浆反应器)，所述反应器可为细长的管状封闭环路反应器。在至少一种实施方案中，本公开内容的方法和装置包括至少两个淤浆反应器、一个或多个闪蒸挥发物回收系统 (例如闪蒸罐) 和再制浆混合器。本公开内容涉及用于双峰淤浆聚合的方法和装置，从而提供低分子量聚合物例如低分子量均聚物，和高分子量聚合物例如高分子量共聚物。

[0062] 本公开内容的方法和装置可在串联的第二反应器中提供降低或消除的氢气含量，从而与常规的反应器后共混物和串联反应器/方法相比以高生产量和降低的成本提供双峰聚合物。

[0063] 在至少一种实施方案中，本公开内容提供制备聚合物的方法，包括将单体、第一反应器稀释剂、催化剂、助催化剂和第一氢气浓度的氢气、和任选的共聚单体引入环路反应器，以在聚合条件下产生聚合物固体的第一淤浆。方法包括从环路反应器将聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放 (例如连续地) 至高压闪蒸罐。高压闪蒸罐可具有密封室，其配置以维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持压力密封。方法可包括在高压闪蒸罐中分离第一聚合流出物从而蒸发约 50% - 约 100% 的第一反应器稀释剂并提供包括第一反应器稀释剂和未反应单体的闪蒸蒸气和氢气，以提供第一浓缩聚合物淤浆。氢气可以低

于第一反应器淤浆氢气浓度的第二氢气浓度存在于离开高压闪蒸罐的第一浓缩聚合物淤浆。方法可包括将第一浓缩聚合物淤浆从高压闪蒸罐转移至再制浆混合器并将再制浆混合器流出物(第二稀释剂)引入第一浓缩聚合物淤浆从而形成第二浓缩聚合物淤浆。方法可包括将第二浓缩聚合物淤浆经由泵转移至第二环路反应器中。

[0064] 在串联的第一反应器中产生低分子量聚合物可提供:

[0065] • 更容易平衡反应器之间的催化剂活性。用 H_2 产生低分子量聚合物通常可引起比用最少的 H_2 产生高分子量更低的生产率。

[0066] • 更容易控制低分子量聚合物性质,因为可在第一反应器出口取样聚合物,以及监测单体转化率和催化剂活性。

[0067] • 避免产生非常高分子量的凝胶,以及在产物挤出机中促进由高分子量聚合物和低分子量聚合物组成的聚合物固体的均匀共混物,从而产生具有更大均匀性的产物。

[0068] 本公开内容的方法和装置可提供在串联的第二反应器中降低的或基本上消除的氢气含量以提供双峰聚合物。

[0069] 在至少一种实施方案中,本公开内容提供用于从包括聚合物固体在包括惰性稀释剂和未反应单体的液体介质中的淤浆的聚合流出物连续回收聚合物固体的装置。如本文使用的,“聚合流出物”和“聚合淤浆”可以互换使用。装置可包括淤浆反应器上(其实例包括淤浆环路反应器)的排放阀,用于连续排放一部分的淤浆反应器内容物至第一转移导管中。第一转移导管可以与闪蒸管线加热器连接。装置还可包括第一闪蒸罐(例如高压闪蒸罐),所述第一闪蒸罐具有由以相对于水平成等于或大于淤浆/聚合物固体的滑动角的角度倾斜的基本上直的侧面限定的底部,其中第一闪蒸罐的压力和聚合流出物的温度使得将蒸发约50%-约100%的液体介质,并且蒸气的惰性稀释剂组分是在没有压缩的情况下通过与温度为约18°C至约60°C的流体热交换可冷凝的。装置包括具有这样的长度(l)和直径(d)的与第一闪蒸罐连接的第一闪蒸罐出口密封室,从而允许这样水平的浓缩聚合物固体/淤浆积累并在第一闪蒸罐出口密封室中形成压力密封。装置还包括密封室出口减径管(reducer),从而提供向第二转移导管连续排放浓缩聚合物固体/淤浆的塞流。在至少一种实施方案中,装置包括与第二转移导管连通的再制浆混合器。可操作再制浆混合器使得在再制浆混合器中没有发生聚合。再制浆混合器可排气以便控制在再制浆混合器中的压力。装置还可包括与再制浆混合器连接的第二淤浆反应器,其中来自再制浆混合器的浓缩淤浆然后经由第三转移导管转移并泵送至第二淤浆反应器。装置可包括第二淤浆反应器(其实例包括淤浆环路反应器上的第二排放阀),用于连续排放一部分的第二淤浆反应器内容物至第四转移导管中。第四转移导管可以与闪蒸管线加热器连接。装置还可包括第二闪蒸罐(例如高压闪蒸罐),所述第二闪蒸罐具有由以相对于水平成等于或大于淤浆/聚合物固体的滑动角的角度倾斜的基本上直的侧面限定的底部,其中第二闪蒸罐的压力和聚合流出物的温度使得将蒸发约50%-约100%的液体介质,并且蒸气的惰性稀释剂组分是在没有压缩的情况下通过与温度为约18°C至约60°C的流体热交换可冷凝的。装置还可包括具有这样的长度(l)和直径(d)的与第二闪蒸罐连接的第二闪蒸罐出口密封室,从而允许一定水平的浓缩聚合物固体/淤浆聚集并在第二闪蒸罐出口密封室中形成压力密封。装置还可包括密封室出口减径管,从而提供向第五转移导管连续排放浓缩聚合物固体/淤浆的塞流。装置还可包括第三闪蒸罐(例如低压闪蒸罐),其中第三闪蒸罐的压力和浓缩聚合物固体/淤浆的温度使得基本上

全部的任何剩余的惰性稀释剂和/或未反应的单体将蒸发并从顶部去除,用于通过压缩和热交换冷凝,并且聚合物固体从第三闪蒸罐底部排放用于额外的加工或储存。供选择地,低压吹扫柱可用于第三闪蒸鼓。

[0070] 方法可包括在聚合流出物输送通过第一转移导管期间提高聚合流出物的热含量至低于聚合物的融合点的温度,同时连续地传输聚合流出物至第一闪蒸罐(例如高压闪蒸罐)。方法可包括从第一闪蒸罐出口密封室连续地排放浓缩聚合物固体/淤浆,所述密封室具有这样长度(1)和直径(d),使得连续维持浓缩聚合物固体/淤浆的体积从而在第一闪蒸罐出口密封室中形成压力密封。方法可包括从第一闪蒸罐密封室通过密封室出口减径管连续地排放浓缩聚合物固体/淤浆。方法可包括从第一闪蒸罐出口密封室通过密封室出口减径管传输浓缩聚合物固体/淤浆的连续塞流至第二转移导管,其传输浓缩聚合物固体/淤浆的连续塞流至再制浆混合器。方法可包括从再制浆混合器连续地排放浓缩聚合物固体/淤浆通过第三转移导管至第二环路反应器。方法可包括将更多单体以及共聚单体引入第二环路反应器,以产生包含一种或多种共聚物的聚合物固体的第二淤浆。氢气可(以第三氢气浓度)以比第一环路反应器的聚合物固体明显更低的浓度存在于离开第二环路反应器的聚合物固体的第二淤浆中。方法可包括在聚合流出物输送通过第四转移导管期间提高聚合流出物的热含量至小于聚合物的融合点的温度,同时连续地传输聚合流出物至第二闪蒸罐(例如高压闪蒸罐),所述第二闪蒸罐具有由以相对于水平成等于或大于浓缩聚合物固体/淤浆的滑动角的角度倾斜的基本上直的侧面限定的底部。方法可包括连续地蒸发基本上全部的第三闪蒸罐(其在比第二闪蒸罐更低压力下运行)中任何剩余惰性稀释剂和/未反应的单体。方法可包括通过压缩和热交换来冷凝来自第三闪蒸罐的蒸发的惰性稀释剂和/或未反应的单体。方法可包括从第三闪蒸罐连续地排放基本上干燥的聚合物淤浆用于进一步加工或储存。在至少一种实施方案中,第一氢气浓度大于第二氢气浓度和/或第三氢气浓度,和第二氢气浓度等于或大约第三氢气浓度。例如,第一浓缩聚合物淤浆的第一氢气浓度可为0.5mol%至3.5mol%,并且很少或者没有氢气存在于第一浓缩聚合物淤浆和第二环路反应器。例如,第二氢气浓度可为约1,000ppm H₂或更少,例如约100H₂ ppm或更少。第三氢气浓度可为约100ppm H₂或更少,例如约10ppm H₂或更少。在替代的实施方案中,第一氢气浓度低于第三氢气浓度。

[0071] 本公开内容还涉及用于从环路反应器中循环的淤浆捕获比循环淤浆中固体的重量百分比更高重量百分比的聚合物固体的方法和装置。装置包括具有第一端的导管,其中第一端延伸进环路反应器一段距离。导管还具有有限定开口的部分,其中开口相对于循环的淤浆的方向定位。在至少一种实施方案中,开口面向循环淤浆的流动方向。另外,一部分的导管可以从环路反应器向外延伸用于连续地或以其它方式排放来自环路反应器的聚合物固体。

[0072] 本公开内容还提供用于从以约2.6lbs/hr-gal或更大的时空收率运行的一个或多个环路反应器中的聚合淤浆生产聚合物的装置和方法。在另外的实施方案中,可在第一转移导管中(经由闪蒸管线加热器)将聚合流出物加热至低于聚合物固体的融合温度的温度。加热的聚合流出物通过第一转移导管传输至第一闪蒸罐(例如高压闪蒸罐)。在第一闪蒸罐中,可蒸发约50%-约100%的包括第一反应器稀释剂的流体介质,从而形成第一浓缩聚合物淤浆。

[0073] 可将来自第一闪蒸罐(例如高压闪蒸罐)的蒸气送至分离器(例如旋风分离器)。还可使用换热器(例如CTW换热器)将第一分离器蒸气压缩至蓄压器鼓中。液体蓄压器的压力和冷凝器的温度的工艺计算机控制促进去除 H_2 和可逆气态毒物(例如CO),其可添加以避免第一闪蒸罐和分离器中结垢。在至少一种实施方案中,使用工艺计算机控制器来向第一淤浆环路反应器与再循环的稀释剂、单体(例如乙烯)和 H_2 进料一起提供回收的稀释剂和单体。可将任何过量的回收的稀释剂流送至一个或多个再循环塔用于进一步纯化。在至少一种实施方案中,在再制浆混合器中使用再制浆混合器稀释剂基于泵送要求来调节第一浓缩聚合物淤浆的浓度,其可以是40重量%-65重量%的聚合物淤浆,例如45重量%-55重量%,基于再制浆混合器中聚合物淤浆和稀释剂的总重量。此外,将再制浆混合器压力排出至回收系统用于压力控制,以等于或小于高压闪蒸罐的压力。

[0074] 在至少一种实施方案中,包括聚合物固体的第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐排放至再制浆混合器。可将再制浆混合器流出物引入第一浓缩聚合物淤浆以在再制浆混合器中形成第二浓缩聚合物淤浆。再制浆混合器稀释剂是再循环的稀释剂,其已处理/纯化从而具有低的单体浓度以防止聚合。

[0075] 将来自再制浆混合器的第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器通过具有泵的第三转移导管排放至第二环路反应器。第二环路反应器中的聚合方法可包括引入额外的单体和共聚单体至第二环路反应器中的第三稀释剂,任选地在存在助催化剂的情况下,并且其中很少或没有氢气存在于第二环路反应器。第二环路反应器中的聚合方法可包括生产聚合物固体的第二淤浆,其具有第二分子量并包含一种或多种共聚物。在第二环路反应器中形成的第二淤浆的聚合物固体的第二分子量可大于在第一环路反应器中形成的第一淤浆的聚合物固体的第一分子量。使用工艺计算机控制器从而通过平衡再循环和回收的稀释剂添加和单体来控制第二反应器的固体。可将过量的回收的稀释剂流送至一个或多个再循环塔用于进一步纯化。

[0076] 在至少一种实施方案中,将聚合物固体的第二淤浆排放至第四转移导管中。在离开第二环路反应器时,聚合物固体的第二淤浆被称作第二聚合流出物。可在第四转移导管中将第二聚合流出物加热至低于聚合物固体的融合温度的温度。加热的第二聚合流出物通过第四转移导管传输至第二闪蒸罐(例如高压闪蒸罐)。在第二闪蒸罐中,蒸发约50%-约100%的包括第二反应器稀释剂的流体介质。

[0077] 可将来自第二闪蒸罐(例如高压闪蒸罐)的蒸气送至第二分离器(例如旋风分离器)。可使用换热器(例如CTW换热器)将一部分的第二分离器蒸气压缩至蓄压器鼓中。液体蓄压器的压力和冷凝器的温度的工艺计算机控制促进去除 H_2 和气态毒物(O_2 、CO或 CO_2 ,其可添加以避免第二闪蒸罐和分离器中结垢)。在至少一种实施方案中,使用工艺计算机控制器来向第二淤浆环路反应器与再循环的稀释剂、单体一起提供回收的稀释剂和单体。可将任何过量的回收流送至一个或多个再循环塔用于进一步纯化。

[0078] 将聚合物固体从第二闪蒸罐通过具有充足尺寸的密封室排放至第三闪蒸罐(例如低压闪蒸罐),从而维持足以维持压力密封的密封室中聚合物固体的体积。然后将聚合物固体传输至第三闪蒸罐。在第三闪蒸罐中,聚合物固体暴露于从第二闪蒸罐中较高压力至第三闪蒸罐中较低压力的压力降低。然后将聚合物固体从第三闪蒸罐排放至产物吹扫箱。在另外的实施方案中,使用包括至少两个闪蒸罐的闪蒸系统以使第二环路反应器的稀释剂和

未反应的单体返回,并回收在方法期间形成的任何粉末固体,将其进一步转移至吹扫箱。此外,可将闪蒸管线加热器添加至第二和第三闪蒸鼓之间的转移管线。

[0079] 在至少一种实施方案中,本公开内容的装置和方法提供聚合物固体的连续闪蒸干燥系统,其包括第二闪蒸罐(例如HPFT)和第三闪蒸罐(例如LPFT)。连续的闪蒸干燥系统能够有效干燥聚合物固体。在通过单点排放阀从第二环路反应器连续除去包括聚合物固体和包含惰性稀释剂和未反应单体的液体介质的聚合流出物之后实现干燥聚合物固体的方法。第二闪蒸罐出口密封室中的固体水平控制可在其中提供压力密封,所述压力密封能够使第二闪蒸罐在比第三闪蒸罐大幅更大的压力下运行,同时聚合物固体通过密封室出口减径管连续排放进入第五转移导管并进一步进入第三闪蒸罐。这样的方法可降低或消除第二闪蒸罐中的阻塞并可使通过热交换而不是压缩连续液化约50%-约100%的惰性稀释剂蒸气成为可能。

[0080] 在至少一种实施方案中,本公开内容的方法和装置包括至少两个淤浆环路反应器。淤浆环路反应器可具有与彼此相同的体积或可为不同体积。例如,用于平衡聚合物生产率,第一淤浆环路反应器可尺寸小于第二淤浆环路反应器。

[0081] 可按照第一环路反应器中的低分子量聚合物生产至第二环路反应器中的高分子量聚合物生产的次序,或者第一环路反应器中高分子量聚合物生产至第二环路反应器中低分子量聚合物生产的次序进行双峰聚合。在至少一种实施方案中,双峰聚合方法包括在第一环路反应器中低分子量聚合物生产至第二环路反应器中高分子量聚合物生产的次序。在另外的实施方案中,第二环路反应器中的聚合物固体的第二淤浆包括低分子量聚合物(例如低分子量均聚物)和高分子量聚合物(例如高分子量共聚物)的混合物。聚合物固体的第二淤浆可以包括高分子量聚合物(例如高分子量共聚物)和低分子量聚合物(例如低分子量共聚物)的混合物。在至少一种实施方案中,聚合物产物可具有例如低分子量均聚物和高分子量共聚物的双峰组合物。

[0082] 在至少一种实施方案中,分离第一聚合流出物包括使高压闪蒸罐(例如第一闪蒸罐)在约75psig-约200psig,例如约90psig-约175psig的压力下运行。再制浆混合器可在等于或小于高压闪蒸罐压力的压力下运行。

[0083] 在至少一种实施方案中,本公开内容的方法和装置包括至少两个淤浆环路反应器,布置在至少两个淤浆环路反应器之间的再制浆混合器。本公开内容的方法和装置可提供几种优点,包括:(1)在串联的第二淤浆环路反应器中提供降低或消除的氢气量,(2)允许连续处理淤浆反应器内容物,从聚合淤浆流出物的排放点通过排放阀、第一闪蒸罐和第二闪蒸罐、密封室、密封室出口减径管,并由此至再制浆混合器或第三闪蒸罐,(3)明显提高环路反应器液体介质中的乙烯浓度,由此提高反应器生产量,(4)明显提高聚合淤浆中的聚合物固体的重量%, (5)明显提高反应器时空收率和/或(6)通过降低对压缩和/或蒸馏反应器气-液流出物的需要来降低能量消耗。可降低再循环压缩器和其它下游设备的尺寸或消除再循环压缩器和其它下游设备。

[0084] 用于在本公开内容的方法的烯烃单体可以包括 $C_2-C_8\alpha$ -烯烃。例如,单体的非限制性实例包括 C_2 (乙烯)单体和共聚单体可包括 $C_4-C_8\alpha$ -烯烃共聚单体,可以包括丁烯、戊烯、己烯和辛烯。

[0085] 这样的烯烃聚合中采用的合适稀释剂包括 C_3-C_5 饱和脂族烃,例如 C_3-C_5 饱和脂族

烃,例如 C_3 - C_4 饱和脂族烃,例如丙烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷或它们的组合。在至少一种实施方案中,稀释剂是异丁烷。例如,本公开内容的第一反应器稀释剂、再制浆混合器稀释剂和第二反应器稀释剂可为相同或不同的。此外,从第一和第二反应器过量回收的稀释剂可转移至再循环塔从而经处理/纯化,并然后作为再循环稀释剂再循环回到再制浆混合器、反应器进料、催化剂和需要低水平单体和其它组分的泵冲洗。为了效率,优选将回收的稀释剂从闪蒸鼓返回至其来自的反应器的进料最大化。使用工艺计算机控制来平衡这些流动以维持反应器压力和固体浓度。

[0086] 在至少一种实施方案中,在第一环路反应器中制备聚合物的方法包括将催化剂引入第一环路反应器。催化剂可独立地选自齐格勒-纳塔催化剂、茂金属或单中心催化剂、氧化铬催化剂和它们的组合(一种或多种)。制备本公开内容的聚合物的方法可以包括将助催化剂引入第一环路反应器和/或第二环路反应器。助催化剂可独立地选自三烷基铝,例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三丙基铝或三丁基铝。制备聚合物的方法还可以包括将可逆毒物,例如一氧化碳引入第一环路反应器和/或第二环路反应器的流出物。

[0087] 在第二环路反应器中制备聚合物的方法还可以包括助催化剂。此外,可将催化剂毒物例如氧气(O_2)、一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO_2)引入第二环路反应器的流出物。

[0088] 聚合流出物的排放速率如此以致允许从液化的聚合流出物排放的点通过单点排放阀、通过闪蒸罐(例如HPFT)以及通过再制浆混合器和相关的蒸气回收和固体回收系统的淤浆环路反应器的连续工艺料流。聚合流出物的排放速率如此以致维持淤浆环路反应器中恒定的压力并消除与在淤浆反应器上与沉降腿一起出现的排放一部分反应器内容物有关的间歇的高压脉冲。

[0089] 在输送至第一闪蒸罐(例如第一HPFT)用于蒸发的过程中可以将第一环路反应器排放的第一聚合流出物加热到的温度低于聚合物的融合温度。当加热与第一环路反应器和第一闪蒸罐流体连通的第一转移管线时,在第一聚合流出物通过第一导管输送至第一闪蒸罐期间待供应至第一聚合流出物的热量应至少等于以下热量,所述热量等于在第一闪蒸罐中待闪蒸蒸发的惰性稀释剂的量的汽化热。因此,在包括管线内加热的实施方案中,可将在第一闪蒸罐中形成的浓缩聚合物固体输送至再制浆混合器以在更高的固体温度下输送至第三闪蒸罐,并因此促进去除这样的聚合物固体的孔中残余的稀释剂和/或氢气。在第一聚合流出物通过第一转移管线输送至第一闪蒸罐期间转移至第一聚合流出物的热量可以甚至更大,条件是如此转移的热量将不会引起其中的聚合物固体被加热至它们将倾向于彼此融合或聚集的这样的温度。

[0090] 从第二环路反应器排放第二聚合流出物(并在输送至第二闪蒸罐(例如第二HPFT)用于蒸发的过程中加热)的温度低于聚合物的融合温度。可以通过适当加热与第二环路反应器和第二闪蒸罐流体连通的第四转移管线来实现加热。在第二聚合流出物通过第四导管输送至第二闪蒸罐期间待供应至第二聚合流出物的热量应至少等于以下热量,所述热量等于在第二闪蒸罐中待闪蒸蒸发的惰性稀释剂的量的汽化热。因此,在包括管线内加热的实施方案中,可将在第二闪蒸罐中形成的浓缩聚合物固体输送至第三闪蒸罐(例如LPFT)以在更高的固体温度下输送至第三闪蒸罐,并因此促进通过第三闪蒸罐的运行去除这样的聚合物固体的孔中残余的稀释剂。供选择地,可用低压吹扫柱代替第三闪蒸罐。

[0091] 在至少一种实施方案中,将第一浓缩聚合物固体/淤浆从具有这样这样的长度(l)和直径(d)的第一闪蒸罐出口密封室排放,以便提供足以维持第一浓缩聚合物固体/淤浆体积的体积,从而足以维持出口密封室中压力密封。第一浓缩聚合物固体/淤浆从出口密封室通过出口密封室减径管排放至第二转移导管,其将第一浓缩聚合物固体/淤浆作为塞流传输至再制浆混合器。出口密封室减径管由以相对于水平成等于或大于第一浓缩聚合物固体/淤浆的滑动角的角度倾斜的基本上直的侧面限定。

[0092] 在再制浆混合器中进一步形成包括第一浓缩聚合物固体/淤浆和稀释剂的第二浓缩聚合物淤浆。再制浆混合器可在约20°C-约100°C、例如约25°C-约75°C、例如约30°C-约50°C的温度下运行。此外,再制浆混合器可在约80psig-约175psig、例如约85psig-约105psig的压力下运行。再制浆混合器中的停留时间可为约1分钟至约30分钟,例如约2分钟-约15分钟。再制浆混合器可包括电动搅拌器从而以约50rpm-约1,200rpm,例如约100rpm-约1,000rpm,例如约240rpm的速度混合/共混聚合物淤浆。将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器排放并经由第三导管通过泵引入第二环路反应器。在第二环路反应器中形成第二聚合物固体/淤浆。

[0093] 将第二聚合物固体/淤浆从第二反应器通过第四转移导管排放至第二闪蒸罐中。将第二浓缩聚合物淤浆从第二闪蒸罐(例如HPFT)经由具有这样的长度(l)和直径(d)的出口密封室排放,以便提供足以维持聚合物固体/淤浆体积的体积,从而足以维持出口密封室中压力密封。第二浓缩聚合物固体/淤浆从出口密封室通过出口密封室减径管排放至第五转移导管,其将第二浓缩聚合物淤浆作为塞流传输至第三闪蒸罐(例如LPFT)。出口密封室减径管由以相对于水平成等于或大于浓缩聚合物固体/淤浆的滑动角的角度倾斜的基本上直的侧面限定。

[0094] 第一闪蒸工艺(例如第一HPFT)和第二闪蒸工艺(例如第二HPFT)的压力可以根据稀释剂和未反应单体的属性和聚合流出物的温度变化。第一闪蒸工艺和/或第二闪蒸工艺的压力可独立地为约75psig-约250psig、例如约75psig-约200psig、或者约90psig-约250psig、例如约100psig-约225psig、例如约125psig-约200psig、例如约150psig-约175psig。在至少一种实施方案中,分离聚合流出物包括使第一闪蒸罐和/或第二闪蒸罐在约90psig-约175psig的压力下运行。第三闪蒸工艺(例如LPFT)的压力可为约0.05psig-约50psig、例如约10psig-约40psig、例如约15psig-约35psig、例如约20psig。

[0095] 用于冷凝来自第一闪蒸工艺(例如第一HPFT)和第二闪蒸工艺(例如第二HPFT)的蒸气的热交换流体在独立地为约18°C-约70°C、例如约23°C-约60°C、例如约30°C-约55°C的温度下。用于冷凝来自第三闪蒸工艺(例如LPFT)的蒸气的热交换流体在约18°C-约70°C、例如约23°C-约60°C、例如约30°C-约55°C的温度下。

[0096] 在至少一种实施方案中,在第一环路反应器中形成的聚合物固体的第一淤浆可以包括具有以下一种或多种的聚合物:以下GPC分子量分布:约10,000g/mol-约100,000g/mol的Mw值,约3,000g/mol-约30,000g/mol的Mn值,约20,000-约200,000的Mz值,和约2-约8的PDI,以及约0.930g/cm³-约0.980g/cm³的密度。

[0097] 在第二环路反应器中形成的聚合物固体的第二淤浆可以包括具有以下一种或多种的聚合物:以下GPC分子量分布:约100,000g/mol-约1,000,000g/mol的Mw值,约30,000g/mol-约300,000g/mol的Mn值,约200,000-约4,000,000的Mz值,和约2.0-约8.0的PDI,以及

约 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ -约 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0098] 第二反应器流出物可包括双峰聚合物产物。例如,第二反应器流出物可包括这样的聚合物产物,其具有以下GPC分子量分布:50,000g/mol-约1,000,000g/mol的Mw值,3,000g/mol-约50,000g/mol的Mn值,约400,000-约4,000,000的Mz值,和约8.0-约80.0的PDI,以及约 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ -约 $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0099] 双峰淤浆聚合配置的实例

[0100] 将通过参考图1A和1B(说明了包含本公开内容实施方案的系统)来提供本公开内容的进一步理解。

[0101] 图1A是装置100的图。在图1A中说明的实施方案中,装置100具有经配置以进行聚合的环路反应器1。将理解,虽然说明环路反应器1具有四个垂直腿,但是环路反应器1可以配备有更多腿,例如八个或更多个腿,例如在8和20个之间,例如在8和16个之间,例如具有12个腿。通过一个或多个泵例如轴流泵2A和2B如箭头A-D说明的在整个环路反应器1中定向循环聚合淤浆。在至少一种实施方案中,环路反应器1配备有多个泵。将稀释剂、单体和\或共聚单体经由导管6引入环路反应器1。将催化剂通过一个或多个催化剂进料系统7A和7B添加至环路反应器1。催化剂可在烃稀释剂中引入。在至少一种实施方案中,将单体、第一反应器稀释剂、催化剂、氢气和任选的共聚单体引入环路反应器1,以在聚合条件下产生包括具有分子量的聚合物的聚合物固体的第一淤浆。将氢气以第一氢气浓度引入环路反应器1。可在约 50°C -约 150°C 、例如约 50°C -约 120°C 的温度和/或约200psig-约1000psig、例如约200psig-约800psig的压力下进行单体、第一反应器稀释剂、催化剂、氢气和任选的共聚单体的引入。

[0102] 可以通过由排放导管8A连续排放从环路反应器1去除聚合淤浆。将理解,环路反应器1可以配备有一个或多个排放导管8A。还将理解,排放导管(一个或多个)8A可以以连续或不连续的模式例如连续模式运行。排放导管8A通过环路反应器1的壁的一部分延伸一段距离并延伸至循环的聚合淤浆中。通过延伸一段距离至聚合淤浆中,排放导管8A可以在从环路反应器1的内壁附近或邻近至延伸至循环的聚合淤浆中一段距离所限定的区域上,从循环的聚合淤浆去除聚合流出物。因此,可以在导管8A内形成并最终从环路反应器1去除比以其它方式循环的聚合淤浆内聚合物固体的重量百分比更高重量百分比的聚合物固体。压力控制系统410(图4中显示)与排放导管8A配合地运行。在图3和4中更清楚地说明并将在以下更详细地讨论排放导管8A和压力控制系统410。

[0103] 聚合流出物从排放导管8A传递至排放阀8B至提供有管线加热器10的导管9并进入第一闪蒸罐11(例如第一HPFT),其将蒸发的液体介质与聚合物淤浆/固体分离。导管9具有间接热交换装置例如闪蒸管线加热器10。在至少一种实施方案中,第一聚合流出物在第一闪蒸罐11中分离,以蒸发约50%-约100%的第一反应器稀释剂并提供包括第一反应器稀释剂和未反应单体的闪蒸蒸气,并提供第一浓缩聚合物淤浆。在另外的实施方案中,氢气以低于第一氢气浓度的第二氢气浓度存在于离开第一闪蒸罐11的第一浓缩聚合物淤浆。在至少一种实施方案中,第一氢气浓度大于第二氢气浓度。在另外的实施方案中,很少以至没有氢气存在于从第一闪蒸罐11转移的第一浓缩聚合物淤浆。

[0104] 包含稀释剂和未反应单体的蒸发的液体介质、氢气和其它不可冷凝物气体如 CO 、 O_2 、 CO_2 经由转移导管12离开第一闪蒸罐11,通过该转移导管12蒸发的液体介质进入分离器

13(例如旋风分离器), 其将夹带的聚合物固体与蒸气分离。通过分离器13分离的聚合物固体经由导管14通过控制阀14A(其在分离器13下方经设计维持压力密封)至再制浆混合器15。

[0105] 回头参考第一闪蒸罐11, 通过沿着第一闪蒸罐11的直线底表面16滑入图2中放大说明的密封室17在第一闪蒸罐11底部中的浓缩聚合物固体/淤浆连续沉降(在图2中底表面16示为底表面216; 转移导管12示为转移导管212, 图1的导管9示为导管209, 和图1的密封室出口减径管18示为图2中的密封室出口减径管218)。如在图2中所示, 在密封室217中维持聚合物固体/淤浆物位243以消除第一闪蒸罐211(其可为图1的第一闪蒸罐11)中的阻塞趋势并形成压力密封, 使得第一闪蒸罐211可在等于或高于再制浆混合器15的压力下运行。还注意, 气体离开闪蒸罐211的转移导管212可为图1的转移导管12; 同样, 图2的209、216和218可对应于。回到图1A和1B, 将第一浓缩聚合物淤浆从密封室17转移至再制浆混合器15。可将再循环稀释剂(图1C)的141)引入第一浓缩聚合物淤浆(例如从再循环稀释剂处理器), 以在再制浆混合器15中形成第二浓缩聚合物淤浆, 并进一步经由泵92从再制浆混合器15排放第二浓缩聚合物淤浆至第二环路反应器(如图1B中所示)。另外或供选择地, 可将第二稀释剂从稀释剂来源190引入第一浓缩聚合物淤浆。可根据需要调节流入再制浆混合器的再制浆混合器稀释剂的控制以维持可泵送的淤浆。另外, 通过经由导管90A排出至图1C的再循环回收单元来控制再制浆混合器压力, 如以下更详细描述。

[0106] 在图1A中说明的实施方案中, 聚合物淤浆/固体从密封室17连续地排放至再制浆混合器15中。选择密封室17的长度(l)、直径(d)和体积以及密封室出口减径管18的几何形状, 从而提供可变的停留时间并提供浓缩聚合物固体/淤浆的连续塞流, 以最小化“无效(dead)”空间并降低阻塞趋势。密封室17长度应足以允许颗粒(聚合物固体)物位测量和控制。

[0107] 可以通过核物位指示系统18D实现颗粒物位测量和控制。核物位指示系统18D包括核辐射源(未显示)和与物位指示控制器18B信号连通的接收器或物位元件18A。在运行中, 物位元件18A产生与密封室17中的颗粒物位成比例的信号。将信号传送至物位指示控制器18B。响应于信号和预设值, 物位指示控制器18B通过导管(由虚线18C说明)将信号送至控制阀18E, 其选择性控制聚合物固体排放进入导管19。

[0108] 密封室17中的浓缩聚合物固体/淤浆的停留时间可为约5秒-约10分钟、例如约10秒-约2分钟、例如约15秒-约45秒。浓缩聚合物固体/淤浆的连续塞流形成压力密封, 其中浓缩聚合物固体/淤浆具有在密封室17内的 l/d 比。 l/d 比可为约1.5至约8、例如约2至约6、例如约2.2至约3。密封室出口减径管18侧可相对于水平倾斜60度-85度, 例如65度-80度, 例如68度-75度。密封室出口减径管18几何形状由以相对于水平成等于或大于浓缩聚合物淤浆/固体的滑动角的角度倾斜的基本上直的侧面限定, 并传输浓缩聚合物固体/淤浆至第二转移导管19, 其与再制浆混合器15的进料入口连通。可提供泵用于将聚合物淤浆从再制浆混合器15传送至第二环路反应器。可维持再制浆混合器15的压力等于或小于第一闪蒸罐11的压力。将再制浆混合器15排气至再循环系统(经由导管90A)用于压力控制。

[0109] 现在参考分离器13, 聚合流出物中的大部分液体介质可以带至分离器13, 作为其中去除了较大聚合物固体/催化剂颗粒的蒸气。在去除了一部分的夹带催化剂和聚合物固体之后的蒸气经由导管22通过热交换器系统23A, 其中通过与热交换流体间接热交换来冷

凝约75psig-约250psig压力下的蒸气,从而消除对压缩的需要。未被分离器13去除的夹带催化剂和聚合物固体的部分尺寸显著更小并可以被称作“细料”。这些细料可以包括未反应和/或正在反应的催化剂。

[0110] 热交换器系统23A包括热交换器23E和与热交换器23E通过导管23C连接的软化水循环泵23B。软化水温度控制阀23D分别通过导管23F和23G连接至热交换器23E和水循环泵23B。来自冷却水源(未显示)的冷却水经由冷却水导管23H传送至控制阀23D和循环泵23B之间的导管23G中。在控制阀23D和导管23C之间连接温度指示控制器(TIC)23J。在控制器23J和导管23C之间存在温度元件23K。

[0111] 热交换器系统23A运行以控制热交换器23E中冷凝的蒸气量。可通过由排出在热交换器23E中形成的加热的水来控制从导管23H引入导管23G的冷却水的流动从而实现控制。将来自热交换器23E的加热的水经由导管23F传送至控制阀23D。加热的水经由导管23I离开控制阀23D。

[0112] 此外,从导管23H进入导管23G的冷却水与导管23G中再循环的软化水混合,它们的混合物进入泵23B。离开泵23B的水进入导管23C,其一部分在前往热交换器23E的途中接触温度元件23K。温度元件23K产生与导管23C中的温度成比例的信号。将信号传送至温度指示控制器23J。响应于信号和预设温度值,温度指示控制器23J通过信号导管(由虚线23L说明)将信号送至控制阀23D,其选择性控制通过导管23I离开热交换器系统24A的加热的水的体积。

[0113] 在热交换器23E形成的冷凝液体介质包括稀释剂、未反应的/反应不足的催化剂、聚合物固体、和未反应的单体。然后将冷凝的液体介质经由导管22A输送至蓄压器24B。

[0114] 通过来自蓄压器的蒸气吹扫速率来实现添加至第一反应器流出物的催化剂毒物破坏剂的吹扫。这可通过测量吹扫料流中催化剂毒物的浓度实现。这还可通过监测反应器催化剂活性实现。控制在热交换器23E中冷凝的蒸气的量并维持蓄压器24B中充足的蒸气压。因此,压力控制阀24A可维持蓄压器24B上充足的背压。通过维持蓄压器24B上充足的背压,在第一闪蒸罐11中维持合适的操作压力。通过与压力元件24D配合的压力指示控制器24C来开启压力控制阀24A。压力元件24D与蓄压器24B传感连通。压力元件24D产生与蓄压器24B中的压力成比例的信号。响应于信号和预设压力值,压力指示控制器24C通过信号导管(由虚线24E说明)将信号送至控制阀24A,其选择性控制蓄压器24B上背压。

[0115] 提供泵25用于通过导管26将来自蓄压器24B的冷凝液体介质传送回聚合区域。因此,未被分离器13去除的未反应/反应不足的催化剂和聚合物固体返回至环路反应器1用于进一步聚合或经由导管26送至图1C的再循环回收单元,如以下更详细描述。

[0116] 在至少一种实施方案中,在再制浆混合器15中形成的第二浓缩聚合物淤浆经由泵92从再制浆混合器15转移至第二环路反应器101(图1B)用于进一步加工。

[0117] 在图1B中说明的实施方案中,在第二环路反应器101中进行第二聚合方法。将额外的单体和共聚单体在第二反应器稀释剂中引入第二环路反应器(第二反应器回收的稀释剂和再循环的稀释剂组合),以在聚合条件下产生包括具有第二分子量的共聚物的聚合物的第二淤浆。聚合物固体的第二淤浆具有第三氢气浓度,其明显低于第一氢气浓度。

[0118] 将理解,虽然说明第二环路反应器101具有四个垂直腿,但是第二环路反应器101可以配备有更多腿,例如八个或更多腿,例如在8和20个之间,例如在8和16个之间,例如

具有12个腿。通过一个或多个泵例如轴流泵2A和2B如箭头A-D说明的在整个第二环路反应器101中定向循环聚合淤浆。在至少一种实施方案中,第二环路反应器101配备有多个泵。

[0119] 将稀释剂(从反应器101回收的和再循环的稀释剂两者)、共聚单体和单体经由导管106引入第二环路反应器101。

[0120] 助催化剂可直接添加至第二环路反应器101。助催化剂可引入烃稀释剂。在至少一种实施方案中,第二反应器稀释剂是C₃-C₅饱和脂族烃(例如异丁烷)。在另外的实施方案中,第一氢气浓度大于第二氢气浓度,例如很少以至没有氢气存在于环路反应器101。

[0121] 使用第二环路中的停留时间和固体浓度的计算机控制来实现双峰产物的第一反应器固体与第二反应器固体的平衡。

[0122] 可以通过由排放导管108A连续排放从第二环路反应器101去除聚合淤浆。将理解,第二环路反应器101可以配备有一个或多个排放导管108A。还将理解排放导管(一个或多个)108A可以以连续或不连续的模式例如连续模式运行。排放导管108A通过第二环路反应器101的壁的一部分延伸一段距离并延伸至循环的聚合淤浆中。通过延伸一段距离至聚合淤浆中,排放导管108A可以在从第二环路反应器101的内壁附近或邻近至延伸至循环的聚合淤浆中一段距离所限定的区域上从循环的聚合淤浆去除聚合流出物。因此,可以在导管108A内形成并最终从第二环路反应器101去除比以其它方式循环的聚合淤浆内聚合物固体的重量百分比更高的重量百分比的聚合物固体。与图1A中描述的压力控制410相同的压力控制系统(未在图1B显示)与排放导管108A配合地运行。

[0123] 聚合流出物从排放导管108A传递至排放阀108B至提供有管线加热器110的导管109并进入第二闪蒸罐111(例如第二HPFT),其将蒸发的液体介质与聚合物淤浆/固体分离。导管109具有间接热交换装置例如闪蒸管线加热器110。添加催化剂毒物,其可包括O₂、CO₂和CO,如在U.S.9,637,570中描述,为了描述通过引用并入本文。

[0124] 包含稀释剂和未反应单体的蒸发的液体介质、氢气和其它不可冷凝物经由转移导管112离开第二闪蒸罐111,通过该转移导管112蒸发的液体介质进入分离器113例如旋风分离器,其将夹带的聚合物固体与蒸气分离。通过分离器113分离的聚合物固体经由导管114通过控制阀114A(其在分离器113下方经设计以维持压力密封)至较低压力的第三闪蒸罐115(例如LPFT)。在至少一种实施方案中,第三闪蒸罐115(例如LPFT)在约0.05psig-约50psig、例如在约20psig的压力下运行。

[0125] 回头参考第二闪蒸罐111,在第二闪蒸罐111的底部中的浓缩聚合物固体/淤浆通过沿着其直线底表面116滑动到密封室117(与密封室17相同,在图2的放大图中说明)中而连续地沉降。在密封室117中维持聚合物固体/淤浆物位以消除第二闪蒸罐111中的阻塞趋势并形成压力密封,使得第二闪蒸罐111可在比第三闪蒸罐115显著更高的压力下运行。聚合物淤浆/固体从密封室117连续排放至较低压力的第三闪蒸罐115中。选择密封室117的长度(l)、直径(d)和体积以及密封室出口减径管118的几何形状,从而提供可变的停留时间并提供浓缩聚合物固体/淤浆的连续塞流以最小化“无效”空间并降低阻塞趋势。密封室117长度应足以允许颗粒(聚合物固体)物位测量和控制。

[0126] 可以通过核物位指示系统118D实现颗粒物位测量和控制。核物位指示系统118D包括核辐射源(未显示)和与物位指示控制器181B信号连通的接收器或物位元件118A。在运行中,物位元件118A产生与密封室117中的颗粒物位成比例的信号。将信号传送至物位指示控

制器118B。响应于信号和预设值,物位指示控制器118B通过导管(由虚线118C说明)将信号送至控制阀118E,其选择性控制聚合物固体排放进入导管119的。

[0127] 密封室117中的浓缩聚合物固体/淤浆的合适的停留时间为约5秒-约10分钟、例如约10秒-约2分钟、例如约15秒-约45秒。浓缩聚合物固体/淤浆的连续塞流形成压力密封,其中浓缩聚合物固体/淤浆具有为约1.5至约8、例如约2至约6、例如约2.2至约3的密封室117内的 $1/d$ 比。密封室出口减径管118侧相对于水平倾斜60度-85度,例如65度-80度,例如68度-75度。密封室出口减径管118几何形状由以相对于水平成等于或大于浓缩聚合物淤浆/固体的滑动角的角度倾斜的基本上直的侧面限定,并传输浓缩聚合物固体/淤浆至第二转移导管119,其与第三闪蒸罐115的进料入口连通。在第三闪蒸罐115中,浓聚合流出物中基本上全部的任何剩余的惰性稀释剂和未反应的单体蒸发并从顶部经由导管120取出至次要分离器121。

[0128] 现在参考分离器113,聚合流出物中的大部分液体介质可以带至分离器113,作为其中去除了较大聚合物固体/催化剂颗粒的蒸气。在去除了一部分的夹带催化剂和聚合物固体之后的蒸气经由导管122通过热交换器系统123A,其中通过与热交换流体间接热交换来冷凝约75psig-约250psig压力下的蒸气,从而消除对压缩的需要。未被分离器113去除的夹带催化剂和聚合物固体的部分尺寸更小并可以被称作“细料”。这些细料可以包括未反应和/或反应不足的催化剂。

[0129] 热交换器系统123A包括热交换器123E和与热交换器123E通过导管123C连接的软化水循环泵123B。软化水温度控制阀123D分别通过导管123F和123G连接至热交换器123E和水循环泵123B。来自冷却水源(未显示)的冷却水经由冷却水导管123H传送至控制阀123D和循环泵123B之间的导管123G中。在控制阀123D和导管123C之间连接温度指示控制器(TIC)123J。在控制器123J和导管123C之间存在温度元件123K。

[0130] 热交换器系统123A运行以控制热交换器123E中冷凝的蒸气量。可通过由排出在热交换器123E中形成的加热的水来控制从导管123H引入导管123G的冷却水的流动从而实现控制。将来自热交换器123E的加热的水经由导管123F传送至控制阀123D。加热的水经由导管123I离开控制阀123D。

[0131] 此外,从导管123H进入导管123G的冷却水与导管123G中再循环的软化水混合,它们的混合物进入泵123B。离开泵123B的水进入导管123C,其一部分在前往热交换器123E的途中接触温度元件123K。温度元件123K产生与导管123C中的温度成比例的信号。将信号传送到温度指示控制器123J。响应于信号和预设温度值,温度指示控制器123J通过信号导管(由虚线123L说明)将信号送至控制阀123D,其选择性控制通过导管123I离开热交换器系统124A的加热的水的体积。

[0132] 在热交换器123E形成的冷凝液体介质包括稀释剂、未反应的/反应不足的催化剂、聚合物固体、和未反应的单体。然后将冷凝的液体介质经由导管122A输送至蓄压器124B。

[0133] 通过来自蓄压器124B的蒸气吹扫速率来实现添加至第二反应器流出物的催化剂毒物破坏剂(例如 CO 、 CO_2 或 O_2)的吹扫。这可通过测量吹扫料流中催化剂毒物的浓度实现。这还可通过监测反应器催化剂活性实现。控制在热交换器123E中冷凝的蒸气的量并维持蓄压器124B中充足的蒸气压力。因此,压力控制阀124A可维持蓄压器124B上充足的背压。通过维持蓄压器124B上充足的背压,在第二闪蒸罐111中维持合适的运行压力。通过与压力元件

124D配合的压力指示控制器124C来开启压力控制阀124A。压力元件124D与蓄压器124B传感连通。压力元件124D产生与蓄压器124B中的压力成比例的信号。响应于信号和预设压力值，压力指示控制器124C通过信号导管(由虚线124E说明)将信号送至控制阀124A，其选择性控制蓄压器124B上背压。蓄压器124B的蓄压器流出物可经由导管180转移至图1C的再循环回收单元，如以下更详细描述。

[0134] 提供泵125用于通过导管126将来自蓄压器124B的冷凝液体介质传送回聚合区域或传送至(图1C的)再循环回收单元。因此，未被旋风分离器113去除的未反应/反应不足的催化剂和聚合物固体返回至第二环路反应器101用于进一步聚合，从而提供回收的稀释剂相对于再循环的稀释剂的使用控制。

[0135] 较低压力的第三闪蒸罐115中的聚合物固体经由导管127输送至常规干燥器128。离开次要分离器121的蒸气，在过滤器单元129中过滤之后，通过导管130输送至(图1C的)再循环回收单元。

[0136] 图1C说明再循环回收单元150。再循环回收单元150包括进料管线152和进料管线154。进料管线152包括图1A的导管26、90A或90B的内容物中一种或多种。进料管线154包括图1B的导管126、130或180的内容物中一种或多种。再循环回收单元150还包括压缩机131并且压缩蒸气通过导管132至冷凝器133，在其中使蒸气冷凝。冷凝物通过导管134至储存容器135。储存容器135中的冷凝的液体介质可从顶部排出用于去除轻馏分污染物。可在单元136中蒸馏惰性稀释剂用于完全去除轻馏分并然后将脱气的异丁烷的蒸气测馏分通过热交换器137冷凝并储存在容器138中。然后可将再循环的异丁烷通过泵140泵送通过导管142至处理器141至第一反应器1的导管，并泵送至(图1A的)再制浆混合器和(图1B的)第二反应器101。

[0137] 图3是排放导管的放大的横截面图，所述排放导管具有延伸至环路反应器和循环的聚合淤浆中一段距离的开口。说明了排出导管8A延伸穿过的环路反应器1的壁310的一部分。排放导管8A可以以各种角度延伸至反应器中。在至少一种实施方案中，排放导管8A以相对于壁310基本上成直角地延伸至环路反应器中。

[0138] 壁310包括内表面312和外表面314。内表面312支撑由方向箭头318说明的循环聚合淤浆。排放导管8A具有顶部316A和连续侧面316B。侧面316B的部分限定开口320。开口320具有通过侧面316B的壁320A和320B限定的垂直开口尺寸 v_1 和 v_2 。在至少一种实施方案中， v_1 尺寸大于 v_2 尺寸。开口320具有水平开口尺寸 h_1 和 h_2 (未显示)。开口320可以以任何合适形状例如矩形、椭圆形或它们的组合形成。在一种实施方案中，开口320可为圆锥形的或勺形的。

[0139] 开口320与通过顶部316A和侧面316B的内表面限定的通道322连通。通道322传送捕获的聚合淤浆，通过指向排放阀8B(未显示)的方向箭头324说明。

[0140] 改变开口320的大小和将其相对于循环的聚合淤浆318的运动方向定位。在至少一种实施方案中，开口320基本上处于面向循环的聚合淤浆318的方向的位置。在另外的实施方案中，开口320面向循环淤浆318的方向。因此，在从环路反应器1的内壁312附近或邻近至延伸至循环的聚合淤浆318中一定距离的区域上从循环的聚合淤浆318去除一部分含有聚合物固体的聚合淤浆324。因此，可以在导管8A内形成比以其它方式循环的聚合淤浆内聚合物固体的重量百分比更高重量百分比的聚合物固体。

[0141] 聚合物固体的重量百分比提高可以取决于排放导管8A沿着环路反应器1的位置,环路反应器内排放导管8A的插入深度,开口320的尺寸和配置,开口320相对于循环的聚合淤浆的取向,和聚合物固体在循环的聚合淤浆318中的重量百分比。例如,对于以下情况可观察到1重量%至5重量%之间的计算提高,排放管道8A具有v1尺寸为大约5英寸和h1尺寸为大约1英寸,排放管道8A定位在环路反应器壁314邻近地面的一部分中环路反应器1中90度弯道的下游10英尺处。排放导管8A可延伸大约5.5英寸至循环的聚合淤浆料流中。循环的聚合淤浆的速度可为28ft/sec至34ft/sec,其中聚合物固体的含量为约48重量%至约53重量%。

[0142] 图4说明压力控制系统410。压力控制系统410运行从而通过控制聚合流出物从环路反应器1经由排放导管8A的排放在环路反应器1内维持基本上均匀的压力。控制系统410还运行以防止在环路反应器1内压力波动期间和/或聚合流出物从排放导管8A至导管9的流动中断和/或停止时排放导管8A被聚合物固体堵塞。

[0143] 压力控制系统410包括第一惰性稀释剂来源412例如异丁烷,和与环路反应器导管416连通的惰性稀释剂导管414。通过与流动元件420和流动指示控制器422配合的控制阀418来控制惰性稀释剂通过惰性稀释剂导管414至环路反应器导管416的流动。计量惰性稀释剂从第一惰性稀释剂来源412至环路反应器1的流动的目的是防止导管416被聚合物固体堵塞。因此,与环路反应器导管416连通的环路反应器压力元件441(以下讨论)可以更准确地监测环路反应器1中的压力。

[0144] 压力控制系统410还包括第二惰性稀释剂来源424和第三惰性稀释剂来源426。来自第二惰性稀释剂来源424的惰性稀释剂例如异丁烷流入导管428朝向与导管432流体连通的控制阀430。控制阀430,与流动元件431和流动指示控制器433配合地,计量惰性稀释剂从第二惰性稀释剂来源424进入导管432的流动。导管432与导管434和排放导管8A流体连通,终止于排放导管8A中环路反应器1和排放阀8B之间的位置。计量惰性稀释剂从第二惰性稀释剂来源422进入导管432的流动的目的是防止导管432被可能其它方式从排放导管8A回流至导管432中的聚合物固体堵塞。另外,来自第二惰性稀释剂来源422的惰性稀释剂的流动还防止导管434和控制阀440被可能从排放导管8A回流至导管432中的聚合物固体堵塞。

[0145] 来自第三惰性稀释剂来源426的惰性稀释剂流入导管438朝向与导管434流体连通的控制阀440。如将在以下更详细地解释,在环路反应器1内充足压力波动的情况下,控制阀440运行从而在惰性稀释剂的充足压力下从第三惰性稀释剂来源426开始充足的流动,以吹扫和/或排放从排放导管8A进入环路反应器1的聚合物固体。在这种情况下,从第三惰性稀释剂来源426进入导管432的惰性稀释剂流动可大于从第二惰性稀释剂来源424进入导管432的惰性稀释剂流动。例如,惰性稀释剂从第二惰性稀释剂来源424至排放导管8A的流动可以在0.5加仑/min至小于2加仑/min的范围中。惰性稀释剂从第三惰性稀释剂来源426至排放导管8A的流动可以在2加仑/min至20加仑/min的范围中。从第一惰性稀释剂来源412、第二惰性稀释剂来源424和第三惰性稀释剂来源426获得的稀释剂可以一起形成全部或一部分的本文描述的第一反应器稀释剂。

[0146] 环路反应器压力元件441和压力指示控制442起到几种功能。如之前提到的,压力元件441检测经由导管416的环路反应器1压力。响应于压力,环路反应器压力元件441产生与导管416中的压力成比例的信号。将信号传送至压力指示控制器442。响应于信号和预设

压力值,压力指示控制器442通过信号导管(由虚线444说明)将信号送至排放阀8B和控制阀440。

[0147] 在环路反应器运行期间,定位排放阀8B以允许聚合流出物从排放导管8A向导管9流动。与此同时,关闭控制阀440从而防止惰性稀释剂从第三惰性稀释剂来源426向排放导管流动。当发生充足的压力波动时和/或当通过环路反应器压力元件441检测到环路反应器1中的部分压降时,由压力指示控制器442产生的信号引起排放阀8B关闭和控制阀440打开。通过关闭阀8B,从而中断从环路反应器1排放,可以恢复环路反应器1内的压力。通过打开控制阀440并在充足压力下使充足体积的惰性稀释剂从第三惰性稀释剂来源426流入排放导管8A,可以将排放阀8B和环路反应器1之间的排放导管8A中剩余的聚合物固体从排放导管8A冲出和/或吹扫进入环路反应器1。另外,通过维持惰性稀释剂的充足流动(连续的或以其它方式)进入和/或通过排放导管8A同时关闭排放阀8B,防止环路反应器1内的聚合物固体进入排放导管8A和/或在排放导管8A中明显聚集和/或阻塞排放导管8A。在返回正常运行时,控制阀440关闭,终止来自第三惰性稀释剂来源426的惰性稀释剂的流动,和排放阀8B打开以恢复聚合流出物流动通过排放导管8A进入导管9。

[0148] 实施方案列表

[0149] 本公开内容除了其他之外提供了以下实施方案,其中每个可以被认为任选地包括任何替代的实施方案。

[0150] 条款1.制备聚合物的方法,包括:

[0151] 将单体、第一稀释剂、催化剂、氢气和任选的共聚单体引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生具有第一氢气浓度并包含具有分子量的聚合物的聚合物固体的第一淤浆;

[0152] 将来自环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至第一闪蒸罐,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持密封;

[0153] 在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物,以蒸发约50%-约100%的第一稀释剂并提供包含第一稀释剂和未反应单体的闪蒸蒸气,并提供第一浓缩聚合物淤浆,其中氢气以低于第一氢气浓度的第二氢气浓度存在于第一浓缩聚合物淤浆;

[0154] 将第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐转移至再制浆混合器;

[0155] 将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆,以在再制浆混合器中形成第二浓缩聚合物淤浆;和

[0156] 将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器排放至第二环路反应器。

[0157] 条款2.条款1的方法,其中在约50°C-约120°C的温度和/或约200psig-约800psig的压力下进行单体、第一稀释剂、催化剂和氢气的引入。

[0158] 条款3.条款1或2的方法,其中单体是乙烯

[0159] 条款4.条款1至3中任一项的方法,其中第一稀释剂是C₃-C₅饱和脂族烃。

[0160] 条款5.条款1至4中任一项的方法,其中第一稀释剂是异丁烷,例如第一稀释剂包含再循环的异丁烷和从第一闪蒸鼓蒸气回收的稀释剂或由再循环的异丁烷和从第一闪蒸鼓蒸气回收的稀释剂组成。

[0161] 条款6.条款1至5中任一项的方法,其中第二稀释剂是C₃-C₅饱和脂族烃。

[0162] 条款7.条款1至6中任一项的方法,其中第二稀释剂是异丁烷,例如再循环的异丁

烷,其已纯化并包含痕量乙烯(如果存在)。

[0163] 条款8. 条款1至7中任一项的方法,其中催化剂选自以下:齐格勒-纳塔催化剂、茂金属或单中心单中心催化剂、氧化铬催化剂、或它们的组合。

[0164] 条款9. 条款1至8中任一项的方法,还包括:将助催化剂引入第一环路反应器。

[0165] 条款10. 条款1至9中任一项的方法,其中助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三丙基铝或三丁基铝。

[0166] 条款11. 条款1至10中任一项的方法,还包括:将可逆毒物引入离开第一环路反应器的聚合物淤浆料流。

[0167] 条款12. 条款1至11中任一项的方法,其中可逆毒物是一氧化碳。

[0168] 条款13. 条款1至12中任一项的方法,其中引入单体包括使第一环路反应器以约2.6lbs/hr-gal或更大的时空收率运行。

[0169] 条款14. 条款1至13中任一项的方法,其中聚合物固体的第一淤浆包含均聚物,其具有以下GPC分子量分布:10,000g/mol-约100,000g/mol的Mw值,3,000g/mol-约30,000g/mol的Mn值,约20,000-约20,000的Mz值,和2.0-8.0的PDI,以及约0.930g/cm³-约0.980g/cm³的密度。

[0170] 条款15. 条款1至14中任一项的方法,其中分离第一聚合流出物包括使第一闪蒸罐在约75psig-约200psig的压力下运行。

[0171] 条款16. 条款1至15中任一项的方法,其中第二氢气浓度低于第一氢气浓度。

[0172] 条款17. 条款1至16中任一项的方法,还包括:将闪蒸蒸气从第一闪蒸罐的顶部部分转移至分离器并在没有压缩的情况下冷凝一部分闪蒸蒸气。

[0173] 条款18. 条款1至17中任一项的方法,其中使用热交换器进行闪蒸蒸气的冷凝。

[0174] 条款19. 条款1至18中任一项的方法,其中冷凝闪蒸蒸气形成冷凝的液体,并且其中将冷凝的液体转移至第一环路反应器。

[0175] 条款20. 条款1至19中任一项的方法,还包括排空包含冷凝液体的液体蓄压器以去除冷凝液体中的一氧化碳。

[0176] 条款21. 条款1至20中任一项的方法,其中将来自第一环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至第一闪蒸罐连续地进行,并还包括在第一聚合流出物进入第一闪蒸罐之前加热管线中的第一聚合流出物。

[0177] 条款22. 条款1至21中任一项的方法,其中将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆包括使再制浆混合器在等于或低于第一闪蒸罐压力的压力下运行。

[0178] 条款23. 条款1至22中任一项的方法,还包括:

[0179] 将额外的单体、共聚单体和第三稀释剂引入第二环路反应器,以在聚合条件下产生包含具有第二分子量的共聚物的聚合物固体的第二淤浆,其中聚合物固体的第二淤浆具有低于第一氢气浓度的第三氢气浓度。

[0180] 条款24. 条款23的方法,其中第三稀释剂包含回收的第二反应器稀释剂和再循环稀释剂。

[0181] 条款25. 条款1至24中任一项的方法,其中引入单体和第三稀释剂包括使第二环路反应器以约2.6lbs/hr-gal或更大的时空收率运行。

[0182] 条款26. 条款1至25中任一项的方法,其中在约50°C-约120°C的温度和/或约

200psig-约800psig的压力下进行单体和第三稀释剂的引入。

[0183] 条款27. 条款1至26中任一项的方法, 其中单体是乙烯和共聚单体是一种或多种 C_3 - $C_8\alpha$ -烯烃共聚单体。

[0184] 条款28. 条款1至27中任一项的方法, 其中第三稀释剂是 C_3 - C_5 饱和脂族烃。

[0185] 条款29. 条款1至28中任一项的方法, 其中第三稀释剂是异丁烷。

[0186] 条款30. 条款1至29中任一项的方法, 还包括将第二助催化剂引入第二环路反应器。

[0187] 条款31. 条款1至30中任一项的方法, 其中第二助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三丙基铝或三丁基铝。

[0188] 条款32. 制备聚合物的方法, 包括:

[0189] 将第一单体、第一稀释剂、催化剂、任选的共聚单体和任选的氢气引入第一环路反应器, 以在聚合条件下产生包含第一聚合物的聚合物固体的第一淤浆;

[0190] 将来自第一环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物连续地排放至第一闪蒸罐, 其中第一闪蒸罐具有密封室, 其经配置来维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持密封;

[0191] 在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物, 以提供包含第一稀释剂和未反应的第一单体、氢气和其它不可冷凝物的第一闪蒸蒸气并在第一闪蒸罐密封室中提供第一浓缩聚合物淤浆;

[0192] 将第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐密封室转移至再制浆混合器;

[0193] 将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆以形成第二浓缩聚合物淤浆;

[0194] 将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器通过泵转移至第二环路反应器;

[0195] 将额外的单体、共聚单体(或额外的共聚单体)和第三稀释剂引入第二环路反应器, 以产生包含第二聚合物的聚合物固体的第二淤浆; 和

[0196] 从第二环路反应器将聚合物固体的第二淤浆作为第二聚合流出物排放至第二闪蒸罐。

[0197] 条款33. 条款32任一项的方法, 还包括:

[0198] 在第二闪蒸罐中分离第二聚合流出物, 以提供包含第三稀释剂和未反应的第二单体、共聚单体和催化剂毒物的第二闪蒸蒸气, 并在第二闪蒸罐的密封室中提供第三浓缩聚合物淤浆; 和

[0199] 将第三浓缩聚合物淤浆从密封室转移至第三闪蒸罐。

[0200] 条款34. 条款32或33中任一项的方法, 其中第一环路反应器具有与第二环路反应器相同的体积。

[0201] 条款35. 条款32至34中任一项的方法, 其中第一环路反应器具有与第二环路反应器不同的体积。

[0202] 条款36. 条款32至35中任一项的方法, 其中在第一环路反应器中形成低分子量聚合物和在第二环路反应器中形成高分子量共聚物。

[0203] 条款37. 条款32至36中任一项的方法, 其中在第一环路反应器中形成高分子量聚合物和在第二环路反应器中形成低分子量聚合物。

[0204] 条款38. 条款32至37中任一项的方法, 其中聚合物固体的第二淤浆包含低分子量

均聚物和高分子量共聚物的混合物。

[0205] 条款39. 条款32至38中任一项的方法, 其中:

[0206] 第一聚合物具有以下GPC分子量分布: 100,000g/mol-约500,000g/mol的Mw值, 30,000g/mol-约300,000g/mol的Mn值, 约200,000-约4,000,000的Mz值, 和2.0-8.0的PDI, 以及约0.900g/cm³-约0.930g/cm³的密度; 和

[0207] 第二聚合物具有以下GPC分子量分布: 10,000g/mol-约100,000g/mol的Mw值, 3,000g/mol-约30,000g/mol的Mn值, 约20,000-约200,000的Mz值, 和2.0-8.0的PDI, 以及约0.930g/cm³-约0.980g/cm³的密度。

[0208] 条款40. 条款32至39中任一项的方法, 其中聚合物固体的第二淤浆包含低分子量均聚物和高分子量共聚物的双峰聚合物组合物。

[0209] 条款41. 条款32至40中任一项的方法, 其中将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆包括:

[0210] 以足以将第二浓缩聚合物淤浆转移至第二反应器的量引入第二稀释剂; 和

[0211] 使再制浆混合器在等于或小于第一高压闪蒸罐的压力下运行。

[0212] 条款42. 条款32至41中任一项的方法, 其中聚合物固体的第一淤浆包含聚合物, 其具有以下GPC分子量分布: 10,000g/mol-约100,000g/mol的Mw值, 3,000g/mol-约30,000g/mol的Mn值, 约20,000-约200,000的Mz值, 和2.0-8.0的PDI, 以及约0.930g/cm³-约0.980g/cm³的密度。

[0213] 条款43. 条款32至42中任一项的方法, 其中第二反应器产生聚合物, 其具有以下GPC分子量分布: 100,000g/mol-约500,000g/mol的Mw值, 30,000g/mol-约300,000g/mol的Mn值, 约200,000-约4,000,000的Mz值, 和2.0-8.0的PDI, 以及约0.900g/cm³-约0.930g/cm³的密度。

[0214] 条款44. 条款43的方法, 其中第二淤浆反应器流出物包含聚合物产物, 其具有以下GPC分子量分布: 50,000g/mol-约1,000,000g/mol的Mw值, 3,000g/mol-约50,000g/mol的Mn值, 约400,000-约4,000,000的Mz值, 和8.0-80.0的PDI, 以及约0.930g/cm³-约0.965g/cm³的密度。

[0215] 条款45. 条款32至44中任一项的方法, 其中第二闪蒸罐具有密封室, 其经配置以维持聚合物固体淤浆的体积从而维持压力密封。

[0216] 条款46. 条款32至45中任一项的方法, 其中催化剂选自以下: 齐格勒-纳塔催化剂、茂金属或单中心催化剂、氧化铬催化剂、和它们的组合。

[0217] 条款47. 条款32至46中任一项的方法, 还包括: 将助催化剂引入第一环路反应器。

[0218] 条款48. 条款32至47中任一项的方法, 其中助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三丙基铝或三丁基铝。

[0219] 条款49. 条款32至48中任一项的方法, 还包括: 将一氧化碳引入第一环路反应器的流出物。

[0220] 条款50. 条款32至49中任一项的方法, 还包括: 将助催化剂引入第二环路反应器。

[0221] 条款51. 条款32至50中任一项的方法, 其中助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三丙基铝或三丁基铝。

[0222] 条款52. 条款32至51中任一项的方法, 还包括: 将氧气(O₂)、一氧化碳(CO)或二氧

化碳(CO₂)引入来自第二环路反应器的流出物。

[0223] 条款53.条款32至52中任一项的方法,还包括:将第一闪蒸蒸气从第一闪蒸罐的顶部部分转移至第一分离器,其中转移第一闪蒸蒸气包括在没有压缩的情况下冷凝至少一部分第一闪蒸蒸气。

[0224] 条款54.条款32至53中任一项的方法,还包括通过在没有压缩的情况下冷凝一部分第二闪蒸蒸气来转移第二闪蒸蒸气。

[0225] 条款55.条款32至54中任一项的方法,其中冷凝第一闪蒸蒸气形成冷凝的液体,并且其中将冷凝的液体回收回到第一环路反应器。

[0226] 条款56.条款33至56中任一项的方法,还包括在冷凝的液体回收回到第一环路反应器之前从冷凝的液体蓄压器鼓去除催化剂毒物(一种或多种)。

[0227] 条款57.条款56的方法,其中通过排空冷凝的蒸气蓄压器来进行去除催化剂毒物(一种或多种)。

[0228] 条款58.条款33至57中任一项的方法,其中冷凝第二闪蒸蒸气形成冷凝的液体,并且其中将冷凝的液体回收回到第二环路反应器。

[0229] 条款59.条款32至59中任一项的方法,还包括在冷凝的液体回收回到第二环路反应器之前从冷凝的液体蓄压器鼓去除催化剂毒物(一种或多种)。

[0230] 条款60.条款59的方法,其中通过排空冷凝的蒸气蓄压器来进行去除催化剂毒物(一种或多种)。

[0231] 条款61.条款33至60中任一项的方法,其中进行排空再制浆反应器,以控制再制浆反应器中的压力等于或小于第一闪蒸罐的压力。

[0232] 条款62.条款33至61中任一项的方法,其中:

[0233] 在约50psig-约250psig压力的压力下进行在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物。

[0234] 条款63.条款33至62中任一项的方法,其中:

[0235] 在约50psig-约250psig的压力下进行在第二闪蒸罐中分离第二聚合流出物。

[0236] 条款64.条款33至63中任一项的方法,其中第二闪蒸罐在约75psig-约200psig的压力下运行。

[0237] 条款65.条款33至64中任一项的方法,其中第三闪蒸罐在约0.05psig-约25psig的压力下运行。

[0238] 条款66.聚烯烃反应器系统,包含:

[0239] 经由管线与第一闪蒸罐连接的第一环路反应器,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持聚合物固体的淤浆的体积从而维持密封;

[0240] 与第一闪蒸罐连接的再制浆混合器;和

[0241] 与再制浆混合器连接的第二环路反应器。

[0242] 条款67.条款66的聚烯烃反应器系统,其中第二环路反应器还与第二闪蒸罐连接。

[0243] 条款68.条款66或67的聚烯烃反应器系统,还包含:

[0244] 闪蒸管线加热器、分离器、和与第一闪蒸罐连接的再制浆混合器。

[0245] 条款69.条款66至68中任一项的聚烯烃反应器系统,其中分离器是高压旋风分离器。

[0246] 条款70.聚烯烃反应器系统,包含:

- [0247] 经由管线与第一闪蒸罐连接的第一环路反应器,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持聚合物固体的淤浆的体积从而维持密封;
- [0248] 与第一闪蒸罐连接的再制浆混合器;
- [0249] 与再制浆混合器连接的第二环路反应器;
- [0250] 与第二环路反应器连接的第二闪蒸罐,其中第二闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持聚合物固体的淤浆的体积从而维持密封;和
- [0251] 与第二闪蒸罐连接的第三闪蒸罐。
- [0252] 条款71.条款70的聚烯烃反应器系统,其中第一环路反应器和第二环路反应器是串联的。
- [0253] 条款72.条款70或71的聚烯烃反应器系统,还包含:
- [0254] 与第一闪蒸罐和与再制浆混合器连接的分离器。
- [0255] 条款73.制备聚合物的方法,包括:
- [0256] 将单体、第一稀释剂和催化剂引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生包含具有分子量的聚合物的聚合物固体的第一淤浆;
- [0257] 将来自环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至第一闪蒸罐,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持密封;
- [0258] 在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物,以蒸发约50%-约100%的第一稀释剂并提供包含第一稀释剂、未反应单体和氢气的闪蒸蒸气,以提供第一浓缩聚合物淤浆;
- [0259] 将第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐转移至再制浆混合器;
- [0260] 将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆,以在再制浆混合器中形成第二浓缩聚合物淤浆;和
- [0261] 将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器通过泵排放至第二环路反应器中;和
- [0262] 将氢气引入第二环路反应器。
- [0263] 条款74.制备聚合物的方法,包括:
- [0264] 将单体、第一稀释剂、催化剂和任选的氢气引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生包含具有分子量的第一聚合物的聚合物固体的第一淤浆;
- [0265] 将来自环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至第一闪蒸罐,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持聚合物淤固体的第一淤浆的体积从而维持密封;
- [0266] 在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物,以蒸发约50%-约100%的第一稀释剂并提供包含第一稀释剂和未反应单体的闪蒸蒸气,并提供第一浓缩聚合物淤浆,其中氢气以低于聚合物固体的第一淤浆中存在的第一氢气浓度的第二氢气浓度存在于第一浓缩聚合物淤浆;
- [0267] 将第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐转移至再制浆混合器;
- [0268] 将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆以在再制浆混合器中形成第二浓缩聚合物淤浆;
- [0269] 将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器通过泵排放至第二环路反应器中;和
- [0270] 将第二单体引入第三稀释剂,和任选的氢气引入第二环路反应器,以在聚合条件

下产生聚合物固体的第二淤浆。

[0271] 条款75.条款74的方法,还包括将共聚单体引入第一反应器。

[0272] 条款76.条款74或75的方法,还包括将共聚单体引入第二反应器。

[0273] 条款77.制备聚合物的方法,包括:

[0274] 将第一单体、第一稀释剂、催化剂、任选的共聚单体和任选的氢气引入第一环路反应器,以在聚合条件下产生包含第一聚合物的聚合物固体的第一淤浆;

[0275] 将来自第一环路反应器的聚合物固体的第一淤浆作为第一聚合流出物排放至第一闪蒸罐,其中第一闪蒸罐具有密封室,其经配置来维持第一浓缩聚合物淤浆的体积从而维持密封;

[0276] 在第一闪蒸罐中分离第一聚合流出物,以提供包含第一稀释剂、未反应的第一单体和氢气的第一闪蒸蒸气,以在第一闪蒸罐密封室中提供第一浓缩聚合物淤浆;

[0277] 将第一浓缩聚合物淤浆从第一闪蒸罐密封室转移至再制浆混合器;

[0278] 将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆以形成第二浓缩聚合物淤浆;

[0279] 将第二浓缩聚合物淤浆从再制浆混合器通过泵转移至第二环路反应器;

[0280] 将第二单体和氢气引入第二环路反应器中第三稀释剂,以产生包含第二聚合物的聚合物固体的第二淤浆;和

[0281] 从第二环路反应器将聚合物固体的第二淤浆作为第二聚合流出物排放至第二闪蒸罐。

[0282] 条款78.条款77任一项的方法,还包括:

[0283] 在第二闪蒸罐中分离第二聚合流出物,以提供包含第三稀释剂、未反应的第二单体和氢气的第二闪蒸蒸气,以在第二闪蒸罐的密封室中提供第三浓缩聚合物淤浆;和

[0284] 将第三浓缩聚合物淤浆从密封室转移至第三闪蒸罐。

[0285] 条款79.条款77或78的方法,其中在第一环路反应器中形成高分子量聚合物和在第二环路反应器中形成低分子量聚合物。

[0286] 条款80.条款77至79中任一项的方法,其中聚合物固体的第二淤浆包含第一聚合物和第二聚合物的双峰聚合物组合物。

[0287] 条款81.条款77至80中任一项的方法,其中:

[0288] 第一聚合物具有以下GPC分子量分布:100,000g/mol-约500,000g/mol的Mw值,30,000g/mol-约300,000g/mol的Mn值,约200,000-约4,000,000的Mz值,和2.0-8.0的PDI,以及约0.900g/cm³-约0.930g/cm³的密度;和

[0289] 第二聚合物具有以下GPC分子量分布:10,000g/mol-约100,000g/mol的Mw值,3,000g/mol-约30,000g/mol的Mn值,约20,000-约200,000的Mz值,和2.0-8.0的PDI,以及约0.930g/cm³-约0.980g/cm³的密度。

[0290] 条款82.条款77至81中任一项的方法,其中第二聚合流出物包含聚合物产物,其具有以下GPC分子量分布:50,000g/mol-约1,000,000g/mol的Mw值,3,000g/mol-约50,000g/mol的Mn值,约400,000-约4,000,000的Mz值,和8.0-80.0的PDI,以及约0.930g/cm³-约0.965g/cm³的密度。

[0291] 条款83.条款77至82中任一项的方法,其中将第二稀释剂引入第一浓缩聚合物淤浆包括:

[0292] 以足以将第二浓缩聚合物淤浆经由一个或多个泵转移至第二反应器的量引入第二稀释剂;和

[0293] 使再制浆混合器在等于或小于第一高压闪蒸罐的压力下运行。

[0294] 条款84. 条款77至83中任一项的方法,还包括:将一氧化碳引入第一聚合反应器流出物。

[0295] 条款85. 条款77至84中任一项的方法,还包括:将氧气(O₂)、一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO₂)引入第二聚合反应器流出物。

[0296] 总的来说,本公开内容提供了方法和装置,其可在串联的第二反应器中提供降低或消除的氢气含量,从而与常规的反应器后共混物和串联反应器/方法相比,以高生产量和降低的成本提供双峰聚合物。

[0297] 除非另外规定,否则措辞“基本上由...组成”和“基本上由...组成的”不排除其它步骤、要素或材料的存在,不论是否在本说明书中具体提到,只要这样的步骤、要素或材料不影响本公开内容的基础和新颖特性,另外,它们不排除与所使用要素和材料通常有关的杂质和变化。

[0298] 出于简洁的目的,本文仅明确地公开了某些范围。然而,可以将任何下限的范围与任何上限结合从而记载未明确记载的范围,以及可以将任何下限的范围与任何其它下限结合从而记载未明确记载的范围,以相同的方式,可以将任何上限的范围与任何其它上限结合从而记载未明确记载的范围。另外,即使未明确记载,在范围内包括在其端点之间的各自点或个别值。因此,各自点或个别值可以充当它们自己的下限或上限,与任何其它点或个别值或任何其它下限或上限结合,从而记载未明确记载的范围。

[0299] 本文所述的所有文件通过引用并入本文,包括任何优先权文件和/或测试程序,只要它们不与本文相矛盾。如从前面一般性的描述和具体实施方案显而易见的,虽然已经阐述和描述了本公开内容的形式,但是在不背离本公开内容的精神和范围的情况下可进行各种改变。因此,不意在由此限制本公开内容。同样地,就美国法律的目的而言,术语“包含”被认为与术语“包括”同义。同样地,无论何时,组成、要素或要素的组前面带有连接词“包含”,应该理解我们也考虑了在所述组成、一种或多种要素的记载前面带有连接词“基本上由...组成”、“由...组成”、“选自由...组成的组”或“是”的相同的组成或要素的组,反之亦然。

[0300] 虽然关于许多实施方案和实施例已经描述了本公开内容,但是受益于本公开内容的本领域技术人员将领会可设计没有背离本公开内容的范围和精神的其它实施方案。

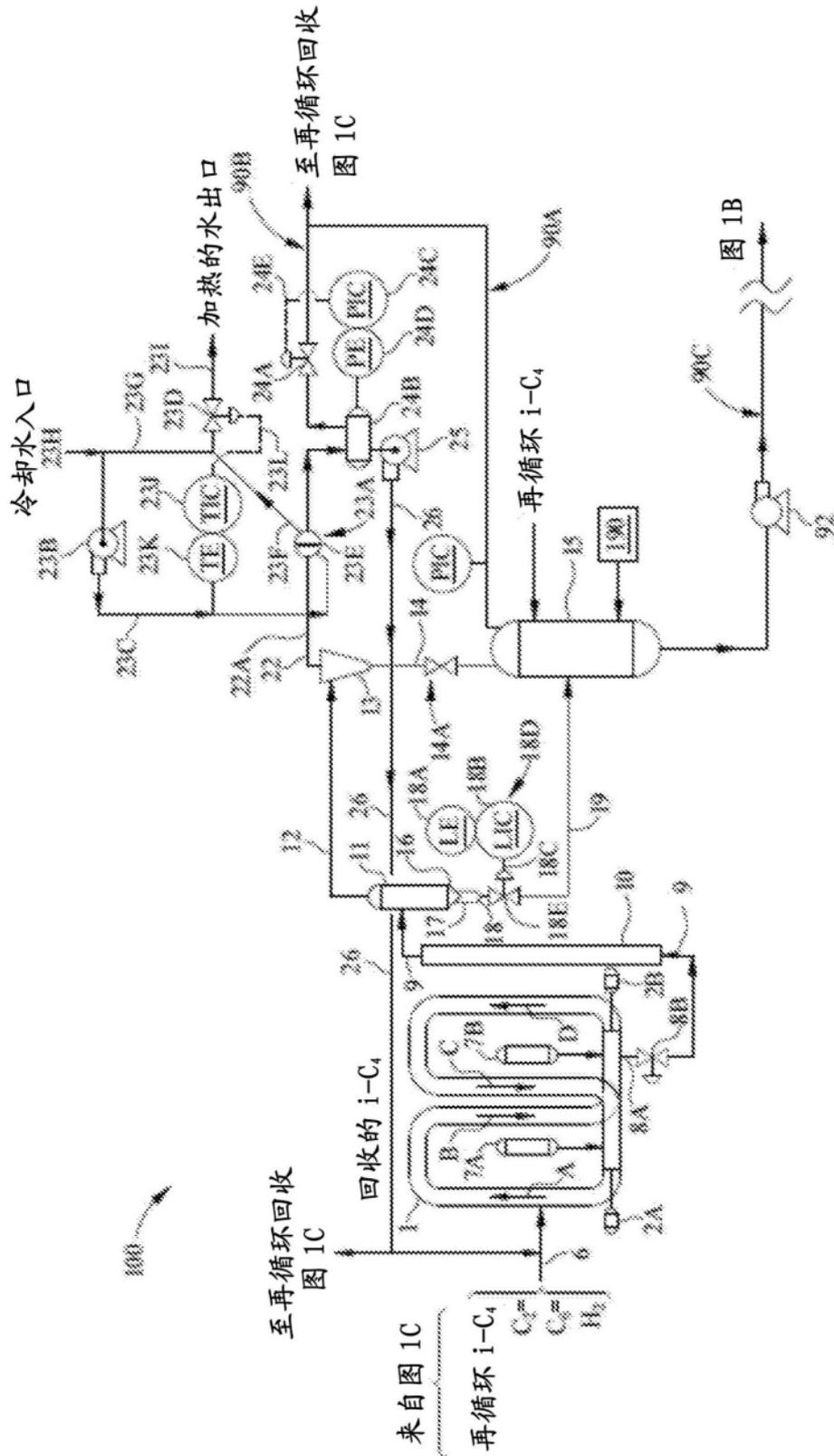


图1A

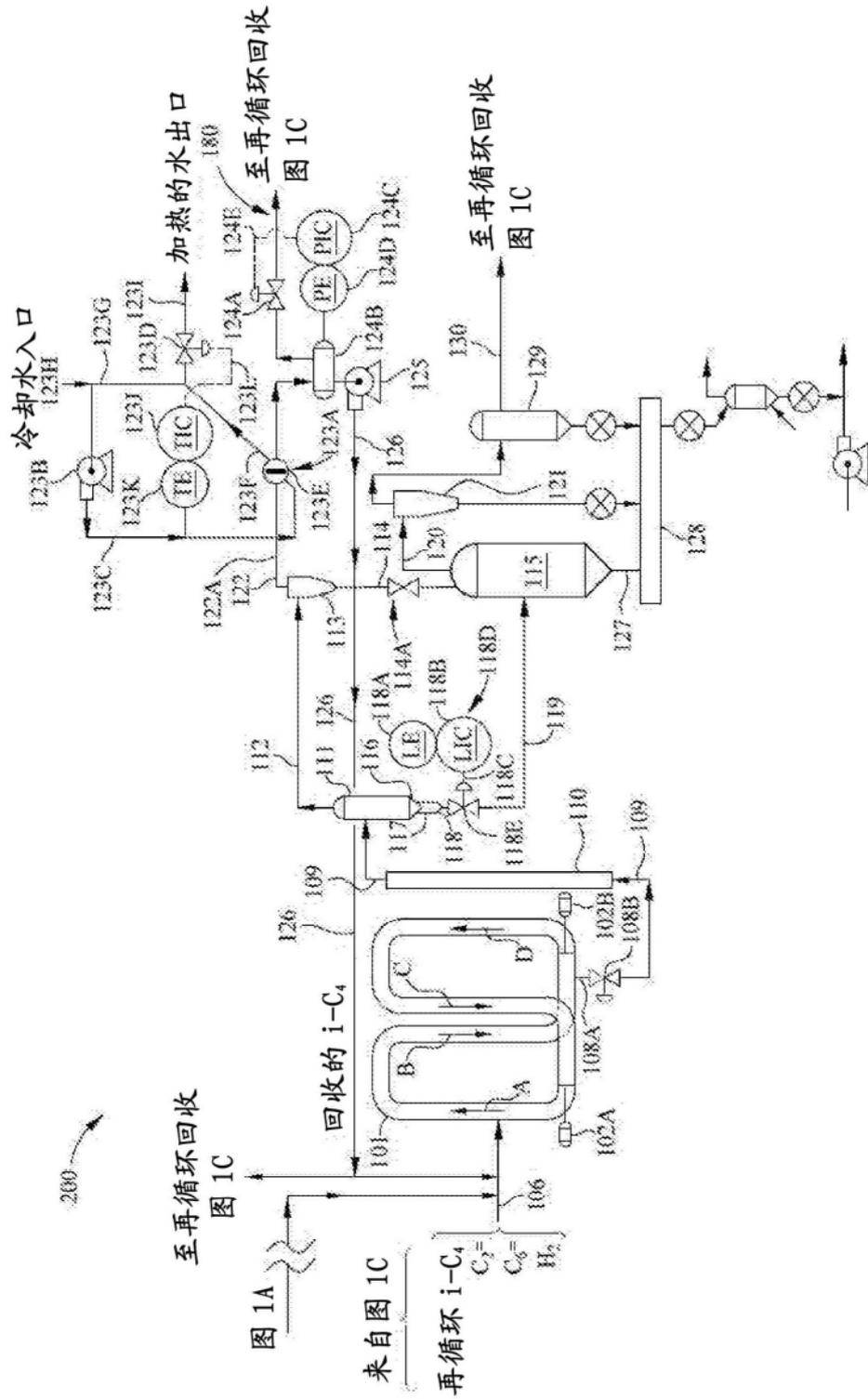


图1B

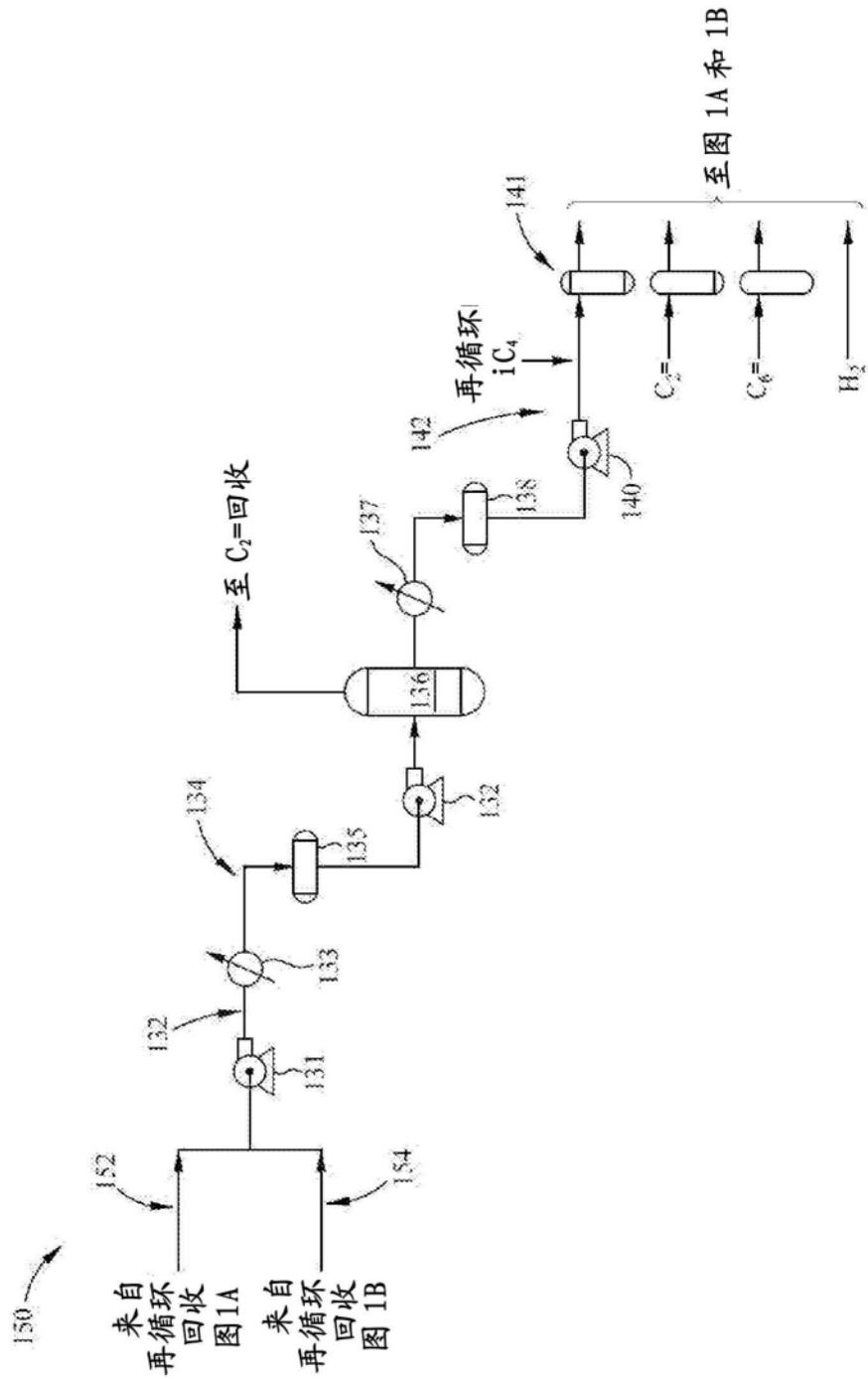


图1C

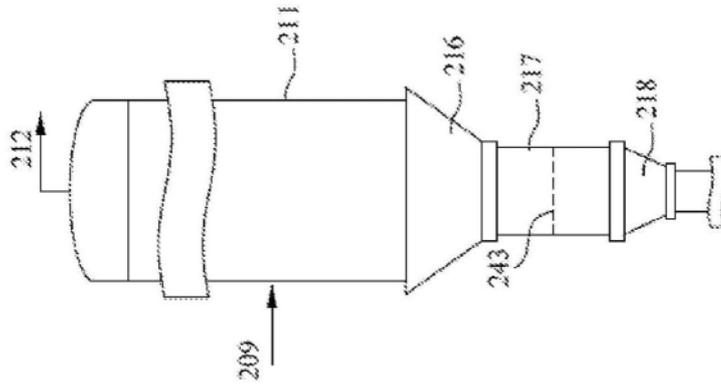


图2

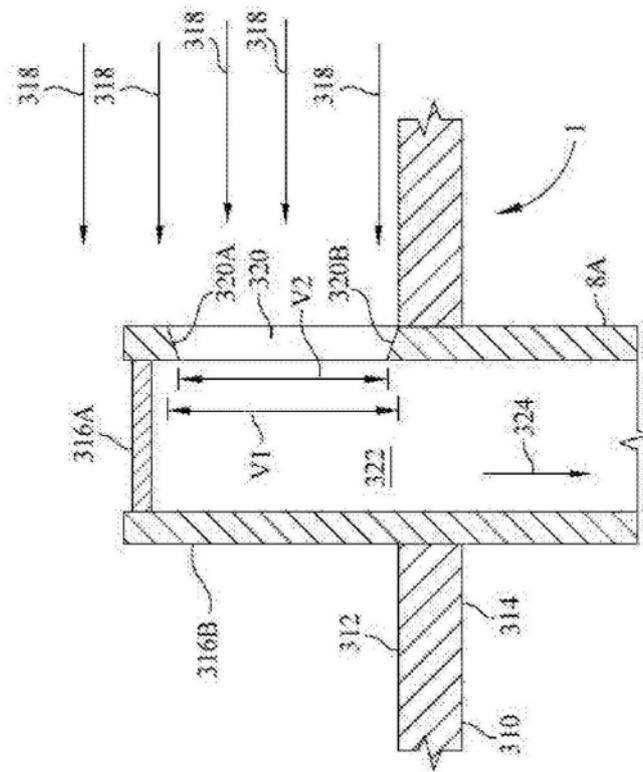


图3

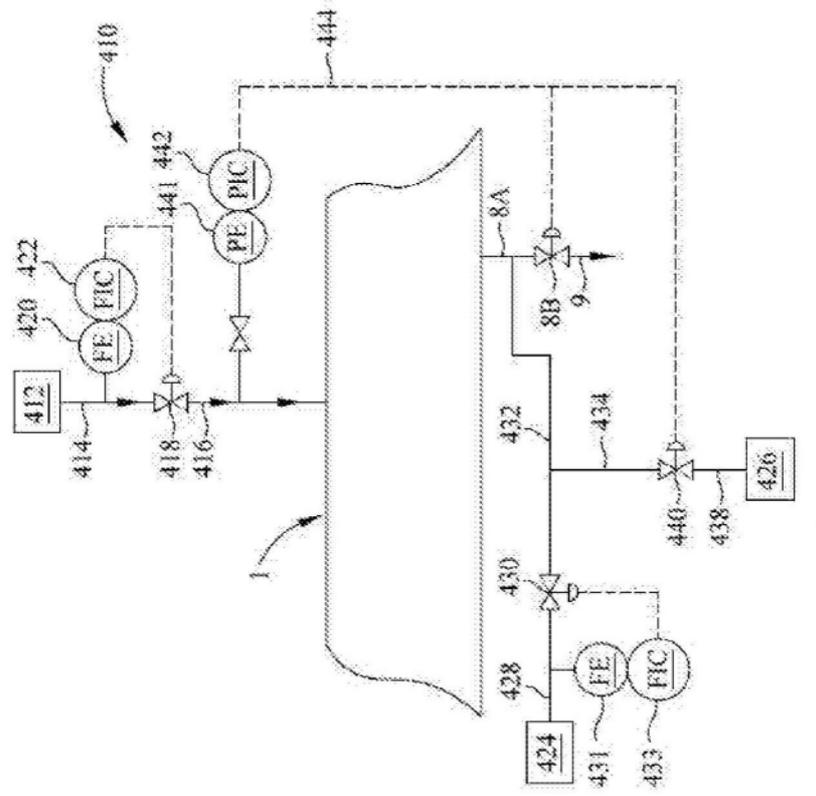


图4